

明 細 書

発明の名称：

エッチングガス、エッチング方法、及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチングガス、エッチング方法、及び半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体の製造工程においては、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のケイ素化合物のパターニングや除去にドライエッチングが用いられる。ドライエッチングには高いエッチング選択性が要求される。すなわち、パターニングに用いるマスクに比べてケイ素化合物を選択的にエッチング可能であることが要求される。

この要求を満たす種々のエッチングガスが提案されており、例えば特許文献1には、ヘキサフルオロイソブテンを含有するエッチングガスが開示されている。ヘキサフルオロイソブテンはエッチング中に反応してポリマー化し、このポリマーの膜でマスクが被覆され保護されるため、高いエッチング選択性が得られやすい。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報 第6527214号

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、特許文献1に開示のエッチングガスを使用してエッチングを行うと、エッチング選択性が不十分となる場合があった。

本発明は、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とを有する被エッチング部材にエッチングガスを接触させてエッチングを行っ

た場合に、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ことができるエッチングガス、エッチング方法、及び半導体素子の製造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〕～〔９〕の通りである。

〔１〕 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が１以上７以下、 y が１以上７以下、 $x+y$ が８であるフルオロブテンを含有するエッチングガスであって、

銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が５０００質量ppb以下であるエッチングガス。

[0006] 〔２〕 アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素、並びに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度の総和が１００００質量ppb以下である〔１〕に記載のエッチングガス。

[0007] 〔３〕 前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム、及びカリウムのうち少なくとも一種であり、前記アルカリ土類金属がマグネシウム及びカルシウムの少なくとも一方である〔２〕に記載のエッチングガス。

〔４〕 前記フルオロブテンが１，１，１，４，４，４－ヘキサフルオロ－２－ブテン、１，１，１，２，４，４，４－ヘプタフルオロ－２－ブテン、３，３，４，４，４－ペンタフルオロ－１－ブテン、及び２，３，３，４，４，４－ヘキサフルオロ－１－ブテンから選ばれる少なくとも１つである〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のエッチングガス。

[0008] 〔５〕 〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のエッチングガスを、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がケイ素を含有するエッチング方法。

〔6〕 前記エッチングガスが含有する銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和を5000質量ppb以下とする金属不純物除去工程を、前記エッチング工程の前に備える〔5〕に記載のエッチング方法。

[0009] 〔7〕 前記エッチングガスが、前記フルオロブテンのみからなるガス、又は、前記フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスである〔5〕又は〔6〕に記載のエッチング方法。

〔8〕 前記希釈ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である〔7〕に記載のエッチング方法。

[0010] 〔9〕 〔5〕～〔8〕のいずれか一項に記載のエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、

前記被エッチング部材が、前記エッチング対象物及び前記非エッチング対象物を有する半導体基板であり、

前記半導体基板から前記エッチング対象物の少なくとも一部を前記エッチングにより除去する処理工程を備える半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ケイ素を含有するエッチング対象物を非エッチング対象物に比べて選択的にエッチングすることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [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の概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 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。

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。

- [0014] 本実施形態に係るエッチングガスは、一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ一般式中の x が 1 以上 7 以下、 y が 1 以上 7 以下、 $x + y$ が 8 であるフルオロブテンを含有するエッチングガスであって、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、及びケイ素 (Si) のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が 5000 質量 ppm 以下である。
- [0015] 本実施形態に係るエッチング方法は、上記本実施形態に係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。そして、本実施形態に係るエッチング方法においては、エッチング対象物はケイ素 (Si) を含有する。
- [0016] エッチングガスを被エッチング部材に接触させると、ケイ素を含有するエッチング対象物とエッチングガス中の上記フルオロブテンとが反応するため、エッチング対象物のエッチングが進行する。これに対して、マスク等の非エッチング対象物は上記フルオロブテンとほとんど反応しないので、非エッチング対象物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、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）。
- [0017] さらに、上記フルオロブテンは、ドライエッチング中に反応してポリマー化し、このポリマーの膜によって非エッチング対象物が被覆されエッチングから保護される。そのため、非エッチング対象物のエッチングがさらに進行しにくくなるので、上記フルオロブテンを含有するエッチングガスを用いて

エッチングを行えば、エッチング選択性がさらに高くなる。

[0018] ところが、エッチングガスが金属不純物を含有していると、金属不純物の触媒作用によって、上記フルオロブテンの炭素－炭素二重結合の解離が生じるため、ポリマーの膜の形成が抑制される。その結果、非エッチング対象物がポリマーの膜によって保護されにくくなり、非エッチング対象物のエッチングが進行しやすくなるため、エッチング選択性が低下するおそれがある。銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素は、上記フルオロブテンの炭素－炭素二重結合の解離を生じさせる触媒作用が高いため、エッチング選択性を大きく低下させるおそれがある。

[0019] 本実施形態に係るエッチングガスは、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素を含有していないか又は含有していてもその濃度が低いので、上記フルオロブテンの炭素－炭素二重結合の解離が生じにくい。よって、本実施形態に係るエッチングガスを用いて被エッチング部材のドライエッチングを行えば、非エッチング対象物へのポリマーの膜の形成が抑制されることが起こりにくいため、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ことができる。

[0020] 例えば、非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対象物のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、10以上となりやすい。エッチング選択比は、10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く、50以上であることがさらに好ましい。

[0021] 特許文献1に開示の技術においては、エッチングガス中の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度が考慮されていないため、特許文献1に開示のエッチングガスを使用してエッチングを行った場合には、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素によってヘキサフルオロイソブテンの炭素－炭素二重結合の解離が生じ、ポリマーの膜の形成が抑制される場合があった。その結果、非エッチング対象物がポリマーの膜によって保護されにくくなり、非エッチング対象物のエッチングが進行しやすくなるため、エッチング選択性が低下する場合があった。

- [0022] 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、ケイ素化合物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。
- [0023] 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。すなわち、本実施形態に係る半導体素子の製造方法は、本実施形態に係るエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、被エッチング部材が、エッチング対象物及び非エッチング対象物を有する半導体基板であり、半導体基板からエッチング対象物の少なくとも一部をエッチングにより除去する処理工程を備える。
- [0024] 本実施形態に係るエッチング方法は、エッチング対象物を精度よくエッチングすることができるので、例えば、3D-NAND型フラッシュメモリ、ロジックデバイス等の半導体素子の製造に対して使用することができる。また、本実施形態に係るエッチング方法には、半導体素子の更なる微細化や高集積化に対する貢献が期待できる。
- [0025] 以下、本実施形態に係るエッチングガス、エッチング方法、及び半導体素子の製造方法について、さらに詳細に説明する。

〔エッチング方法〕

本実施形態のエッチングは、プラズマを用いるプラズマエッチング、プラズマを用いないプラズマレスエッチングのいずれによっても達成できる。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。

[0026] 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、ケイ素を含有するエッチング対象物をより高い選択性でエッチングできる場合がある。

[0027] [フルオロブテン]

本実施形態に係るエッチングガスに含有されるフルオロブテンは、一般式 $C_4H_xF_y$ で表されるものであり、且つ、一般式中の x が 1 以上 7 以下、 y が 1 以上 7 以下、 $x + y$ が 8 との 3 つの条件を満たすものである。フルオロブテンの種類は、上記要件を満たしていれば特に限定されるものではなく、直鎖状のフルオロブテンでも分岐鎖状のフルオロブテン（イソブテン）でも使用可能であるが、フルオロ-1-ブテンに類するものとフルオロ-2-ブテンに類するものが好ましく使用可能である。

[0028] フルオロ-1-ブテンの具体例としては、 $CHF_2-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CF_3-CF_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CF_2$ 、 $CF_3-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CF=CF_2$ 、 $CHF_2-CF_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CHF$ 、 $CF_3-CF_2-CH=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_2F-CF_2-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CH_2-CF=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CHF-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CF_2-CH=CHF$ 、 $CHF_2-CF_2-CF=CH_2$ 、 $CF_3-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CF_3-CH_2-CF=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CH=CHF$ 、 $CF_3-CHF-CF=CH_2$ 、 $CF_3-CF_2-CH=CH_2$ 、 $CH_3-CHF-CF=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CH=CF_2$ 、 $CH_3-CF_2-CF=CHF$ 、 $CH_2F-CH_2-CF=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CH=CF_2$ 、 $CH_2F-CHF-CF=CHF$ 、 $CH_2F-CF_2-CH=CHF$ 、 $CH_2F-CF_2-CF=CH_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CH=CF_2$ 、 $CHF_2-CH_2-CF=CHF$ 、 $CHF_2-CHF-CH=CHF$ 、 CHF_2-C

$\text{HF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$
 F 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CH_3-CH_2
 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CHF}$
 $、\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2$
 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{C}$
 HF 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 CHF_2
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{C}$
 $\text{H}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 CH_3-
 $\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 CH_2F
 $-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$
 $=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 CH_3-
 $\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

[0029] フルオロ-2-ブテンの具体例としては、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 C
 $\text{F}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CF}$
 $-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 CH_3-
 $\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{C}$
 F_3 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 CHF_2-
 $\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$
 $、\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}$
 $=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$
 H_2F 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 CH_3-C
 $\text{H}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2$
 F 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 CH_3-
 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{C}$
 H_2F 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 CH_3-C
 $\text{H}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0030] これらのフルオロブテンは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を

併用してもよい。また、上記のフルオロブテンの一部には、シス・トランス異性体が存在するものがあるが、シス型、トランス型のいずれのフルオロブテンも、本実施形態に係るエッチングガスに使用することができる。

[0031] 上記のフルオロブテンの中でも、1気圧での沸点が50℃以下であるものが好ましく、40℃以下であるものがより好ましい。1気圧での沸点が上記範囲内であれば、フルオロブテンのガスを例えばプラズマエッチング装置に導入する際に、フルオロブテンのガスを導入する配管等の内部でフルオロブテンのガスが液化しにくい。そのため、フルオロブテンのガスの液化に起因する障害の発生を抑制することができるので、プラズマエッチング処理を効率的に行うことができる。

上記の観点から、フルオロブテンとしては、例えば、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（沸点9℃）、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン（沸点8℃）、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン（沸点3-6℃）、及び2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテン（沸点3-7℃）から選ばれる少なくとも1つが好ましい。

[0032] [エッチングガス]

エッチングガスは、上記のフルオロブテンを含有するガスである。エッチングガスは、上記のフルオロブテンのみからなるガスであってもよいし、上記のフルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスであってもよい。また、上記のフルオロブテンと希釈ガスと添加ガスを含有する混合ガスであってもよい。

希釈ガスとしては、窒素ガス（N₂）、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）から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0033] 添加ガスとしては、例えば、酸化性ガス、フルオロカーボンのガス、ハイドロフルオロカーボンのガスを用いることができる。酸化性ガスの具体例としては、酸素ガス（O₂）、オゾン（O₃）、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素

(CO_2)、一酸化窒素(NO)、一酸化二窒素(N_2O)、二酸化窒素(NO_2)が挙げられる。フルオロカーボンの具体例としては、四フッ化炭素(CF_4)、ヘキサフルオロメタン(C_2F_6)、オクタフルオロプロパン(C_3F_8)が挙げられる。ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、 CF_3H 、 CF_2H_2 、 CFH_3 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_5$ が挙げられる。これらの添加ガスは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0034] 希釈ガスの含有量は、エッチングガスの総量に対して90体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましい。また、添加ガスの含有量は、エッチングガスの総量に対して50体積%以下であることが好ましく、30体積%以下であることがより好ましい。

エッチングガス中のフルオロブテンの含有量は、エッチング速度を向上させる観点から、エッチングガスの総量に対して5体積%以上が好ましく、10体積%以上がさらに好ましい。また、フルオロブテンの使用量を抑制する観点から、エッチングガスの総量に対して90体積%以下が好ましく、80体積%以下がさらに好ましい。

[0035] [金属不純物]

本実施形態に係るエッチングガスは、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有しないが、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が5000質量ppb以下と低濃度であるため、前述したように上記フルオロブテンの炭素-炭素二重結合の解離が生じにくく、その結果、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ことができる。ここで、前記含有しないとは、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ない場合を意味する。

[0036] 上記のエッチング選択性の効果が十分に奏されるためには、エッチングガスが含有する銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和は、5000質量ppb以下である必要があるが、1000質量ppb以下である

ことが好ましく、100質量ppb以下であることがより好ましい。

[0037] 上記フルオロブテンの炭素－炭素二重結合の解離を生じにくくするためには、エッチングガスが含有する銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度は、それぞれ、1000質量ppb以下であることが好ましく、500質量ppb以下であることがより好ましい。

[0038] なお、銅、亜鉛、マンガン、コバルト及びケイ素の濃度の和は、1質量ppb以上であってもよい。

エッチングガス中の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ケイ素等の金属不純物の濃度は、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。

[0039] より高いエッチング選択性を実現するためには、エッチングガス中の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度とともに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度も低濃度とすることが好ましい。すなわち、エッチングガスが、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が5000質量ppb以下であることに加えて、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素、並びに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度の総和が10000質量ppb以下であることが好ましく、5000質量ppb以下であることがより好ましく、1000質量ppb以下であることがさらに好ましい。

なお、銅、亜鉛、マンガン、コバルト及びケイ素、並びに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度の総和は、2質量ppb以上であってもよい。

[0040] アルカリ金属としてはリチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）、フランシウム（Fr）が挙げられ、アルカリ土類金属としてはベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）

、ラジウム（R a）が挙げられる。

[0041] さらに、より高いエッチング選択性を実現するためには、エッチングガス中の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度とともに、チタン（T i）、ジルコニウム（Z r）、ハフニウム（H f）、ニオブ（N b）、タンタル（T a）、タングステン（W）、ルテニウム（R u）、ロジウム（R h）、パラジウム（P d）、白金（P t）、銀（A g）、金（A u）、カドミウム（C d）、スズ（S n）、及び鉛（P b）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

[0042] すなわち、エッチングガスが、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち少なくとも一種とを金属不純物として含有するとともに、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銀、金、カドミウム、スズ、及び鉛のうち少なくとも一種を金属不純物としてさらに含有する場合には、含有するこれら全ての金属不純物の濃度の和は1 5 0 0 0質量p p b以下であることが好ましく、1 0 0 0 0質量p p b以下であることがより好ましく、5 0 0 0質量p p b以下であることがさらに好ましい。

[0043] さらに、より高いエッチング選択性を実現するためには、エッチングガス中の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度、並びに、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銀、金、カドミウム、スズ、及び鉛の濃度とともに、クロム（C r）、モリブデン（M o）、鉄（F e）、ニッケル（N i）、アルミニウム（A l）、及びアンチモン（S b）の濃度も低濃度とすることが好ましい。

[0044] すなわち、エッチングガスが、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち少なくとも一種と、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銀、金、カドミウ

ム、スズ、及び鉛のうち少なくとも一種とを金属不純物として含有するとともに、クロム、モリブデン、鉄、ニッケル、アルミニウム、及びアンチモンのうち少なくとも一種を金属不純物としてさらに含有する場合には、含有するこれら全ての金属不純物の濃度の和は20000質量ppb以下であることが好ましく、15000質量ppb以下であることがより好ましく、10000質量ppb以下であることがさらに好ましい。

[0045] 上記した金属不純物は、金属単体、金属化合物、金属ハロゲン化物、金属錯体としてエッチングガス中に含有されている場合がある。エッチングガス中における金属不純物の形態としては、微粒子、液滴、気体等が挙げられる。なお、銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素は、上記フルオロブテンを合成する際に使用する原料、触媒、反応器、精製装置等に由来してエッチングガスに混入すると考えられる。

上記フルオロブテンから上記金属不純物を除去する方法（金属不純物除去工程において採用される不純物除去方法）としては、例えば、上記フルオロブテンをフィルターに通過させる方法、吸着剤を接触させる方法、蒸留で分離する方法等がある。そして、具体的には、例えば、ステンレス製シリンダーに上記フルオロブテンを封入し、0℃程度に保持した状態で、後述の実施例に記載の方法によって気相部を抜き出すことで、上記金属不純物の濃度が低下したフルオロブテンを得ることができる。このような金属不純物除去工程によって、エッチングガスが含有するアルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度の和を5000質量ppb以下とした後に、後述のエッチング工程を行うことが好ましい。

[0046] [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、10Pa以下とすることが好ましく、5Pa以下とすることがより好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、プラズマを安定して発生させやすい。一方、エッチング工程の圧力条件は0.05Pa以上であることが好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、電離イ

オンが多く発生し十分なプラズマ密度が得られやすい。

エッチングガスの流量は、チャンバーの大きさやチャンバー内を減圧する排気設備の能力に応じて、チャンバー内の圧力が一定に保たれるように適宜設定すればよい。

[0047] [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、高いエッチング選択性を得るためには200℃以下とすることが好ましく、マスク等の非エッチング対象物がエッチングされることをより抑制するためには150℃以下とすることがより好ましく、異方性エッチングを行うためには100℃以下とすることがさらに好ましい。ここで、温度条件の温度とは、被エッチング部材の温度であるが、エッチング装置のチャンバー内に設置された、被エッチング部材を支持するステージの温度を使用することもできる。

[0048] 上記のフルオロブテンは、200℃以下の温度では、マスク等の非エッチング対象物とほとんど反応しない。そのため、本実施形態に係るエッチング方法によって被エッチング部材をエッチングすれば、非エッチング対象物をほとんどエッチングすることなくエッチング対象物を選択的にエッチングすることができる。よって、本実施形態に係るエッチング方法は、パターン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、ケイ素を含有するエッチング対象物を所定の形状へ加工する方法などに利用可能である。

[0049] さらに、エッチング対象物及び非エッチング対象物の温度が200℃以下であれば、エッチング選択性が高くなりやすい。例えば、非エッチング対象物のエッチング速度に対するケイ素を含有するエッチング対象物のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、10以上となりやすい。

エッチングを行う際に発生させるプラズマと被エッチング部材との間の電位差を構成するバイアスパワーについては、所望するエッチング形状により0～10000Wから選択すればよく、選択的にエッチングを行う場合は0

～１０００Ｗ程度が好ましい。この電位差によって、異方性エッチングを行うことができる。

[0050] 〔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する被エッチング部材は、エッチング対象物と非エッチング対象物を有するが、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。

[0051] 〔エッチング対象物〕

エッチング対象物は、ケイ素を含有する材料のみで形成されているものであってもよいし、ケイ素を含有する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、ケイ素を含有する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。ケイ素を含有する材料としては、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、シリコンゲルマニウム（ＳｉＧｅ）が挙げられる。

[0052] 酸化ケイ素の例としては、二酸化ケイ素（ＳｉＯ₂）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Ｓｉ₃N₄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。

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。

[0053] 〔非エッチング対象物〕

非エッチング対象物は、上記のフルオロブテンと実質的に反応しないか、

又は、上記のフルオロブテン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。非エッチング対象物は、上記のような性質を有するならば特に限定されるものではないが、例えば、フォトレジスト、アモルファスカーボン、窒化チタンや、銅、ニッケル、コバルト等の金属や、これら金属の酸化物、窒化物が挙げられる。これらの中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、フォトレジスト、アモルファスカーボンがより好ましい。

[0054] フォトレジストは、溶解性をはじめとする物性が光や電子線などによって変化する感光性の組成物のことを意味する。例えば、g線用、h線用、i線用、KrF用、ArF用、F2用、EUV用などのフォトレジストが挙げられる。フォトレジストの組成は、半導体製造工程で一般的に使用されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、鎖状オレフィン、環状オレフィン、スチレン、ビニルフェノール、アクリル酸、メタクリレート、エポキシ、メラミン、及びグリコールから選ばれる少なくとも一種のモノマーから合成されるポリマーを含有する組成物が挙げられる。

[0055] 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。

[0056] なお、パターニング後に残った非エッチング対象物は、半導体素子製造工程で一般的に用いられる除去方法により除去可能である。例えば、酸素プラズマやオゾンなどの酸化性ガスによるアッシングや、APM（アンモニア水

と過酸化水素水の混合液)、S P M (硫酸と過酸化水素水の混合液)や有機溶剤などの薬液を用いる溶解除去が挙げられる。

[0057] 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、プラズマを用い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。

[0058] 図1のエッチング装置は、内部でエッチングが行われるチャンバー10と、チャンバー10の内部にプラズマを生成するプラズマ発生装置(図示せず)と、エッチングする被エッチング部材12をチャンバー10の内部に支持するステージ11と、被エッチング部材12の温度を測定する温度計14と、チャンバー10の内部のガスを排出するための排気用配管13と、排気用配管13に設けられチャンバー10の内部を減圧する真空ポンプ15と、チャンバー10の内部の圧力を測定する圧力計16と、を備えている。

[0059] プラズマ発生装置のプラズマ生成機構の種類は特に限定されるものではなく、平行板に高周波電圧をかけるものであってもよいし、コイルに高周波電流を流すものであってもよい。プラズマ中で被エッチング部材12に高周波電圧をかけると被エッチング部材12に負の電圧がかかり、プラスイオンが被エッチング部材12に高速且つ垂直に入射するので、異方性エッチングが可能となる。

[0060] また、図1のエッチング装置は、チャンバー10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、フルオロブテンのガスを供給するフルオロブテンガス供給部1と、希釈ガスを供給する希釈ガス供給部2と、フルオロブテンガス供給部1とチャンバー10を接続するフルオロブテンガス供給用配管5と、フルオロブテンガス供給用配管5の中間部に希釈ガス供給部2を接続する希釈ガス供給用配管6と、を有している。

[0061] さらに、フルオロブテンガス供給用配管5には、フルオロブテンガスの圧

力を制御するフルオロブテンガス圧力制御装置 7 と、フルオロブテンガスの流量を制御するフルオロブテンガス流量制御装置 3 と、が設けられている。さらに、希釈ガス供給用配管 6 には、希釈ガスの圧力を制御する希釈ガス圧力制御装置 8 と、希釈ガスの流量を制御する希釈ガス流量制御装置 4 と、が設けられている。なお、希釈ガス供給部 2、希釈ガス流量制御装置 4、希釈ガス供給用配管 6、希釈ガス圧力制御装置 8 と同様の形態で、添加ガスを供給する設備を併設してもよい（図示せず）。

[0062] そして、エッチングガスとしてフルオロブテンガスをチャンバー 10 に供給する場合には、チャンバー 10 の内部を真空ポンプ 15 で減圧した上で、フルオロブテンガス供給部 1 からフルオロブテンガス供給用配管 5 にフルオロブテンガスを送り出すことにより、フルオロブテンガス供給用配管 5 を介してフルオロブテンガスがチャンバー 10 に供給されるようになっている。

[0063] また、エッチングガスとしてフルオロブテンガスと不活性ガス等の希釈ガスとの混合ガスを供給する場合には、チャンバー 10 の内部を真空ポンプ 15 で減圧した上で、フルオロブテンガス供給部 1 からフルオロブテンガス供給用配管 5 にフルオロブテンガスを送り出すとともに、希釈ガス供給部 2 からフルオロブテンガス供給用配管 5 に希釈ガス供給用配管 6 を介して希釈ガスを送り出す。これにより、フルオロブテンガス供給用配管 5 の中間部においてフルオロブテンガスと希釈ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがフルオロブテンガス供給用配管 5 を介してチャンバー 10 に供給されるようになっている。

[0064] なお、フルオロブテンガス供給部 1 及び希釈ガス供給部 2 の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ポンベやシリンダーなどであってもよい。また、フルオロブテンガス流量制御装置 3 及び希釈ガス流量制御装置 4 としては、例えば、マスフローコントローラーやフローメーターなどが利用できる。

[0065] エッチングガスをチャンバー 10 へ供給する際には、エッチングガスの供給圧力（すなわち、図 1 におけるフルオロブテンガス圧力制御装置 7 の値）

を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給圧力は、 1 Pa 以上 0.2 MPa 以下とすることが好ましく、 10 Pa 以上 0.1 MPa 以下とすることがより好ましく、 50 Pa 以上 50 kPa 以下とすることがさらに好ましい。エッチングガスの供給圧力が上記範囲内であれば、チャンバー10へのエッチングガスの供給が円滑に行われるとともに、図1のエッチング装置が有する部品（例えば、前記各種装置や前記配管）に対する負荷が小さい。

[0066] また、チャンバー10内に供給されたエッチングガスの圧力は、被エッチング部材12の表面を均一にエッチングするという観点から、 1 Pa 以上 80 kPa 以下であることが好ましく、 10 Pa 以上 50 kPa 以下であることがより好ましく、 100 Pa 以上 20 kPa 以下がさらに好ましい。チャンバー10内のエッチングガスの圧力が上記範囲内であれば、十分なエッチング速度が得られるとともに、エッチング選択比が高くなりやすい。

[0067] エッチングガスを供給する以前のチャンバー10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 10 kPa 未満であることが好ましく、 1 Pa 以上 2 kPa 以下であることがより好ましい。

[0068] エッチングガスの供給圧力と、エッチングガスを供給する以前のチャンバー10内の圧力との差圧は、 0.5 MPa 以下であることが好ましく、 0.3 MPa 以下であることがより好ましく、 0.1 MPa 以下であることがさらに好ましい。差圧が上記範囲内であれば、チャンバー10へのエッチングガスの供給が円滑に行われやすい。

エッチングガスをチャンバー10へ供給する際には、エッチングガスの温度を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給温度は、 0°C 以上 150°C 以下であることが好ましい。

[0069] エッチングの処理時間（以下、「エッチング時間」と記すこともある）は、被エッチング部材12が有するエッチング対象物をどの程度エッチングしたいかによって任意に設定できるが、半導体素子製造プロセスの生産効率を

考慮すると、60分以内であることが好ましく、40分以内であることがより好ましく、20分以内であることがさらに好ましい。なお、エッチングの処理時間とは、チャンバー10の内部において、エッチングガスを被エッチング部材12に接触させている時間を指す。

[0070] 本実施形態に係るエッチング方法は、図1のエッチング装置のような、半導体素子製造工程に使用される一般的なプラズマエッチング装置を用いて行うことができ、使用可能なエッチング装置の構成は特に限定されない。

例えば、フルオロブテンガス供給用配管5と被エッチング部材12との位置関係は、エッチングガスを被エッチング部材12に接触させることができるならば、特に限定されない。また、チャンバー10の温度調節機構の構成についても、被エッチング部材12の温度を任意の温度に調節できればよいので、ステージ11上に温度調節機構を直接備える構成でもよいし、外付けの温度調節器でチャンバー10の外側からチャンバー10に加温又は冷却を行ってもよい。

[0071] また、図1のエッチング装置の材質は、使用するフルオロブテンに対する耐腐食性を有し、且つ、所定の圧力に減圧できるものであれば特に限定されない。例えば、エッチングガスに接触する部分には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金、銅、コバルト等の金属や、アルミナ等のセラミックや、フッ素樹脂等を使用することができる。

[0072] ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。また、フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テフロン（登録商標）、バイトン（登録商標）、カルレッツ（登録商標）等が挙げられる。

実施例

[0073] 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

属不純物を種々の濃度で含有するフルオロブテンを調製した。フルオロブテンの調製例を以下に説明する。

(調製例 1)

マンガン鋼製の容量 1 L のシリンダーを 5 個用意した。それらシリンダーを順に、シリンダー A、シリンダー B、シリンダー C、シリンダー D、シリンダー E と呼ぶ。シリンダー A には 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン (沸点: 9°C) 500 g を充填し、0°C に冷却することにより液化させ、ほぼ 100 kPa の状態で液相部と気相部とを形成させた。シリンダー B、C、D、E は、真空ポンプで内部を 1 kPa 以下に減圧した後、-78°C に冷却した。

[0074] シリンダー A の気相部が存在している上側出口から 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス 400 g を抜き出し、減圧状態のシリンダー B へ移送した。シリンダー A に残った 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン 100 g を、サンプル 1-1 とする。その後、シリンダー A に残存している 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを上側出口から抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0075]

[表1]

	アルカリ金属の濃度		アルカリ土類金属の濃度		合計	銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ケイ素の濃度					合計
	Na	K	Mg	Ca		Cu	Zn	Mn	Co	Si	
サンプル1-5	—	—	—	—	—	16	15	8	7	19	65
サンプル1-4	—	—	—	—	—	66	63	54	55	62	300
サンプル1-3	—	—	—	—	—	212	209	153	159	189	922
サンプル1-2	915	920	848	877	3560	783	774	613	616	678	3464
サンプル1-1	—	—	—	—	—	1331	1329	1206	1219	1290	6375

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

- [0076] 次に、シリンダーBを約0℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーBの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス300gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。シリンダーBに残った1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン100gを、サンプル1-2とする。その後、シリンダーBに残存している1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを上側出口から抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。
- [0077] 次に、シリンダーCを約0℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーCの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス200gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。シリンダーCに残った1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン100gを、サンプル1-3とする。その後、シリンダーCに残存している1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを上側出口から抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。
- [0078] 次に、シリンダーDを約0℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーDの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーEへ移送した。シリンダーDに残った1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン100gを、サンプル1-4とする。その後、シリンダーDに残存している1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを上側出口から抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。
- [0079] また、シリンダーE内の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン100gを、サンプル1-5とする。シリンダーEの気相部が存在している上側出口から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのガスを抜き出し、誘導結合プラズマ質量分析計で各種金属不純物の濃度を

測定した。結果を表 1 に示す。

[0080] (調製例 2)

フルオロブテンとして 1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 2-1 ~ 2-5 を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表 2 に示す。

[0081]

[表2]

	アルカリ金属の濃度			アルカリ土類金属の濃度			銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ケイ素の濃度						合計
	Na	K		Mg	Ca		Cu	Zn	Mn	Co	Si		
サンプル2-5	—	—	—	—	—	—	13	17	6	8	23	67	
サンプル2-4	—	—	—	—	—	—	64	61	52	56	59	292	
サンプル2-3	—	—	—	—	—	—	203	210	147	151	177	888	
サンプル2-2	913	905		822	856	3496	764	749	582	591	658	3344	
サンプル2-1	—	—	—	—	—	—	1297	1307	1199	1184	1248	6235	

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0082] (調製例 3)

フルオロブテンとして 3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテンを使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 3-1 ~ 3-5 を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表 3 に示す。

[0083]

[表3]

	アルカリ金属の濃度		アルカリ土類金属の濃度		合計	銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ケイ素の濃度					合計
	Na	K	Mg	Ca		Cu	Zn	Mn	Co	Si	
サンプル3-5	—	—	—	—	—	14	18	8	7	19	66
サンプル3-4	—	—	—	—	—	61	58	47	52	63	281
サンプル3-3	—	—	—	—	—	196	199	138	147	184	864
サンプル3-2	907	907	788	877	3479	759	737	574	588	661	3319
サンプル3-1	—	—	—	—	—	1288	1274	1183	1197	1285	6227

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0084] (調製例 4)

フルオロブテンとして 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンを使用した点以外は、調製例 1 と同様の操作を行って、サンプル 4-1 ~ 4-5 を調製した。そして、それぞれのサンプルの各種金属不純物の濃度を誘導結合プラズマ質量分析計で測定した。結果を表 4 に示す。

[0085]

[表4]

	アルカリ金属の濃度		アルカリ土類金属の濃度		合計	銅、亜鉛、マンガン、コバルト、ケイ素の濃度					合計
	Na	K	Mg	Ca		Cu	Zn	Mn	Co	Si	
サンプル4-5	—	—	—	—	—	17	18	9	7	17	68
サンプル4-4	—	—	—	—	—	65	61	47	48	59	280
サンプル4-3	—	—	—	—	—	202	198	141	145	193	879
サンプル4-2	924	921	790	794	3429	764	757	601	599	684	3405
サンプル4-1	—	—	—	—	—	1305	1294	1213	1203	1296	6311

*)数値の単位は質量ppbである。また、「—」は、測定データが無いことを表す。

[0086] (実施例 1)

半導体ウェハの表面上に、厚さ 1000 nm のシリコン酸化膜と、厚さ 1000 nm のシリコン窒化膜と、厚さ 1000 nm のフォトレジスト膜とを、積層せず、それぞれ表面に露出するように形成して、これを試験体とした。そして、サンプル 1-5 の 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを用いて、試験体のエッチングを行った。

[0087] エッチング装置としては、サムコ株式会社製の ICP エッチング装置 RIE-230 i P を使用した。具体的には、サンプル 1-5 の 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを流量 10 mL/min で、酸素ガスを流量 10 mL/min で、アルゴンを流量 30 mL/min でそれぞれ独立してチャンバー内に導入して、チャンバー内でエッチングガスを調製し、高周波電圧を 500 W で印加して、チャンバー内でエッチングガスをプラズマ化した。そして、圧力 3 Pa、温度 20℃、バイアスパワー 100 W のエッチング条件で、チャンバー内の試験体のエッチングを行った。

[0088] エッチングが終了したら、チャンバー内から試験体を取り出して、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びフォトレジスト膜の厚さを測定し、エッチング前の各膜からの厚さの減少量を算出した。この減少量をエッチング時間で除することにより、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が 1 nm/min 未満、シリコン酸化膜のエッチング速度が 64 nm/min、シリコン窒化膜のエッチング速度が 57 nm/min であった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜が、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に比べて選択的にエッチングされることが確認された。

[0089] (実施例 2 ~ 16 及び比較例 1 ~ 4)

実施例 2 ~ 16 及び比較例 1 ~ 4 におけるエッチング条件及びエッチング結果を、実施例 1 との対比で、表 5 に示す。すなわち、表 5 に示した条件以外は、実施例 1 と同等の条件でエッチングを行った。

[0090]

[表5]

	サンプル	エッチング速度(nm/min)		
		非エッチング対象物	エッチング対象物	
		フォトリジスト膜	シリコン酸化膜	シリコン窒化膜
実施例1	サンプル1-5	1未満	64	57
実施例2	サンプル1-4	2	66	60
実施例3	サンプル1-3	3	78	71
実施例4	サンプル1-2	7	83	77
比較例1	サンプル1-1	18	81	78
実施例5	サンプル2-5	1未満	72	67
実施例6	サンプル2-4	3	81	75
実施例7	サンプル2-3	5	94	81
実施例8	サンプル2-2	8	87	83
比較例2	サンプル2-1	47	85	78
実施例9	サンプル3-5	1未満	51	44
実施例10	サンプル3-4	1未満	54	50
実施例11	サンプル3-3	2	60	54
実施例12	サンプル3-2	5	61	56
比較例3	サンプル3-1	13	61	54
実施例13	サンプル4-5	1未満	62	56
実施例14	サンプル4-4	1未満	71	59
実施例15	サンプル4-3	4	77	65
実施例16	サンプル4-2	6	83	71
比較例4	サンプル4-1	21	82	76

[0091] 上記の実施例の結果から、エッチングガスが含有する銅、亜鉛、マンガ
ン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が小さいと、非エッチング対象物に比べ
てエッチング対象物が選択的にエッチングされ、エッチング選択比が10以
上となることが分かる。一方、上記の比較例の結果から、エッチングガスが
含有する銅、亜鉛、マンガ、コバルト、及びケイ素の濃度の和が大きいと
、エッチング対象物の非エッチング対象物に対するエッチング選択性が低下
し、エッチング選択比が10未満となることが分かる。

符号の説明

- [0092] 1・・・フルオロブテンガス供給部
 2・・・希釈ガス供給部
 3・・・フルオロブテンガス流量制御装置
 4・・・希釈ガス流量制御装置

- 5 . . . フルオロブテンガス供給用配管
- 6 . . . 希釈ガス供給用配管
- 7 . . . フルオロブテンガス圧力制御装置
- 8 . . . 希釈ガス圧力制御装置
- 1 0 . . . チャンバー
- 1 1 . . . ステージ
- 1 2 . . . 被エッチング部材
- 1 3 . . . 排気用配管
- 1 4 . . . 温度計
- 1 5 . . . 真空ポンプ
- 1 6 . . . 圧力計

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の x が 1 以上 7 以下、 y が 1 以上 7 以下、 $x + y$ が 8 であるフルオロブテンを含有するエッチングガスであって、
- 銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素のうち少なくとも一種を金属不純物として含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和が 5 0 0 0 質量 p p b 以下であるエッチングガス。
- [請求項2] アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち少なくとも一種を前記金属不純物としてさらに含有するか又は含有せず、前記含有する場合の銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素、並びに、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の濃度の総和が 1 0 0 0 0 質量 p p b 以下である請求項 1 に記載のエッチングガス。
- [請求項3] 前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム、及びカリウムのうち少なくとも一種であり、前記アルカリ土類金属がマグネシウム及びカルシウムの少なくとも一方である請求項 2 に記載のエッチングガス。
- [請求項4] 前記フルオロブテンが 1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン、及び 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエッチングガス。
- [請求項5] 請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエッチングガスを、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がケイ素を含有するエッチング方法。

- [請求項6] 前記エッチングガスが含有する銅、亜鉛、マンガン、コバルト、及びケイ素の濃度の和を5000質量ppb以下とする金属不純物除去工程を、前記エッチング工程の前に備える請求項5に記載のエッチング方法。
- [請求項7] 前記エッチングガスが、前記フルオロブテンのみからなるガス、又は、前記フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスである請求項5又は請求項6に記載のエッチング方法。
- [請求項8] 前記希釈ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である請求項7に記載のエッチング方法。
- [請求項9] 請求項5～8のいずれか一項に記載のエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、
前記被エッチング部材が、前記エッチング対象物及び前記非エッチング対象物を有する半導体基板であり、
前記半導体基板から前記エッチング対象物の少なくとも一部を前記エッチングにより除去する処理工程を備える半導体素子の製造方法。