

明 細 書

発明の名称： 基板処理用ガス、保管容器および基板処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、基板処理用ガス、保管容器および基板処理方法に関する。

背景技術

[0002] これまで IF_7 ガス（七フッ化ヨウ素）の製造技術において様々な検討がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、フッ素ガスを循環供給するとともに、他方の原料である五フッ化ヨウ素をガス化させ、両者をガスの状態で混合し反応させる（特許文献1の請求項1、段落0001等）。そして、得られたガスは、未反応の五フッ化ヨウ素ガス、製品の七フッ化ヨウ素ガス、及び未反応のフッ素ガスであり、それぞれのガスが異なる温度で液化することを利用して以下のように分離・回収する。具体的には、五フッ化ヨウ素は IF_5 コールドトラップ40で冷却捕集され、七フッ化ヨウ素は IF_7 コールドトラップ44で冷却捕集され、 IF_7 コールドトラップ44に溜まった七フッ化ヨウ素は、冷却から加熱に切り替えることでガス化させ、 IF_7 回収ボンベ66へ移送（回収）する、と記載されている（特許文献1の段落0020）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-265057号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1に記載の IF_7 ガスにおいて、エッチング速度の速さとバラツキの点で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者はさらに検討したところ、 IF_7 単独のガスを基板処理用ガスとし

て使用した場合、エッチング速度の最大値が良好となるものの、エッチング速度のバラツキが大きくなることがあることを見出した。基板処理用ガスにおいて、エッチング速度が変動すると、エッチレートやエッチング深さなどのエッチング条件に影響し、製品間の品質にバラツキが生じ得ることが懸念される。

このような知見に基づきさらに鋭意研究したところ、 IF_7 に IF_5 を添加した混合ガスを使用することにより、エッチング速度のバラツキを抑制できることが判明した。詳細なメカニズムは定かでないが、 IF_5 により、 IF_7 単独ガス中で生じていた IF_7 の分解を抑制できるため、エッチング速度のバラツキを抑制できると考えられる。

一方で、 IF_7 に対する IF_5 の添加量の上限を適切に選択することにより、エッチング速度が所定値以下に低下してしまうことを抑制できることが判明した。

このように、 IF_7 に対する IF_5 の添加量の範囲を適切に制御することにより、基板処理用ガスにおけるエッチング速度の速さを高めつつもの、エッチング速度のバラツキを抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明によれば、

IF_5 と IF_7 とを含有し、前記 IF_5 の含有量が、前記 IF_5 と前記 IF_7 との合計に対して、体積基準で1ppm以上2%以下である、基板処理用ガスが提供される。

[0007] また本発明によれば、上記基板処理用ガスを内部に充填してなる、保管容器が提供される。

[0008] また本発明によれば、上記基板処理用ガスを用いて、シリコンをプラズマレスでドライエッチングする基板処理方法が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、エッチング速度の速さとバラツキ抑制に優れた基板処理用ガス、それを保管する保管容器および基板処理方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 本実施形態の基板処理用ガスの概要を説明する。

本実施形態の基板処理用ガスは、 IF_5 と IF_7 とを含有するものである。
当該基板処理用ガス中における IF_5 の含有量は、 IF_5 と IF_7 との合計に対して、体積基準で1 ppm以上2%以下とすることができる。

[0011] 本発明者の知見によれば、基板処理用ガスとして IF_7 単独のガスを使用した場合、エッチング速度にバラツキが発生することが見出された。 IF_7 の分解がエッチング速度のバラツキの原因と考えて検討を進めた結果、 IF_7 中に微量の IF_5 を添加することにより、基板処理用ガスのエッチング速度のバラツキを抑制できることが判明した。詳細なメカニズムは定かでないが、微量の IF_5 により、保管中の IF_7 の分解($\text{IF}_7 \rightarrow \text{IF}_5 + \text{F}_2$)を抑制できると考えられる。

[0012] 一方で、 IF_7 中に大量の IF_5 を添加した混合ガスを使用した場合、エッチング速度が過度に低下してしまうことが見出された。詳細なメカニズムは定かでないが、過剰量の IF_5 が、 IF_7 よりも沸点が低いために先に凝縮して、処理面の表面に IF_5 層（エッチングストップ層として機能）を形成して、 IF_7 と処理面との反応を抑制すると考えられる。過剰量の IF_5 が IF_7 のエッチング能を妨げることが原因と考えて検討を進めた結果、 IF_7 における IF_5 の添加量の上限を適切に選択することで、基板処理用ガスのエッチング速度の速さの低下を抑制できることが判明した。

[0013] このように、 IF_7 および IF_5 の両成分を含有する基板処理用ガスにおいて、 IF_7 に対する IF_5 の添加を上記上限値以下とすることにより、 IF_7 によるエッチング速度の速さを高めつつもの、 IF_7 に対する IF_5 の添加を上記下限値以上とすることにより、 IF_7 によるエッチング速度のバラツキを抑制できる。

[0014] 本実施形態の基板処理用ガスは、半導体分野などの様々な分野で、クリーニングガスとして用いることができる。この基板処理用ガスは、例えば、クリーニングガスとして、MEMS (Micro Electro Mech

anical Systems) デバイス、液晶用 TFT (Thin Film Transistor) パネルおよび太陽電池などの半導体製造プロセスにおける、基板のエッチング、CVD (Chemical Vapor Deposition) などの薄膜形成、半導体製造装置の内部洗浄に使用され得る。この中でも、基板処理用ガスは、半導体分野における微細化に対応したエッチングガスとして好適に用いることができる。

- [0015] 以下、本実施形態の基板処理用ガスの成分について詳述する。
- [0016] 本実施形態の基板処理用ガスは、 IF_5 と IF_7 とを含有するものである。
- [0017] 上記基板処理用ガス中における IF_5 の含有量の上限値は、 IF_5 と IF_7 との和(100体積%)に対して、体積基準で2%(体積%)以下であり、好ましくは1.5%以下であり、より好ましくは1%以下である。これにより、 IF_7 におけるエッチング速度の速さの低下を抑制できる。例えば、上記基板処理用ガスを用いてシリコン(ポリシリコン膜付きシリコン基板)のドライエッチングを10回行った場合に、エッチング速度の平均値が100nm/分以上であることが好ましく、150nm/分以上であることがより好ましく、200nm/分であることが特に好ましい。
- [0018] 上記基板処理用ガス中における IF_5 の含有量の下限値は、 IF_5 と IF_7 との和(100体積%)に対して、体積基準で、例えば、1ppm以上であり、好ましくは5ppm以上であり、より好ましくは10ppm以上である。これにより、 IF_7 におけるエッチング速度のバラツキを抑制できる。例えば、上記基板処理用ガスを用いてシリコン(ポリシリコン膜付きシリコン基板)のドライエッチングを10回行った場合に、エッチング速度の標準偏差が10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。
- [0019] IF_7 の含有量の下限値は、上記基板処理用ガス全体(100体積%)に対して、体積基準で、例えば、50%以上(体積%)以上であり、好ましくは80%以上であり、より好ましくは90%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。これにより、 IF_7 におけるエッチング速度の速さを高められる。一方で、 IF_7 の含有量の上限値は、上記基板処理用ガス全体(100

体積％) に対して、体積基準で、例えば、99.99%以下でもよく、99.9%以下でもよく、99%以下でもよく、98%以下でもよい。これにより、 IF_7 におけるエッチング速度のバラツキを抑制できる。

[0020] 上記基板処理用ガスは、 IF_7 および IF_5 の以外に他の成分を含有してもよい。他の成分として、例えば金属成分等が挙げられる。

[0021] 上記基板処理用ガスの金属成分(金属不純物)としては、例えば、Fe、Cr、Mn、Co、Ti、Mo、CuおよびNiからなる群から選択される一種以上の金属、または、この金属の酸化物、ハロゲン化物あるいは酸ハロゲン化物などの金属化合物等が挙げられる。

[0022] 上記基板処理用ガスは、Fe、Cr、Mn、Co、Ti、Mo、CuおよびNiからなる群から選択される一種以上の金属を含有し、含有される金属のそれぞれの含有量が、当該基板処理用ガス全体(100質量%)に対して、質量基準で100ppb(質量ppb)以下であり、好ましくは80ppb以下であり、より好ましくは50ppb以下であり、さらに好ましくは30ppb以下である。これにより、製品の製造安定性に優れた高純度の基板処理用ガスを実現できる。当該金属の含有量の下限値の各々は、特に限定されないが、例えば、質量基準で0.1ppb以上としてもよい。

[0023] 本実施形態の基板処理用ガスにおいて、例えば、誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)により、金属成分やガス成分の含有量を測定できる。

[0024] 本実施形態の基板処理用ガスは、本発明の効果を損なわない限り、エッチングガスとしての性能を調整するために、適宜、酸化性ガスや不活性ガスと併用して使用されてもよい。エッチングガス中の基板処理用ガスの含有率は、例えば、1体積%~100体積%の範囲になるように適宜調整される。

[0025] 上記酸化性ガスとしては、 O_2 、 O_3 、 CO_2 、 COCl_2 、 COF_2 、 N_2O 、NO、 NO_2 、などの酸素含有ガス、HF、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 YFn ($\text{Y}=\text{Cl}$ 、Br、I、 $1 \leq n \leq 5$)などのハロゲンガスが挙げられる。これらのうち、 O_2 、 COF_2 、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 が好ましい。

なお、酸化性ガスの添加量は、使用するエッチング装置の性能、形状及び

エッチング条件に依存して適宜調整される。

上記不活性ガスとしては、 N_2 、 Ar 、 Ne 、 He 、 Kr などが挙げられる。

- [0026] 本実施形態の基板処理用ガスは、エッチングガスとして用いる場合、例えば、下記の基板処理用ガスの製造方法で製造・回収されたもの、それを保管容器中に保管したもの、ガス供給システム中の貯蔵タンク中に充填されたもの、エッチング装置中の反応チャンバー中に供給されたもの等であり得る。
- [0027] 本実施形態において、ドライエッチング方法の処理対象物としては、半導体素子などの構造体に、シリコン等の IF_7 と反応する材料を有するものであれば特に制限されない。シリコン単独からなる処理対象物に適用可能であるが、シリコン層と実質的に IF_7 と反応しない耐エッチング部材を含む半導体素子などの構造体にも適用できる。また、シリコン基板の表面加工に用いることができる。具体的には、例えば、シリコン基板へのトレンチやホール形成に使用できる。
- [0028] 上記シリコン層としては、半導体素子形成に使用されるシリコン層が好適であり、例えば、アモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、単結晶シリコン膜などが挙げられる。
- また、上記耐エッチング部材は、シリコン層を所定の形状に加工するためのマスクと利用する場合や、処理対象物のシリコン層を除去して、耐エッチング部材自身を三次元構造など所定の形状に形成し、耐エッチング部材を半導体素子の構造体として利用する場合が挙げられる。
- [0029] 上記耐エッチング部材をマスクとして利用する場合、シリコン層の表面に所定形状にパターンニングされたマスクを用いて、本実施形態の基板処理用ガスをプラズマレスでエッチングガスとして用い、シリコン層を選択的にエッチングする方法を適用することができる。マスクに用いる材料は、実質的に IF_7 と反応しない材料であれば特に制限されないが、例えば、 SiO_2 、 $SiOC$ 、 $SiON$ 、 SiN 、 TiN 、 TiO_2 、フォトレジスト、炭素系材料、また、 Ru 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Hf 、 Zf 及びそれらの酸化物などの金

属材料を挙げることができる。

[0030] 以下、本実施形態の基板処理用ガスの製造方法について詳述する。

[0031] 本実施形態の基板処理用ガスの製造方法の一例としては、2以上の化合物を反応させて IF_7 含有ガスを得る反応工程と、得られた IF_7 含有ガスを精製して IF_7 精製ガスを得る精製工程と、を含むことができる。ここで、 IF_7 精製ガスは、 IF_7 を精製して得られたガスを意味する。

[0032] 上記 IF_7 含有ガスを得る反応工程は、特に限定されないが、第1原料や第2原料等の2以上の化合物を反応させて IF_7 含有ガスを得る工程を含むものである。 IF_7 含有ガスを得る方法の具体例としては、例えば、第1原料として IF_5 と第2原料として F_2 とを反応させて IF_7 ガスを得る第1の方法や、第1原料として F_2 と第2原料として I_2 とを反応させて IF_7 ガスを得る第2の方法等が挙げられる。

[0033] 第1の方法において、 IF_5 （液体）中に分散した I_2 （固体）に、 IF_7 ガスを反応させて IF_5 ガスを得た後に、その IF_5 ガスと F_2 ガスを反応させて IF_7 含有ガスを得る手法を採用してもよい。これにより、小設備で大量合成が可能になる。また、第2の方法において、 F_2 ガスと I_2 ガスを直接反応させる気相合成により、 IF_7 含有ガスを得る手法を採用してもよい。なお、第1の方法と第2の方法のいずれにおいても、 F_2 ガスの代わりに NF_3 ガス、 CIF_3 ガスなどのフッ素化剤を使用することもできる。

[0034] 上記 IF_7 含有ガスの精製工程は、各種公知の精製手段を使用でき、例えば、蒸留手段を使用することができる。これにより、 IF_7 含有ガスの中から、沸点の違いを利用して、 IF_7 を分離・回収できる。

[0035] ここで、 IF_7 含有ガスの（合成）反応工程、貯蔵、輸送中に、酸化性や腐食性が高いフッ素化ハロゲン間化合物やハロゲン分子原料が金属材料と接触した場合、得られた IF_7 含有ガス中に不純物（ IF_7 以外の成分）が混入すると推察される。金属材料としては、例えば、器具や設備装置を構成する容器、弁、配管等の内部を構成する部材が挙げられる。

IF_7 含有ガスの不純物の含有量は、蒸留等の精製工程により適宜調整可能

である。

- [0036] 上記蒸留手段としては、例えば、回分式蒸留、連続式蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留（真空蒸留）、単蒸留および精密蒸留からなる群から選択される一種以上を含む蒸留処理を実施することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらを繰り返し実施してもよい。また、蒸留塔を用い、その蒸留条件を適切に制御することで、 IF_7 含有ガス中における IF_7 と IF_7 以外の成分との分離性を高めることができる。
- [0037] 本実施形態では、たとえば IF_7 の反応工程や IF_7 の精製工程等を適切に選択することにより、上記基板処理用ガス中における、 IF_7 の含有量、 IF_5 の含有量、他の成分の含有量を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、蒸留条件や蒸留手順を適切に選択すること、精製後 IF_7 に精製後 IF_5 を混合すること等が、上記基板処理用ガス中における IF_7 の含有量、 IF_5 の含有量、他の成分の含有量を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。
- [0038] また、含フッ素成分と含ヨウ素成分を反応させて IF_7 を得る反応において、 F/I を6.86以上7未満とすることで、微量の IF_5 を含む IF_7 を得ることができ、本実施形態の基板処理用ガスを得ることができる。
- [0039] 本実施形態の保管容器は、上記の基板処理用ガスを内部に充填してなるものである。保管容器中 IF_7 や IF_5 （ガス成分）は液体で保管され得る。これにより、保管性や搬送性を高めることができる。
- [0040] 上記保管容器は、内部空間を有する金属製容器と、金属製容器に設けられたガス成分の出入口と、出入口に設けられた弁と、を備えることができる。出入口から導入されたガス成分は、金属製容器内の内部空間に保管される。これにより、ガス成分の取り扱い性を高めることができる。
- [0041] 上記保管容器の金属製容器は、少なくとも内部（ IF_7 と接触する内壁）が耐食性金属製またはセラミックス製であることが好ましい。耐食性金属またはセラミックスとして、ニッケル、ニッケル基合金、ステンレス鋼（SUS）、マンガン鋼、アルミニウム、アルミニウム基合金、チタン、チタン基合

金、白金、またはアルミナ等が挙げられる。この中でも、安価で取り扱い容易の観点から、金属製容器は、ニッケル、ニッケル基合金等のニッケル製またはSUS製がより好ましい。なお、SUSを使用する場合、 IF_7 の充填前に、フッ素化合物ガスやフッ素ガスを流通し、表面に不動態皮膜を形成するなどの処理を行うことが好ましい。これにより、高純度を維持したまま IF_7 を保管・搬送することが可能である。

実施例

[0042] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0043] (基板処理用ガスの調製)

＜実施例1～4、比較例1，2＞

IF_7 を蒸留し、高純度 IF_7 （純度99.9%以上、 IF_5 濃度は0.5体積ppm以下）を得た。また、 IF_5 を蒸留し、高純度 IF_5 （純度99.9%以上、 IF_7 濃度は0.5体積ppm以下）を得た。

比較例1の基板処理用ガスとして、得られた高純度 IF_7 をそのまま使用した。

実施例1～4および比較例2の基板処理用ガスとして、表1に示す IF_5 濃度の条件にて、得られた高純度 IF_7 に高純度 IF_5 を混合した混合ガスを得、得られた混合ガスを使用した。表1中、 IF_5 濃度（ IF_5 の含有量）は、 IF_5 と IF_7 との合計に対して、体積基準で表す。

[0044] なお、実施例1～4の基板処理用ガスに含まれる各金属成分の含有量を、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）により測定した結果、Fe、Cr、Mn、Co、Ti、Mo、Cu、Niの各金属成分の含有量は、それぞれ100質量ppb以下であった。

[0045] (エッチング速度の評価)

まず、エッチング装置の構成について説明する。反応チャンバーには試料を支持するためのステージが具備されている。試料は、6インチのシリコン基板上にシリコン酸化膜（20nm）が形成され、さらにその上にポリシリ

コン膜（ $30\mu\text{m}$ ）が形成されたものを使用した。ステージにはステージの温度を調整可能なステージ温度調整器が具備されている。反応チャンバーにはガス導入の為に第1ガス配管及びガス排気の為に第2ガス配管が接続されている。エッチングガス供給系は、第1バルブを介して第1ガス配管に接続されており、前述の基板処理用ガスを反応チャンバーに供給する。真空ポンプはガス排気の為に第2バルブを介して第2ガス配管に接続されている。

反応チャンバー内部の圧力は反応チャンバー付設の圧力計の指示値を基に、第2バルブにより制御される。

[0046] 次に、エッチング装置の操作方法について説明する。ステージ上に試料を設置し、反応チャンバー内及び第1ガス配管内、第2ガス配管内を 1.5kPa まで真空置換後、ステージの温度を所定値（ 25°C ）に設定する。ステージの温度が所定値に達したことを確認後、第1バルブ、第2バルブを開放し、エッチングガス供給系の圧力を所定圧力（ 100Pa ）にし、第1ガス配管より、実施例1～4、比較例1，2のそれぞれの基板処理用ガスを反応チャンバーに導入する。この時の基板処理用ガスの総流量を 100sccm とした。基板処理用ガスを反応チャンバーに導入する際、プラズマを発生させなかった。

[0047] 基板処理用ガスを導入してから所定時間（エッチング処理時間、1分）経過した後、基板処理用ガスの導入を停止し、反応チャンバー内部を真空置換した後、試料を取り出し、エッチング速度の測定を行った。

[0048] 上記のポリシリコン膜付きシリコン基板（試料）を用いてエッチング前のポリシリコン膜の膜厚とエッチング後のポリシリコン膜の膜厚をそれぞれ5箇所測定し、各測定箇所におけるエッチング量（エッチング前とエッチング後の膜厚差）を求めた。各測定箇所のエッチング量の平均とエッチング時間からエッチング速度（ nm/min ）を算出した。

[0049] 実施例1～4、比較例1，2の基板処理用ガスをエッチングガスとして使用し、別々のシリコン基板を用いて上記のエッチング速度の評価を10回ずつ行い、その平均値と標準偏差を求めた。評価結果を表1に示す。

[0050] [表1]

表 1	IF ₅ 濃度	圧力	温度	処理時間	エッチング速度[nm/min.]										標準偏差	
					1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目		平均
実施例1	1ppm	100Pa	25℃	1min.	261	265	262	267	260	265	266	255	263	262	262.6	3.5
実施例2	10ppm	100Pa	25℃	1min.	234	237	232	238	234	230	231	237	236	235	234.4	2.7
実施例3	800ppm	100Pa	25℃	1min.	221	219	220	215	215	221	221	216	217	214	217.9	2.8
実施例4	1%	100Pa	25℃	1min.	202	199	204	200	207	202	207	197	201	203	202.2	3.2
比較例1	<0.5ppm	100Pa	25℃	1min.	258	298	167	287	224	233	202	273	271	217	243.0	41.5
比較例2	3%	100Pa	25℃	1min.	22	21	30	40	43	24	20	17	35	33	28.5	9.0

[0051] 実施例1～4の基板処理用ガスは、エッチングガスとして、比較例1と比

べて、エッチング速度のバラツキが抑制されており、比較例 2 と比べて、エッチング速度の速さに優れることが分かった。

[0052] この出願は、2018 年 3 月 29 日に出願された日本出願特願 2018-065433 号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。