

明 細 書

発明の名称：

組成物の供給方法、組成物及びドライエッチング方法

技術分野

[0001] 本開示は、トリメチルアミン及びジメチルエチルアミンを含む組成物の供給方法、トリメチルアミン及びジメチルエチルアミンを含む組成物、並びにドライエッチング方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体分野では微細加工プロセスを一定にするため、原料ガスを一定組成で供給することが求められる。そのため、一般的に半導体用途の原料ガスは、不純物成分を可能な限り排除した超高純度品が必要である。

[0003] トリメチルアミン等のアミン類はシリコン酸化膜の高速・高選択エッチング用ガスとして検討されているが、アミン類を超高純度化するためには大型の設備が必要で、かつ膨大な時間を要するため、コストメリットに合わないことが多い。特にトリメチルアミンはジメチルアミンやモノメチルアミンと複雑な共沸組成を形成し分離困難であることが知られており、トリメチルアミンのみを純品として得ることが難しい（例えば、特許文献1）。

[0004] トリメチルアミンを使用する場合、供給時の圧力や使用量（ページ量）に応じて、不純物であるジメチルアミン及びモノメチルアミン濃度が変化するので、一定の組成でトリメチルアミンを供給し続けることは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-63159号公報

特許文献2：特開平3-241832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 組成共沸を利用した供給方法としては、フッ化水素とエタノールを混合して

供給する方法が報告されている（例えば、特許文献2）。しかしながら、アミン類における供給方法では、組成共沸を利用する方法はこれまで知られていなかった。

[0007] 本開示は、上記課題に鑑み、微量な不純物としてモノメチルアミンやジメチルアミンを含むトリメチルアミンを一定の組成で安定して供給する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、トリメチルアミンにジメチルエチルアミンを少量添加することで、トリメチルアミンに微量に含まれるモノメチルアミン、ジメチルアミン等の他のメチルアミンと安定な共沸組成を形成し、使用量によらず安定したガス組成で供給可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 具体的には、本開示の組成物の供給方法は、気相中にトリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む組成物を封入した保存容器を10℃以上の一定温度に保温して、上記組成物のガスを所定の装置に供給することを特徴とする。

本開示の組成物の供給方法によれば、トリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む組成物を、使用量によらず安定したガス組成で供給することができる。

[0010] 本開示の組成物は、上述の組成物の供給方法に使用するものであって、気相中にトリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含むことを特徴とする。

本開示の組成物は、ジメチルエチルアミンを含むので、トリメチルアミンが不純物としてジメチルアミン及び／又はモノメチルアミンを含む場合であっても、安定したガス組成でトリメチルアミンを供給することができる。また、ジメチルエチルアミンはトリメチルアミンと類似した構造であるため、エッチング用ガスとして用いた場合に、ジメチルエチルアミンを含有することによる影響が小さいという利点がある。

[0011] 本開示のドライエッチング方法は、上述の組成物の供給方法を用いて供給された気体の組成物及び気体のフッ化水素を、プラズマ状態を伴わずにシリコン酸化物に反応させることを特徴とする。

本開示のドライエッチング方法は、上述の組成物の供給方法を用いてトリメチルアミンを含む安定した組成からなる組成物のガスをシリコン酸化物に反応させるので、エッチング処理を安定して行うことができる。

発明の効果

[0012] 本開示の組成物の供給方法によれば、トリメチルアミンにジメチルエチルアミンを少量添加することで、トリメチルアミンを一定条件の温度で供給した場合に、不純物として含まれるジメチルアミンやモノメチルアミンの含有量がトリメチルアミンの使用量によらずほとんど変動しないため、安定したガス組成でトリメチルアミンを供給することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0014] 本開示の組成物の供給方法は、気相中にトリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む組成物を封入した保存容器を10℃以上の一定温度に保温して、上記組成物のガスを所定の装置に供給することを特徴とする。

トリメチルアミン等を含む組成物は、保存容器内ではその重量のうちほとんどが液相であり、一部が気相となっている。本開示の組成物の供給方法では、保存容器内の気相、すなわち組成物のガスを所定の装置に供給する。

[0015] 本開示において保存容器に封入する組成物は、気相中にトリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む組成物であれば、この組成物とする方法は特に限定されないが、トリメチルアミンにジメチルエチルアミンを添加したものが好ましい。トリメチルアミン及びジメチルエチルアミンは、それぞれ合成して得られ

たものであってもよいし、購入したものであってもよく、入手方法は特に限定されない。本開示で使用するトリメチルアミンは、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも１種を不純物として含むものを使用することができる。

[0016] 添加するジメチルエチルアミンの量は、組成物の全量を１００重量％として、１～５００重量ｐｐｍが好ましい。より好ましくは１～１００重量ｐｐｍである。トリメチルアミンにジメチルエチルアミンを添加する方法としては、例えば、圧力比混合法、重量法、半重量法、流通式混合法等の当業者に公知の方法が用いられる。

トリメチルアミン及びジメチルエチルアミンを保存容器内に添加した後は、更に混合することが好ましい。上記混合は、例えば、振とう混和、転倒混和等で行うことができる。

[0017] 本開示において、上記組成物の気相中にはトリメチルアミン及びジメチルエチルアミンが含まれ、更にジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも１種を含む。すなわち、上記組成物の気相中にはトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン及びジメチルアミンが含まれるか、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン及びモノメチルアミンが含まれるか、又はトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルアミン及びモノメチルアミンが含まれる。

[0018] 上記組成物の気相中において、トリメチルアミンは９５体積％以上含まれることが好ましく、９８体積％以上含まれることがより好ましく、９９体積％以上含まれることが更に好ましい。

ジメチルエチルアミンは、上記組成物の気相中に１～１００体積ｐｐｍ含まれることが好ましく、１～５０体積ｐｐｍ含まれることがより好ましい。

ジメチルアミンは、上記組成物の気相中に０～１０００体積ｐｐｍ含まれることが好ましく、０～４００体積ｐｐｍ含まれることがより好ましい。

モノメチルアミンは、上記組成物の気相中に０～１００体積ｐｐｍ含まれることが好ましく、０～５０体積ｐｐｍ含まれることがより好ましい。

[0019] 本開示の好ましい態様として、上記組成物の気相中にトリメチルアミンを95体積%以上、ジメチルエチルアミンを1～100体積ppm、ジメチルアミンを0～1000体積ppm及びモノメチルアミンを0～100体積ppm含む。

本開示のより好ましい態様として、上記組成物の気相中にトリメチルアミンを95体積%以上、ジメチルエチルアミンを1～50体積ppm、ジメチルアミンを0～400体積ppm及びモノメチルアミンを0～50体積ppm含む。

[0020] 上記組成物の気相中には、モノメチルアミン、ジメチルアミン以外の他の不純物が含まれていてもよく、他の不純物としては、水分、不活性ガス、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、メタノールが挙げられる。水分は、上記組成物の気相中に1～1000体積ppm含まれていてもよい。不活性ガスの含有量は、上記組成物の気相中に5体積%以下が好ましい。より好ましくは1体積%以下である。

[0021] 本開示の組成物の供給方法において、上記組成物を封入した保存容器は10℃以上の一定温度に保温する。10℃未満であると、保存容器内の気相中のガス組成が安定せず、組成物のガスを供給する前と、ガスを一定量供給した後とで、モノメチルアミン、ジメチルアミン、ジメチルエチルアミンの濃度が大きく変動する。保存容器を保存する温度は、10～50℃が好ましく、15～40℃がより好ましい。

[0022] 上記組成物を封入する保存容器は特に限定されず、液体のトリメチルアミン等を保存可能な容器であればよい。このような保存容器としては、例えばステンレス鋼（SUS）製、マンガン鋼製、ニッケル鋼製、クロムモリブデン鋼製の容器等が用いられる。

保存容器を保温する方法としては特に限定されず、当業者に公知の方法等を用い得る。

[0023] 本開示において、上記組成物を封入した保存容器を10℃以上の一定温度に保温して、その後組成物のガスを所定の装置に供給する。

組成物のガスを供給する速度は特に限定されず、 $1 \sim 5000 \text{ ml/min}$ が好ましく、 $5 \sim 1000 \text{ ml/min}$ がより好ましい。

組成物のガスを所定の装置に供給する方法としては、例えば、上記組成物を封入した保存容器と所定の装置とを連結する供給部を設けて、保存容器から所定の装置に組成物のガスを直接導入する方法が用いられる。

上記所定の装置としては特に限定されず、例えばシリコン酸化膜をエッチングするエッチング装置等が挙げられる。

[0024] 本開示において、上記組成物のガスを組成物の全量を基準として90重量%供給した後の、気相中のトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの各含有量の増減は、供給開始前と比較して10%以内であることが好ましい。つまり、本開示の組成物の供給方法を用いると、供給開始前の気相中のトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの各含有量と、組成物の全量を基準として90重量%供給した後の気相中のトリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの各含有量との差を、10%以内とすることができる。

[0025] 本開示はまた、上述の組成物の供給方法に使用するための、気相中にトリメチルアミンと、ジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む組成物に関する。

[0026] 本開示はまた、上述の組成物の供給方法を用いて供給された気体の組成物及び気体のフッ化水素を、プラズマ状態を伴わずにシリコン酸化物に反応させることを特徴とするドライエッチング方法に関する。上述の組成物の供給方法を用いて供給された気体の組成物とは、上記組成物のガスであり、主にトリメチルアミンを含み、更にジメチルエチルアミンと、ジメチルアミン及びモノメチルアミンの少なくとも1種とを含む。

本開示のエッチング方法では、気体のトリメチルアミンと気体のフッ化水素とを、プラズマ状態を伴わずにシリコン酸化物に反応させるので、ガスプラズマを発生させることなく、シリコン酸化物のドライエッチングを行う。

[0027] 本開示のドライエッチング方法は、気体のフッ化水素及びトリメチルアミンを含む組成物のガスをエッチング装置に供給し、シリコン酸化物に接触させることで、シリコン酸化物をドライエッチングする第1の実施形態と、トリメチルアミンを含む組成物のガスと、気体のフッ化水素とを分けてエッチング装置に供給して、シリコン酸化物をドライエッチングする第2の実施形態とに分けることができる。いずれの実施形態であっても、最終的に生成する反応化合物はヘキサフルオロケイ酸のトリメチルアミン塩であり、上記化合物は、生成すると同時に昇華して気体になるか、熱分解して気体になる。

[0028] 第1の実施形態では、気体のフッ化水素及びトリメチルアミンを含む組成物のガスは、その一部又は全部がトリメチルアミンを含む組成物のフッ化水素塩となってもよい。

気体のフッ化水素及びトリメチルアミンを含む組成物のガスをシリコン酸化物に接触させる際の温度は、200℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、120℃以下であることが特に好ましい。

また、接触温度は20℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることが特に好ましい。

[0029] フッ化水素とトリメチルアミンを含む組成物のガスの混合比は、トリメチルアミンを含む組成物の合計モル数をフッ化水素のモル数で除した値で、0.001以上100以下が好ましく、0.01以上10以下がより好ましく、0.1以上5以下が特に好ましい。

[0030] 本開示のドライエッチング方法は、シリコン酸化物膜を有する半導体基板のエッチングに適用することができ、例えば、シリコン酸化物膜とシリコン窒化物膜の両方が露出した被処理基板に対し、シリコン酸化物膜のみを選択的にエッチングすることができる。

実施例

[0031] 以下、本開示の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0032] [実施例1]

純度 99.9 体積%以上のトリメチルアミン (TMA) を SUS 製容器に 1 kg 充填し、15 mg のジメチルエチルアミン (DMEA) を添加した。容器を室温に保った状態で、十分に混合した後に容器からガスを排出して気相の組成分析を行ったところ、DMEA 濃度 12 体積 ppm、ジメチルアミン (DMA) 濃度 387 体積 ppm、水分濃度 410 体積 ppm を含んでいた。モノメチルアミン (MMA) 濃度は 1 体積 ppm 未満であった。気相の組成分析は、ガスクロマトグラフ分析装置 (GC-2014、株式会社島津製作所製、検出器: FID) で行った。容器を 15℃ まで冷却し、流量 1000 ml/min でパージを行った。容器中の TMA の残量が 0.1 kg となったことを確認し (TMA を 90 重量% 使用)、改めて気相の組成分析を行った。このときの気相の組成分析は、15℃ に冷却した容器からパージしたガスについて、室温で行った。その結果、TMA 濃度は 99.9 体積% 以上、DMA 濃度は 380 体積 ppm、MMA 濃度は 1 体積 ppm 未満、DMEA 濃度は 13 体積 ppm であった。結果を表 1 に示す。

[0033] [実施例 2]

実施例 1 と異なる純度 99.9 体積%以上のトリメチルアミン (TMA) を SUS 製容器に 1 kg 充填し、15 mg のジメチルエチルアミン (DMEA) を添加し、十分に混合した後に容器からガスを排出して気相の組成分析を行った。その結果、気相の DMA 濃度が 12 体積 ppm、MMA 濃度が 1 体積 ppm 未満、DMEA 濃度が 11 体積 ppm、水分濃度が 10 体積 ppm の組成となっていた。この後、実施例 1 と同様の条件でパージを行い、その後組成分析を行った。結果を表 1 に示す。

[0034] [実施例 3]

実施例 1 及び 2 と異なる純度 99.9 体積%以上のトリメチルアミン (TMA) を SUS 製容器に 1 kg 充填し、15 mg のジメチルエチルアミン (DMEA) を添加し、十分に混合した後に容器からガスを排出して気相の組成分析を行った。その結果、気相の DMA 濃度が 13 体積 ppm、MMA 濃度が 45 体積 ppm、DMEA 濃度が 5 体積 ppm、水分濃度が 1 体積 ppm

の組成となっていた。その後、容器温度を40℃とした以外は実施例1と同様の条件でパージを行い、その後組成分析を行った。結果を表1に示す。

[0035] [比較例1]

DMEAを添加しなかった以外は、実施例1と同じトリメチルアミン（TMA）を用い、実施例1と同様の条件でパージを行い、その後組成分析を行った。結果を表1に示す。

[0036] [比較例2]

DMEAを添加しなかった以外は、実施例3と同じトリメチルアミン（TMA）を用い、実施例1と同様の条件でパージを行い、その後組成分析を行った。結果を表1に示す。

[0037] [比較例3]

実施例1と同じトリメチルアミン（TMA）を用い、実施例1と同様にジメチルエチルアミン（DMEA）15mgを添加し、その組成を分析したところ、表1に示す値となった。この後、容器温度を5℃に冷却し、実施例1と同様の条件でパージを行い、その後組成分析を行った。結果を表1に示す。

[0038]

[表1]

	パージ温度	使用前ガス組成 (体積%, 体積ppm)				90重量%使用後ガス組成 (体積%, 体積ppm)				[[90重量%使用後ガス組成-使用前ガス組成/使用前ガス組成]] 相対変化量Δ			
		TMA	DMA	MMA	DMEA	TMA	DMA	MMA	DMEA	TMA	DMA	MMA	DMEA
実施例1	15°C	>99.9%	387ppm	<1ppm	12ppm	>99.9%	380ppm	<1ppm	13ppm	-	-1.80%	0.00%	8.30%
実施例2	15°C	>99.9%	12ppm	<1ppm	11ppm	>99.9%	11ppm	<1ppm	12ppm	-	-8.30%	0.00%	9.10%
実施例3	40°C	>99.9%	13ppm	45ppm	5ppm	>99.9%	13ppm	43ppm	5ppm	-	0.00%	-4.40%	0.00%
比較例1	15°C	>99.9%	395ppm	<1ppm	-	>99.9%	100ppm	<1ppm	-	-	-74.70%	0.00%	-
比較例2	40°C	>99.9%	11ppm	48ppm	-	>99.9%	2ppm	10ppm	-	-	-81.80%	-79.20%	-
比較例3	5°C	>99.9%	352ppm	<1ppm	15ppm	>99.9%	124ppm	<1ppm	32ppm	-	-64.80%	0.00%	113.30%

[0039] DME Aを添加してパージ温度を15℃とした実施例1、2及びパージ温度を40℃とした実施例3は、ガス組成物を90重量%パージした後も、パージ前のガス組成と比較してTMA、DMA、MMA及びDME Aのいずれも、相対変化量 Δ [(90重量%使用後ガス組成－使用前ガス組成) / 使用前ガス組成] として0～数%の増減であった。一方、DME Aを添加しなかった比較例1、2について、比較例1ではDMAの濃度が相対変化量 Δ として約75%減少し、比較例2ではDMAが相対変化量 Δ として約82%減少し、MMAが相対変化量 Δ として約79%減少した。さらに、DME Aを添加したがパージ温度を5℃とした比較例3は、DMAの濃度が相対変化量 Δ として約65%減少し、DME Aの濃度が相対変化量 Δ として約113%増加した。