明　細　書

発明の名称 ： デポジションガス

技術分野

[0001]　本開示は、デポジションガスに関する。

背景技術

[0002]　特許文献１は、C_4F_8と２，３，３，３－テトラフルオロプロペンとの混合ガスのプラズマ処理用ガスを開示する。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開番号ＷＯ２０２２／０７４７０８Ａ１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本開示は、新たに、ハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスを提供する事を目的とする。

課題を解決するための手段

[0005]　本開示は、以下の構成を包含する。

[0006]　項１．

ハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガス。

[0007]　項２．

前記ハイドロフルオロエチレンは、ジフルオロエチレンである、前記項１に記載のデポジションガス。

[0008]　項３．

シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造において、プラズマ処理のデポジション用である、前記項１に記載のデポジションガス。

[0009]　項４．

シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造において、ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセスのデポジション用である、前記項１に記載のデポジショ

ンガス。

[0010] 項５．

半導体の製造用基板に対して、前記項１に記載のデポジションガスを用いて、デポジションを行う方法。

[0011] 項６．

前記基板は、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板であり、

請求項１に記載のデポジションガスを用いて、プラズマ処理のデポジションを行う、前記項５に記載の方法。

[0012] 項７．

前記基板は、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板であり、

ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセスにおいて、

前記項１に記載のデポジションガスを用いて、デポジションを行う、

前記項５に記載の方法。

[0013] 項８．

半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う方法であって、

前記項１に記載のデポジションガスを用いて、

次の式を満たす条件で、堆積速度（ＤＲ）を調整する、方法。

（１）ソースパワーの面積密度：Ｗ／ｃｍ^{2}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．８＊１０^{14}＊ｘ^{2}＋１．５＊１０^{9}＊ｘ

（２）ソースパワーの体積密度：Ｗ／ｃｍ^{3}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．６＊１０^{19}＊ｘ^{2}＋４．７＊１０^{11}＊ｘ

ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）

相対強度：四重極質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、測定した所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。

ラジカル強度：（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{\ }$ｍ）

ラジカル強度は、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{\ }$ｍを掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている計測感度の質量依存性を補正する。

ｍ：分子量

ｚ：ＱＭＳ内で電離した価数

ソースパワー密度：

ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力（単位：Ｗ）

（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）

（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）

CH_2＝CF_2（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度＊（ソースパワー密度の二乗）

（１）プラズマ生成する誘電体窓の面積：２，６４０ｃｍ^2

（２）プラズマ生成する領域の体積：４６，６００ｃｍ^3

[0014] 項９．

前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、

ｘの範囲は、

ソースパワー密度を（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）で表す場合は、

$4.0*10^{-7} \leqq x \leqq 2.0*10^{-6}$ である、又は、

ソースパワー密度を（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）で表す場合は、

$1.3*10^{-9} \leqq x \leqq 6.0*10^{-9}$ である、前記項８に記載の方法。

[0015] 項１０．

前記項１に記載のデポジションガスのガス噴出部を有する、半導体製造装置。

[0016] 項１１．

前記項１に記載のデポジションガスを用いて、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う、半導体の製造方法。

[0017] 項１２．

前記項１に記載のデポジションガスの、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う、半導体製造の為の使用。

発明の効果

[0018] 本開示に依れば、新たに、ハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスを提供する事が出来る。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、デポジション膜（堆積膜）のエッチング耐性の評価を説明する図である。堆積膜のエッチングレートが遅い事が、エッチング耐性が高い事を示し、エッチング耐性が望ましい事を表す。 ■：１，１－ジフルオロエチレン（$CH_2=CF_2$） ◆：ｃ－C_4F_8

[図2]図２は、デポジション膜の付きまわり性の評価を説明する図である。（Ａ）２μｍライン、及び２μｍスペース（３．５μｍレジスト／Ｓｉ基盤）に対して、各ガスをプラズマ処理し、マスク表面、側壁、及びＳｉ表面の膜厚を測定した。 （Ｂ）側壁に対するＳｉ表面の膜厚を表すグラフである。 横軸：側壁の膜厚［ｎｍ］ 縦軸：Ｓｉ表面の膜厚［ｎｍ］ 切片０の直線 ●：C_3F_6 ×：１，２－ジフルオロエチレン ▲：１，１－ジフルオロエチレン ■：ｃ－C_4F_8

[図3]図３は、ＴＳＶ加工を行う際に使用されている実験装置を表す図である。実験の装置パラメータ（変数）であるＩＣＰ電力、プロセス圧力、バイアス電力、ガス流量を選定し、それらの条件の基に、実験装置を用いて、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上に保護膜を堆積させてデータ（堆積速度（ＤＲ））の収集を行った。

[図4]図４は、予測モデルを用いて、デジタルツインを構築し、堆積速度（ＤＲ）の分布を算出した図である。縦軸が堆積速度の値を表し、横軸がガス種を表す。仮想実験結果を実際の実験装置で実証した処、$CHF=CHF$、及び$CH_2=CF_2$の代替ガス候補は、ｃ－C_4F_8、及びC_3F_6に対し、高い堆積速度を持つ事が明らかになった。堆積速度（ＤＲ）の最大値は、$CH_2=CF_2>CHF=CFH>C_3F_6 \fallingdotseq$ｃ－$C_4F_8$の順であった。ＤＲの最大値は、

ｃ－C_4F_8に対して、CH_2＝CF_2及びＣＨＦ＝ＣＦＨが優位であった。

[図5]図５は、堆積速度（ＤＲ）に影響を与える装置パラメータが、ガス種に依って異なる事を表す図である。装置パラメータの内、堆積速度（ＤＲ）に影響を与えるパラメータは、ＦＣ系ガスでは、ＩＣＰ電力、及びガス流量であり、ＨＦＣ系では、ガス流量であった。

[図6]図６は、デポジション膜の製膜の実験を表す図である。実験装置の側壁部に取り付けたＨｉｄｅｎ　Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ社製四重極型質量分析計（ＱＭＳ）ＥＱＰを用いて、CH_2＝CF_2プラズマ中のラジカル（中性粒子）を測定した。この時のＱＭＳ測定は、ＲＧＡモードを用いて、正電圧を印加する事で、ＱＭＳ内への正イオン流入を阻止し、中性粒子のみを１００μｍφのオリフィスを通して取り込んだ。取り込んだ中性粒子に、７０ｅＶで加速した電子を衝突させてイオン化した粒子の量を質量数（ｍ／ｚ）毎に測定した。ｍは、計測される中性粒子の質量数を表す。ｚは、イオン化した粒子の価数を表す。実験の装置パラメータ（変数）であるＩＣＰ電力（９００Ｗ～２７００Ｗ）、プロセス圧力（１０ｍＴｏｒｒ～６０ｍＴｏｒｒ）、バイアス電力（０Ｗ）、ガス流量（６０ｓｃｃｍ～１７５ｓｃｃｍ）、静電チャック（ＥＳＣ、－１０℃）を選定し、それらの条件の基に、実験装置を用いて、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上にデポジション膜を堆積させてデポジションレート（ＤＲ）の収集を行った。ＱＭＳに依り、質量数が、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の範囲のラジカル測定を実施し、得られた各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{m}$を掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている測定感度の質量数依存性を補正した。

[図7]図７は、横軸：（CH_2＝CF_2（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）と縦軸：堆積速度（ＤＲ）との相関を表す図である。相対強度は、所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。ラジカル強度は、（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{m}$）と、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{m}$を掛けて、ＱＭＳ測定感度の質量依存性を補正した値である。横軸

：（CH_2＝CF_2（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）。縦軸：堆積速度（ＤＲ）［ｎｍ／ｍｉｎ］。ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力。

発明を実施するための形態

[0020] 本明細書において、「含有」は、「含む（comprise）」、「実質的にのみからなる（consist essentially of）」、及び「のみからなる（consist of）」のいずれも包含する概念である。本明細書において、数値範囲を「Ａ～Ｂ」で示す場合、「Ａ以上、Ｂ以下」を意味する。本明細書において、部、％等の表示を使用する時、これらは質量部、重量部、質量％、或は重量％（ｗｔ％）を表す。

[0021] １．デポジションガス

半導体デバイスの微細化・高集積化技術は、チップレット等に代表される、集積化を実現する三次元集積化技術が注目を集め、導入が進められている。チップレット（Chiplet）は、一つの大きな集積回路（ＩＣ）を複数の小さなモジュール、即ちチップレットに分割し、それらを高度に統合し、パッケージ化する事で性能向上を図る新しい設計手法である。三次元集積化技術は、トランジスタ等を垂直方向に積層し、半導体デバイスの集積度を大きくする技術である。

[0022] 代表的な三次元集積化技術に、シリコン基板の垂直方向に集積化加工を行うシリコン貫通電極技術（Through-Silicon Via：ＴＳＶ、ＴＳＶ加工）があり、半導体デバイス開発において多用されている。ＴＳＶは、Ｓｉ基板の垂直方向に上下貫通する細い穴（ビア）を空け、金属を埋め込んで電極を作成し、半導体チップ間を接続する技術である。ＴＳＶを実現する為に、幅：数μｍ～数十μｍ、深さ：数十μｍ～数百μｍのエッチング（深掘りエッチング）が必要とされる。

[0023] 深掘りエッチングは、Ｓｉ等の基板を、高アスペクト比でエッチングする事である。

[0024] 深掘りエッチングは、主に、ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセスと称される

方法が用いられる。Ｂｏｓｃｈプロセスは、エッチング用ガスのプラズマを用いて、基板をエッチングするエッチング処理と、前記エッチング処理に依って形成された凹部に、保護膜形成用ガス（デポジションガス）のプラズマを用いて保護膜を形成するデポジション（（側壁）保護膜形成）処理と、プラズマ処理に依って被エッチング面を露出させる処理とを、順に、繰り返し行う、プラズマ処理方法である。

[0025] 従来のＢｏｓｃｈプロセスは、微細加工プロセスには、ｃ－C_4F_8（ＧＷＰ：１０，３００）、CF_4（ＧＷＰ：７，３９０）、SF_6（ＧＷＰ：２４，３００）、CHF_3（ＧＷＰ：１４，８００）、CH_2F_2（ＧＷＰ：６７５）等、地球温暖化係数（ＧＷＰ）が高いガスが使われており、環境高負荷なプロセスである。

[0026] 従来のＢｏｓｃｈプロセスでは、各処理に応じて、頻繁にガスを切り替える必要が有り、従来のＢｏｓｃｈプロセスは、半導体チップの生産性が下がるプロセスである。従来のＢｏｓｃｈプロセスは、プロセスに因る、加工形状（スキャロップ：エッチング加工面に、削り残しとして発生する尖った凹凸形状の事）に依り、半導体チップの電気特性が悪化する事が有る。

[0027] そこで、Ｂｏｓｃｈプロセスとは異なり、エッチングとデポジションとを同時に行うプラズマ処理方法（Ｎｏｎ－ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセス）が提案されている。

[0028] 従来のＮｏｎ－Ｂｏｓｃｈプロセスでも、ｃ－C_4F_8、SF_6が使用されており、ＧＷＰが高いガスが使われており、従来のＮｏｎ－Ｂｏｓｃｈプロセスも環境高負荷なプロセスである。

[0029] 本開示は、半導体を製造する際に、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う為に使用する、ハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスを包含する。

[0030] デポジションガスは、薄膜製造や半導体製造における化学気相成長（ＣＶＤ：Chemical Vapor Deposition）、物理気相成長（ＰＶＤ：Physical Vapor Deposition）等のプロセスで薄膜の堆積に使用されるガスである。

[0031] ハイドロフルオロエチレン

本開示のデポジションガスは、低ＧＷＰガスのハイドロフルオロエチレンを用いる事に依り、Ｂｏｓｃｈプロセス、及びＮｏｎ－Ｂｏｓｃｈプロセスにおいて、半導体の製造用基板に対して、良好に、デポジションを行う事が出来る。

[0032] 本開示のデポジションガスでは、ハイドロフルオロエチレンとして、好ましくは、ジフルオロエチレン、及び１，1，２－トリフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１２３）から成る群から選択される少なくとも一種のハイドロフルオロエチレンを使用し、より好ましくは、ジフルオロエチレンを使用する。

[0033] ジフルオロエチレンは、１，１－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２ａ）、トランス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｅ）、ＧＷＰ：０．００３６）、及びシス－１，２－ジフルオロエチレン（ＨＦＯ－１１３２（Ｚ））が有る。

[0034] 本開示のデポジションガスは、ハイドロフルオロエチレンを、１種単独で用いても良く、或は２種以上を混合（ブレンド）して用いても良い。

[0035] 本開示のデポジションガスは、フルオロエチレンを含有する。本開示のデポジションガスは、デポジションガスの総量を１００体積％として、フルオロエチレンを、デポジションレート（ＤＲ）の観点から、好ましくは、１体積％～９９体積％、より好ましくは、１０体積％～９０体積％含有する。

[0036] 他のデポジションガス

本開示のデポジションガスは、デポジションレート（ＤＲ）、半導体デバイスの製造において、密着性の観点から、他のデポジションガスを含有しても良く、例えば、CH_2F_2、$C_2H_4F_2$、$C_3H_2F_4$等のハイドロフルオロカーボン化合物（ＨＦＣ）；CF_4、C_2F_6、C_3F_8、C_4F_8、C_3F_6、C_4F_6、C_5F_8等のパーフルオロカーボン化合物（ＰＦＣ）；CF_3I、C_2F_5I、C_3F_7I等のヨウ化物等を含有しても良い。

[0037] 本開示のデポジションガスは、これらの他のデポジションガスを、１種単独で用いても良く、或は２種以上を混合（ブレンド）して用いても良い。

[0038] 不活性ガス

本開示のデポジションガスは、デポジションレート（ＤＲ）の観点から、必要に応じて不活性ガスを含有しても良い。不活性ガスとして、希ガス、窒素等の１種又は２種以上が挙げられる。希ガスとして、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、クリプトン等が挙げられ、好ましくは、アルゴンを用いる。これらの不活性ガスは、１種単独で用いても良く、或は２種以上を混合（ブレンド）して用いても良い。

[0039] デポジションガス

本開示のデポジションガスは、半導体の製造用基板に対して、高いデポジションレート（ＤＲ）を示す。

[0040] 本開示のデポジションガスは、プラズマ処理において、Ｂｏｓｃｈプロセスを採用する事に依り、半導体の製造用のＳｉ等の基板に対して、デポジションレート（ＤＲ）が高く、膜耐性が高く、薄い膜で機能し、また、膜の除去が容易である事から、半導体の製造用基板の生産性の向上に繋がる。

[0041] 半導体の製造用基板に対して、Ｂｏｓｃｈプロセスのデポジションでは、被エッチング材料の上部にも保護膜が堆積する。保護膜のエッチング耐性が高過ぎると、保護膜をプラズマ処理で除去する事が出来ず、エッチングが進まない。

[0042] 本開示のデポジションガスは、デポジション（プラズマ処理）に依って、高い膜耐性を示す堆積膜を形成する。しかし、本明細書の実施例で説明する通り、本開示のデポジションガスを用いて形成した保護膜は、エッチングガスSF_6を用いて、バイアスを印加した条件で、除去可能であり、Ｂｏｓｃｈプロセスのデポジションガスとして、良好に機能する。

[0043] 本開示のデポジションガスは、好ましくは、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板を製造する為のプラズマ処理おいて使用するデポジションガスである。本開示のプラズマ処理は、Ｂｏｓｃｈプロセス、及びＮｏｎ－Ｂｏｓｃｈプロセスを含む。

[0044] 本開示のデポジションガスは、より好ましくは、シリコン貫通電極（ＴＳ

Ｖ）を備える基板の製造において、Ｂｏｓｃｈプロセスのデポジション用のデポジションガスである。

[0045] シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造では、Ｂｏｓｃｈプロセスを採用し、そのデポジション（工程）において、本開示のデポジションガスを用いる事に依り、基板を、良好に高アスペクト比でエッチングする事（深掘りエッチング）が可能であるである。

[0046] 本開示のデポジションガスは、低ＧＷＰガスであり、Ｂｏｓｃｈプロセスに依り、半導体の製造用基板に対して、環境低負荷で、持続可能な微細加工技術を実現する。

[0047] ２．デポジションを行う方法

本開示は、半導体の製造用基板に対して、プラズマを生成する為に供給するガスとして、本開示のハイドロフルオロエチレン（好ましくは、ジフルオロエチレン）を含有するデポジションガスを用いて、デポジションを行う方法を包含する。

[0048] 本開示のデポジションを行う方法は、好ましくは、半導体の製造用基板として、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板に対して、プラズマ処理おいて、本開示のデポジションガスを用いて、デポジションを行う方法である。本開示のプラズマ処理は、Ｂｏｓｃｈプロセス、及びＮｏｎ－Ｂｏｓｃｈプロセスを含む。

[0049] 本開示のデポジションを行う方法は、より好ましくは、半導体の製造用基板として、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板に対して、プラズマ処理おいて、Ｂｏｓｃｈプロセスを採用し、本開示のデポジションガスを用いて、デポジションを行う方法である。

[0050] シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造では、プラズマ処理は、好ましくは、Ｂｏｓｃｈプロセスを採用し、そのデポジション（工程）において、本開示のデポジションガスを用いる事に依り、基板を、良好に高アスペクト比でエッチングする事（深掘りエッチング）が可能であるである。

[0051] 本開示は、半導体の製造用基板に対して、プラズマを生成する為に供給す

るガスとして、本開示のハイドロフルオロエチレン（好ましくは、ジフルオロエチレン）を含有するデポジションガスを用いて、堆積速度（ＤＲ）を調整し、デポジションを行う方法を包含する。

[0052] 四重極型質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、デポジションガス（CH_2＝CF_2等）に依り生成したプラズマ中のラジカルを測定する。

この時のＱＭＳ測定条件：

測定モード：ＲＧＡモード（正イオン流入を阻止）

オリフィスサイズ：１００μｍφ

中性粒子をイオン化する電子エネルギー：７０ｅＶ

測定質量数範囲：１≦ｍ／ｚ≦１５０

[0053] 実験の装置パラメータ（変数）

誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力：９００Ｗ～２７００Ｗ

プロセス圧力：１０ｍＴｏｒｒ～６０ｍＴｏｒｒ

バイアス電力：０Ｗ

ガス流量：６０ｓｃｃｍ～１７５ｓｃｃｍ

静電チャック（ＥＳＣ）：－１０℃

[0054] 実験の装置パラメータを選定し、それらの条件の基に、実験装置を用いて、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上にデポジション膜を堆積させて、デポジションレート（ＤＲ）の収集を行う。

[0055] デポジションガス（CH_2＝CF_2等）分子量の２．５倍の範囲（CH_2＝CF_2であれば、１≦ｍ／ｚ≦１５０）の質量数のラジカル強度を測定し、夫々の強度に、$\sqrt{m}$（ｍ：各中性粒子の質量数）を掛ける。夫々の強度に、$\sqrt{m}$を掛ける事で、ＱＭＳが持つ測定感度の質量依存性を補正する。

[0056] 相対強度は、所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０の質量数のラジカル強度の総和で割って算出する。

[0057] ラジカル強度は、（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{m}$）と、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に、$\sqrt{m}$を掛けて、ＱＭＳ測定感度の質量依存性を補正する。

[0058] デポジションガスのラジカル強度は、デポジションを行う際の半導体の製造用基板の温度、実験の装置パラメータ（ＩＣＰ電力、プロセス圧力、バイアス電力、ガス流量、ＥＳＣ等）等のラジカル発生条件において、適宜調整する事が出来る。

[0059] 本開示のデポジションを行う方法は、半導体の製造用基板に対して、本開示のデポジションガスを用いて、次の式を満たす条件で、堆積速度（ＤＲ）を調整し、デポジションを行う。

[0060] （１）ソースパワーの面積密度：Ｗ／ｃｍ^{2}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．８＊１０^{14}＊ｘ^2＋１．５＊１０^9＊ｘ

（２）ソースパワーの体積密度：Ｗ／ｃｍ^{3}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．６＊１０^{19}＊ｘ^2＋４．７＊１０^{11}＊ｘ

[0061] ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）

[0062] 相対強度：四重極質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、測定したデポジションガスの所望のｍ/ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。

[0063] ラジカル強度：（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{m}$）

ラジカル強度は、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{m}$を掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている計測感度の質量依存性を補正する。

[0064] ｍ：分子量

ｚ：ＱＭＳ内で電離した価数

[0065] ソースパワー密度：

ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力（単位：Ｗ）

（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）

（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）

[0066] CH_2＝CF_2（ｍ/ｚ＝６４）の相対強度＊（ソースパワー密度の二乗）

（１）プラズマ生成する誘電体窓の面積：２，６４０ｃｍ^2

（２）プラズマ生成する領域の体積：４６，６００ｃｍ^3

[0067] デポジションを行う方法では、堆積速度（ＤＲ）は、好ましくは、５００ｎｍ／ｍｉｎ以上である。

[0068] 前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、ｘの範囲は、ソースパワー密度を（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）で表す場合は、好ましくは、４．０＊１０$^{-7}$ ～ ２．０＊１０$^{-6}$ である。

$$4.0*10^{-7} \leqq x \leqq 2.0*10^{-6}$$

[0069] 前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、ｘの範囲は、ソースパワー密度を（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）で表す場合は、好ましくは、１．３＊１０$^{-9}$ ～ ６．０＊１０$^{-9}$ である。

$$1.3*10^{-9} \leqq x \leqq 6.0*10^{-9}$$

[0070] ＩＣＰ電力は、好ましくは、９００Ｗ～２７００Ｗの範囲で調整する。

[0071] ３．半導体製造装置.

本開示は、本開示のハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスのガス噴出部を有する、半導体製造装置を包含する。

[0072] ４．半導体の製造方法

本開示は、半導体の製造用基板に対して、本開示のハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスを用いて、デポジションを行う、半導体の製造方法を包含する。

[0073] ５．半導体製造の為の使用

本開示は、本開示のハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスの、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う、半導体製造の為の使用を包含する。

[0074] 本開示のデポジションガスは、好ましくは、エッチング用ガスのプラズマを用いて、基板をエッチングするエッチング処理と、前記エッチング処理に依って形成された凹部に、本開示のデポジションガスのプラズマを用いて保

護膜を形成するデポジション処理と、プラズマ処理に依って被エッチング面を露出させる処理とを、順に、繰り返し行う、Ｂｏｓｃｈプロセスを適用する事が出来、半導体の製造用のＳｉ等の基板に対して、好ましいデポジションレート（ＤＲ）を示し、半導体の製造用基板の生産性の向上に繋がる。

[0075] 以上、本開示の実施形態を説明した。特許請求の範囲の趣旨及び範囲から逸脱する事なく、形態や詳細の多様な変更が可能である。

実施例

[0076] 以下、本開示を、実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。本開示は、これらのみに制限されるものではない。

[0077] 実施例及び比較例のプラズマ処理方法

（１）デポジションレート（ＤＲ）

デポジションガスの重要な特性の一つであるデポジションレート（ＤＲ）のソースパワー依存性を評価した。

[0078] デポジション（堆積膜の調製）

ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）装置、ガス流量２０ｓｃｃｍ、圧力１０ｍＴｏｒｒ、バイアス０Ｗ、ソースパワー１００Ｗ、２００Ｗ、及び３００Ｗのデポジション条件で、シリコン基板（Ｓｉ）と、シリコン基板上に形成した酸化シリコン膜（SiO_2、ＴＥＯＳ）とに対して、デポジションを行った（表１）。

デポジションガス：１，２－ジフルオロエチレン（ＣＨＦ＝ＣＨＦ）

デポジションガス：オクタフルオロシクロブタン（ｃ－C_4F_8）

[0079] [表1]

表1:TEOS膜に対するDRのソースパワー依存性			
ソースパワー(W)	100	200	300
デポジションガス	デポジションレート(nm／min)		
実施例 CHF＝CHF	142	209	272
比較例 c－C_4F_8	12	132	156

[0080] 実施例（ＣＨＦ＝ＣＨＦ）では、デポジションが確認出来、比較例（ｃ－

C_4F_8）と比べて、ＤＲが大きかった。本開示のデポジションガスは、ハイドロフルオロエチレンを含有し、プラズマ処理方法において、デポジションのプロセス時間の短縮が期待出来、デポジションガスとして有用である。

[0081] （２）スパッタリング耐性

ＸＰＳ（X-ray Photoelectron Spectroscopy）に依るＡｒ－スパッタリングで、堆積膜（デポジションガス：ＣＨＦ＝ＣＨＦ、又はｃ－C_4F_8）／ポリシリコン膜（ＰｏｌｙＳｉ）／酸化シリコン膜（SiO_2）／シリコン基板（Ｓｉ）から成る構成において、その堆積膜のスパッタリングレートを導出し、膜の固さ(スパッタリング耐性)を評価した。

[0082] デポジション（堆積膜の調製）

ＩＣＰ装置、ガス流量７０ｓｃｃｍ、圧力５ｍＴｏｒｒ、バイアス０W、ソースパワー２００Wのデポジション条件で、シリコン基板（Ｓｉ）と、シリコン基板上に形成した酸化シリコン膜（SiO_2）とに対して、デポジションを行った。

[0083] スパッタリング

実施例（デポジションガス：ＣＨＦ＝ＣＨＦを用いた堆積膜）では、スパッタリング時間を掛けても、堆積膜は殆ど削れなかった。比較例（デポジションガス：ｃ－C_4F_8を用いた堆積膜）では、堆積膜は削れた。

[0084] 実施例（ＣＨＦ＝ＣＨＦ）では、Ａｒ－ＧＣＩＢ（Gas Cluster Ion Beam）スパッタリング（５ｋＶ、２０ｎＡ）において、比較例（ｃ－C_4F_8）と比べて、硬い堆積膜であった。本開示のデポジションガスは、ハイドロフルオロエチレンを含有し、プラズマ処理方法において、スパッタリング耐性の有る堆積膜を調製する事が出来る。

[0085] （３）エッチング耐性

堆積膜（デポジション膜）の製膜

装置パラメータ（ＩＣＰ電力、系内圧力、バイアス電力、及びガス流量）を、以下表２の水準で振り、堆積膜を製膜した。パターンは、０．５μｍＴＥＯＳマスク／Ｓｉ基盤のコンタクトホール（ホール径２μｍ）で、上部（

ＴＥＯＳ上部）に、堆積した堆積膜の耐性を評価した。

[0086] [表2]

表2:装置パラメータ	水準
ICP電力(W)	200, 300, 400
系内圧力(mTorr)	5, 20, 35
バイアス電力(W)	0, 50
ガス流量(sccm)	10, 35, 70

[0087] 堆積膜のエッチング耐性

ＩＣＰ装置で、堆積膜に対し、SF_6エッチング処理（Processing time: 35s（$C_2H_2F_2$）、60s（c-C_4F_8）、Esc temp.: 20℃）し、成膜時の膜厚とエッチング処理後の膜厚との差分より、堆積膜のエッチングレートを算出した（表３）。

[0088]

[表3]

表3：堆積膜のエッチングレート					
ICP 電力	バイアス電力	系内圧力	ガス流量	堆積膜の被エッチングレート[nm/min]	
[W]	[W]	[mTorr]	[sccm]	c-C_4F_8	CH_2=CF_2
200	0	5	70	-	94
200	0	35	10	213	139
200	0	35	35	-	88
200	0	35	70	168	96
200	50	5	35	-	-
200	50	20	35	147	-
200	50	35	35	141	52
300	0	5	10	243	88
300	0	5	70	189	74
300	0	20	10	202	26
300	0	35	10	178	110
300	50	35	10	222	64
400	0	5	10	192	54
400	0	5	70	213	64
400	0	20	10	-	112
400	0	35	10	255	98
400	0	35	70	202	108
400	50	5	10	-	16
400	50	35	70	189	48

[0089] 図１は、デポジション膜（堆積膜）のエッチング耐性の評価を説明する図である。堆積膜のエッチングレートが遅い事が、エッチング耐性が高い事を示し、エッチング耐性が望ましい事を表す。

■：１，１－ジフルオロエチレン（CH_2＝CF_2）

◆：ｃ－C_4F_8

[0090] 実施例（CH_2＝CF_2）（■）では、比較例（ｃ－C_4F_8）（◆）と比べて、エッチングレート（ＥＲ）は低く、堆積膜の消失が抑えられ、良好なエッチング耐性を有した（表３及び図１）。本開示のデポジションガスは、ハイドロフルオロエチレンを含有し、プラズマ処理方法において、良好なエッ

チング耐性を有する堆積膜を調製する事が出来る。

[0091] （４）付きまわり性の評価

デポジション膜の付きまわり性を評価した。付きまわり性の評価として、Ｓｉ深堀加工（Ｂｏｓｃｈプロセス）では、デポジション膜は、側壁に付き、底面に付き難い事が、Ｓｉ深堀加工に優位である。

[0092] 図２は、デポジション膜の付きまわり性の評価を説明する図である。

[0093] （Ａ）条件：２μｍライン、２μｍスペース（３．５μｍレジスト／Ｓｉ基盤）に対して、各ガスをプラズマ処理し、マスク表面、側壁、及びＳｉ表面の膜厚を測定した。

[0094] （Ｂ）近似曲線の算出

側壁に対するＳｉ表面の膜厚を表すグラフである。

横軸：側壁の膜厚［ｎｍ］

縦軸：Ｓｉ表面の膜厚［ｎｍ］

切片０の直線

●：C_3F_6

×：１，２－ジフルオロエチレン

▲：１，１－ジフルオロエチレン

■：ｃ－C_4F_8

[0095] 各ガスのプロットから近似曲線（直線式）を算出した処、１，２－ジフルオロエチレン（×）、或は１，１－ジフルオロエチレン（▲）を用いて形成したデポジション膜は、ｃ－C_4F_8（■）、或はC_3F_6（●）を用いて形成したデポジション膜に比べて、傾きが小さい事が表れた。

[0096] 側壁に対して、Ｓｉ表面（底面）に堆積し難いガス

近似曲線（図２）依り、ｃ－C_4F_8（■）では、側壁に１００ｎｍの膜厚（横軸）を作ろうとすると、底面（Ｓｉ表面）に膜厚が１９０ｎｍ程度の膜（縦軸）が形成される事が解る。一方、CH_2＝CF_2（▲）では、側壁に１００ｎｍの膜厚（横軸）を作ろうとすると、底面（Ｓｉ表面）に膜厚が１１０ｎｍ程度の膜（縦軸）が形成される事が解る。CH_2＝CF_2（▲）は、底

面（Ｓｉ表面）に付き難い（底面（Ｓｉ表面）に薄く付く）デポジション膜を形成する事が出来る。

[0097] １，２－ジフルオロエチレン、１，１－ジフルオロエチレン等のハイドロフルオロエチレンは、側壁に対して、Ｓｉ表面（底面）に堆積し難いガスであった（図２、表４）。側壁を保護しつつＳｉをエッチングするＳｉ深堀加工（Ｂｏｓｃｈプロセス）において、ハイドロフルオロエチレンは、優位なデポジション膜を形成すると評価出来る。

[0098] [表4]

表4：近似曲線（直線式）の傾き	
c－C_4F_8デポジション膜	１．９
C_3F_6デポジション膜	１．７
$C_2H_2F_2$デポジション膜 １，２－ジフルオロエチレン	１．１
$C_2H_2F_2$デポジション膜 １，１－ジフルオロエチレン	１．２

[0099] 一般に、Ｓｉ深堀加工（Ｂｏｓｃｈプロセス）では、デポジション膜は、エッチング処理に依って形成された凹部の底面に、薄く付く事が望ましい。本開示は、１，２－ジフルオロエチレン、１，１－ジフルオロエチレン等のハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガスを用いてデポジション膜を形成する事に依り、ｃ－C_4F_8、或はC_3F_6を用いて形成したデポジション膜に比べて、デポジション膜は、エッチング処理に依って形成された凹部の底面に、薄く付き、特に、Ｓｉ深堀加工（Ｂｏｓｃｈプロセス）において、優位であると評価出来る。

[0100] （５）デジタルツインを用いた高効率ＴＳＶ用低ＧＷＰガスの開発

図３は、ＴＳＶ加工を行う際に使用されている実験装置を表す図である。実験の装置パラメータ（変数）を選定し、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上に保護膜を堆積させてデータ（堆積速度（ＤＲ））の収集を行った。

[0101] デジタルツインを用いて、高効率ＴＳＶ用低ＧＷＰガスの探索を行った。デジタルツイン（Digital Twin）は、コンピュータ上で再現された仮想的（ではあるが、現実と同等の効果を持つ、もう一つの現実）なオブジェクト、

システム、又はプロセスを指す。

[0102] デジタルツインを用いたガス探索のプロセスの特徴は、効率化された実験に基づいて構築された「予測モデル」に依って、デジタルツイン上で網羅的な仮想実験を行うというものである。

[0103] 先ず、化学的見地から、デポジションガスの性能指標となる堆積速度において、既存のｃ-C_4F_8を上回る性能を持つ代替ガス候補を探索した。その結果、ＧＷＰが１未満のC_3F_6、ＣＨＦ＝ＣＨＦ、CH_2＝CF_2を代替ガス候補として選定した。

[0104] 続いて、少ない実験回数で最適なパラメータ設定を取得する為に、実験計画法を用いた。実験計画法は、数理統計学の応用分野であり、対象について、特定因子の効果の有無を調べるといった事を通し、高効率な実験計画、及び分析方法を研究する方法である。此れに依り、実際の実験の装置パラメータ（変数）であるＩＣＰ電力、プロセス圧力、バイアス電力、ガス流量を、１９条件選定し、それらの条件の基に、実際の実験を行った。

[0105] 実験は、量産でＴＳＶ加工を行う際に使用されているのと同型の実験装置（図３）を用いて、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上に保護膜を堆積させてデータ（堆積速度（ＤＲ））の収集を行った。

[0106] 次に、実験結果から、装置パラメータ依り堆積速度（ＤＲ）を予測する「予測モデル」を構築した。この予測モデルを用いて、実際のプロセス条件を再現したデジタルツインを構築しデジタル空間上で４９０通りもの仮想実験を網羅的に行い、堆積速度（ＤＲ）の分布を算出した。

[0107] 図４は、予測モデルを用いて、デジタルツインを構築し、堆積速度（ＤＲ）の分布を算出した図である。

[0108] 図４では、縦軸が堆積速度の値を表し、横軸がガス種を表す。この仮想実験結果を実際の実験装置で実証した処、ＣＨＦ＝ＣＨＦ、及びCH_2＝CF_2の代替ガス候補は、ｃ－C_4F_8、及びC_3F_6に対し、高い堆積速度を持つ事が明らかになった（図４）。

[0109] 一般に、代替ガスの探索は、基本的にはレファレンス（現在、デポジショ

ンガスとして使用されているｃ－C_4F_8）で用いられている条件の周辺を探す局所最適解のアプローチを採る。デジタルツインを用いる事で、ガス探索を広い条件空間で行う事が出来る為、全体最適解を求める事が出来ると同時に、実験の時間を２４５時間から３０分程度に短縮する事が出来た。

[0110] 堆積速度（ＤＲ）の最大値は、$CH_2=CF_2$＞ＣＨＦ＝ＣＦＨ＞C_3F_6≒ｃ－C_4F_8の順であった。ＤＲの最大値は、ｃ－C_4F_8、及びC_3F_6に対して、$CH_2=CF_2$、及びＣＨＦ＝ＣＦＨが優位であった（図４）。

[0111] 図５は、堆積速度（ＤＲ）に影響を与える装置パラメータが、ガス種に依って異なる事を表す図である。

[0112] 堆積速度（ＤＲ）に影響を与える装置パラメータが、ガス種に依って異なる事が明らかになった（図５）。ｃ－C_4F_8、及びC_3F_6のＦＣ系ガスでは、装置パラメータの内、ＩＣＰ電力とガス流量とが堆積速度（ＤＲ）に影響を与える事が解った。ＣＨＦ＝ＣＨＦ、及び$CH_2=CF_2$のＨＦＣ系では、装置パラメータの内、ガス流量が堆積速度（ＤＲ）に影響を与える事が解った。デジタルツイン技術を用いる事で、高効率ＴＳＶ用低ＧＷＰガス（環境負荷低減の効果）の探索を行う事が出来た。

[0113] （６）堆積速度（ＤＲ）を調整するデポジション方法の開発

図６は、デポジション膜の製膜の実験を表す図である。

[0114] 四重極型質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、プラズマ中のデポジションガス（$CH_2=CF_2$）のラジカルを測定し、イオン密度を測定した。

[0115] この時のＱＭＳ測定条件：

測定モード：ＲＧＡモード（正イオン流入を阻止）

オリフィスサイズ：１００μｍφ

中性粒子をイオン化する電子エネルギー：７０ｅＶ

測定質量数範囲：１≦ｍ／ｚ≦１５０

[0116] 実験の装置パラメータ（変数）を選定し、それらの条件の基に、実験装置を用いて、Ｐｏｌｙ－Ｓｉ膜上にデポジション膜を堆積させてデポジションレート（ＤＲ）の収集を行った。

[0117] 実験の装置パラメータ（変数）

ＩＣＰ電力：９００W～２７００W

プロセス圧力：１０ｍＴｏｒｒ～６０ｍＴｏｒｒ

バイアス電力：０W

ガス流量：６０ｓｃｃｍ～１７５ｓｃｃｍ

静電チャック（ＥＳＣ）：－１０℃

[0118] デポジションガス（CH_2＝CF_2等）分子量の２．５倍の範囲（CH_2＝CF_2であれば、１≦ｍ／ｚ≦１５０）の質量数のラジカル強度を測定し、夫々の強度に、$\sqrt{m}$（ｍ：分子量）を掛ける。夫々の強度に、$\sqrt{m}$を掛ける事で、ＱＭＳが持つ測定感度の質量依存性を補正した。

[0119] 相対強度は、デポジションガスの所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０の質量数のラジカル強度の総和で割って算出した。

[0120] ラジカル強度は、（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{m}$）と、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に、$\sqrt{m}$を掛けて、ＱＭＳ測定感度の質量依存性を補正した。

[0121] デポジションガスのラジカル強度は、デポジションを行う際の半導体の製造用基板の温度、実験の装置パラメータ（ＩＣＰ電力、プロセス圧力、バイアス電力、ガス流量、ＥＳＣ等）等のラジカル発生条件において、適宜調整した。

[0122] 図６に表す通り、実験装置の側壁部に取り付けたＨｉｄｅｎ　Ａｎａｌｙｔｉｃａｌ社製四重極型質量分析計（ＱＭＳ）ＥＱＰを用いて、CH_2＝CF_2プラズマ中のラジカル（中性粒子）を測定した。この時のＱＭＳ測定は、ＲＧＡモードを用いて、正電圧を印加する事で、ＱＭＳ内への正イオン流入を阻止し、中性粒子のみを１００μｍφのオリフィスを通して取り込んだ。

[0123] 取り込んだ中性粒子に、７０ｅＶで加速した電子を衝突させてイオン化した粒子の量を質量数（ｍ／ｚ）毎に測定した。ｍは、計測される中性粒子の分子量を表す。ｚは、ＱＭＳ内で電離した（イオン化した）粒子の価数を表す。

[0124] ＱＭＳに依り、質量数が、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の範囲のラジカル測定を実施し、得られた各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{m}$を掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている測定感度の質量数依存性を補正した。

[0125] 図７は、横軸：（CH_2＝CF_2（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）と縦軸：堆積速度（ＤＲ）との相関を表す図である。

[0126] 相対強度は、所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。

[0127] ラジカル強度は、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{m}$）と、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{m}$を掛けて、ＱＭＳ測定感度の質量依存性を補正した値である。

[0128] 横軸：（CH_2＝CF_2（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）

縦軸：堆積速度（ＤＲ）［ｎｍ／ｍｉｎ］

ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力。

[0129] [表5]

表５：横軸：（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）と、縦軸：堆積速度（DR）との相関 （面積Version）

横軸 （デポジションガス（CH_2＝CF_2）の相対強度） ＊（ソースパワー密度の二乗）	縦軸 堆積速度（DR） ［nm／min］
$3.0*10^{-7}$	388.8
$6.0*10^{-7}$	655.2
$9.0*10^{-9}$	799.2
$1.2*10^{-6}$	820.8
$1.5*10^{-6}$	720.0
$1.8*10^{-6}$	496.8

[0130]

[表6]

表6：横軸：（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）と、縦軸：堆積速度（DR）との相関 （体積Version）	
横軸 （デポジションガス（$CH_2=CF_2$）の相対強度） ＊（ソースパワー密度の二乗）	縦軸 堆積速度（DR） ［nm／min］
$1.0*10^{-9}$	404
$2.0*10^{-9}$	676
$3.0*10^{-9}$	816
$4.0*10^{-9}$	824
$5.0*10^{-9}$	700
$6.0*10^{-9}$	444

[0131] 実験結果から、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う方法では、デポジションガスを用いて、次の式を満たす条件で、堆積速度（ＤＲ）を調整する事が出来る。

[0132] （１）ソースパワーの面積密度：Ｗ／ｃｍ^{2}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．８＊１０^{14}＊ｘ^2＋１．５＊１０^9＊ｘ

（２）ソースパワーの体積密度：Ｗ／ｃｍ^{3}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．６＊１０^{19}＊ｘ^2＋４．７＊１０^{11}＊ｘ

[0133] ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）

[0134] 相対強度：四重極質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、測定した所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。

[0135] ラジカル強度：（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（$\sqrt{}$ｍ）

ラジカル強度は、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に$\sqrt{}$ｍを掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている計測感度の質量依存性を補正する。

[0136] ｍ：分子量

ｚ：ＱＭＳ内で電離した価数

[0137] ソースパワー密度：

ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力（単位：Ｗ）

（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）

（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）

[0138] ＣＨ$_2$＝ＣＦ$_2$（ｍ／ｚ＝６４）の相対強度＊（ソースパワー密度の二乗）

（１）プラズマ生成する誘電体窓の面積：２，６４０ｃｍ^2

（２）プラズマ生成する領域の体積：４６，６００ｃｍ^3

[0139] デポジションを行う方法では、堆積速度（ＤＲ）は、好ましくは、５００ｎｍ／ｍｉｎ以上である。

[0140] 実験結果から、前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、ｘの範囲は、ソースパワー密度を（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）で表す場合は、４．０＊１０$^{-7}$ ～ ２．０＊１０$^{-6}$ であった。

$$4.0*10^{-7} \leqq x \leqq 2.0*10^{-6}$$

[0141] 実験結果から、前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、ｘの範囲は、ソースパワー密度を（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）で表す場合は、１．３＊１０$^{-9}$ ～ ６．０＊１０$^{-9}$ であった。

$$1.3*10^{-9} \leqq x \leqq 6.0*10^{-9}$$

[0142] 本開示は、新たに、環境負荷の低いＴＳＶ加工用デポジションガス（高効率ＴＳＶ用低ＧＷＰガス）を提供する事が出来、三次元集積化技術の普及と共に、その導入が進む為、環境負荷低減に大きく貢献する事が出来る。本開示は、微細化・高積層化向けのガスを提供すると共に、環境負荷を低減したり、高効率でエネルギーを利用したりする為の環境性能を重視したガスを提供する事が出来る。

請求の範囲

[請求項1] ハイドロフルオロエチレンを含有するデポジションガス。

[請求項2] 前記ハイドロフルオロエチレンは、ジフルオロエチレンである、請求項１に記載のデポジションガス。

[請求項3] シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造において、プラズマ処理のデポジション用である、請求項１に記載のデポジションガス。

[請求項4] シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板の製造において、ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセスのデポジション用である、請求項１に記載のデポジションガス。

[請求項5] 半導体の製造用基板に対して、請求項１に記載のデポジションガスを用いて、デポジションを行う方法。

[請求項6] 前記基板は、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板であり、

請求項１に記載のデポジションガスを用いて、プラズマ処理のデポジションを行う、請求項５に記載の方法。

[請求項7] 前記基板は、シリコン貫通電極（ＴＳＶ）を備える基板であり、

ボッシュ（Ｂｏｓｃｈ）プロセスにおいて、

請求項１に記載のデポジションガスを用いて、デポジションを行う、

請求項５に記載の方法。

[請求項8] 半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う方法であって、

前記項１に記載のデポジションガスを用いて、

次の式を満たす条件で、堆積速度（ＤＲ）を調整する、方法。

（１）ソースパワーの面積密度：Ｗ／ｃｍ^{2}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．８＊１０^{14}＊ｘ^{2}＋１．５＊１０^{9}＊ｘ

（２）ソースパワーの体積密度：Ｗ／ｃｍ^{3}の時

堆積速度（ＤＲ）＝－６．６＊１０^{19}＊ｘ^{2}＋４．７＊１０^{11}＊ｘ

ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗

）

相対強度：四重極質量分析計（ＱＭＳ）を用いて、測定した所望のｍ／ｚのラジカル強度を、１≦ｍ／ｚ≦１５０（デポジションガスの分子量の２．５倍）の質量数のラジカル強度の総和で割った相対的な強度である。

ラジカル強度：（各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度）＊（√ｍ）

ラジカル強度は、各質量数（ｍ／ｚ）の測定強度に√ｍを掛け、此れに依り、ＱＭＳが持っている計測感度の質量依存性を補正する。

ｍ：分子量

ｚ：ＱＭＳ内で電離した価数

ソースパワー密度：

ソースパワー：デポジションを行う時の誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）電力（単位：Ｗ）

（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）

（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）

CH_2＝CF_2（ｍ/ｚ＝６４）の相対強度＊（ソースパワー密度の二乗）

（１）プラズマ生成する誘電体窓の面積：２，６４０ｃｍ^2

（２）プラズマ生成する領域の体積：４６，６００ｃｍ^3

[請求項9] 前記ｘ＝（デポジションガスの相対強度）＊（ソースパワー密度の二乗）において、

ｘの範囲は、

ソースパワー密度を（１）ソースパワー面積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^2）で表す場合は、

４．０＊１０$^{-7}$ ≦ ｘ ≦ ２．０＊１０$^{-6}$ である、又は、

ソースパワー密度を（２）ソースパワー体積密度（単位：Ｗ／ｃｍ^3）で表す場合は、

１．３＊１０$^{-9}$ ≦ ｘ ≦ ６．０＊１０$^{-9}$ である、請求項８に

記載の方法。

[請求項10] 請求項１に記載のデポジションガスのガス噴出部を有する、半導体製造装置。

[請求項11] 請求項１に記載のデポジションガスを用いて、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う、半導体の製造方法。

[請求項12] 請求項１に記載のデポジションガスの、半導体の製造用基板に対して、デポジションを行う、半導体製造の為の使用。