

明 細 書

発明の名称：

ドライエッチング方法、半導体素子の製造方法、及びクリーニング方法
技術分野

[0001] 本発明は、ドライエッチング方法、半導体素子の製造方法、及びクリーニング方法に関する。

背景技術

[0002] チタン（Ti）、インジウム（In）、スズ（Sn）等の金属を含有する材料は、半導体素子のハードマスクや電極材料として用いられる場合がある。前記金属を含有する材料を半導体素子材料として利用するためには、前記金属を含有する材料を所望の形状へと微細加工する技術が必要となるが、前記金属を含有する材料の多くは、蒸気圧をほとんど持たない難エッチング材料である。

そのため、従来は、酸化剤、キレート剤、フッ化物イオン等を含有する溶液を接触させることによって前記金属を含有する材料を除去するウエットエッチング法による微細加工が主流であった（例えば特許文献1を参照）。

しかしながら、ウエットエッチング法を半導体素子のエッチングプロセスとして採用すると、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までもがエッチングされて、半導体素子の特性が失われてしまうおそれがあった。

[0003] 一方、半導体素子の表面や半導体素子の製造装置のチャンバーの内面などから、半導体素子を構成する材料をドライエッチング法で除去する方法が知られている。例えば特許文献2には、半導体素子の製造のための処理に伴ってチャンバーの内面に堆積した金属堆積物を除去する方法が開示されている。特許文献2に開示の方法は、フッ素ガス以外のハロゲン単体ガスとフッ素ガスとを半導体素子の製造装置のチャンバー内に同時に供給することによってチャンバー内でハロゲンフッ化物を生成させ、このハロゲンフッ化物を含

有するエッチングガスを金属堆積物に接触させることによって金属堆積物を除去するという方法である。

しかしながら、特許文献2に開示の方法では、ハロゲンフッ化物の生成に高温を要するため、半導体素子の製造装置への負荷が大きいという問題があった。また、エッチングガスがハロゲンフッ化物と未反応のハロゲン単体ガスとの混合ガスとなるため、十分なエッチング速度が得られないおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公表公報 2008年第536312号

特許文献2：日本国特許公開公報 2001年第267241号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、プラズマを用いることなく、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するエッチング対象物を選択的に且つ十分なエッチング速度でエッチングすることができるドライエッチング方法、半導体素子の製造方法、及びクリーニ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

[0006] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の[1]～[11]の通りである。

[1] 臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化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、プラズマを用いずに前記エッチング対象物をエッチングするドライエッチング工程を備え、前記エッチング対象物が、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するドライエッチング方法。

[0007] [2] 前記ハロゲンフッ化物が、一フッ化臭素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種である[1]に記載のドライエッチング方法。

[3] 前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物と不活性ガスを含有する混合ガスである[1]又は[2]に記載のドライエッチング方法。

[0008] [4] 前記エッチングガス中に含有されるハロゲン単体ガスの含有量が5体積%未満である[1]～[3]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[5] 前記ドライエッチング工程を40℃以上250℃以下の温度条件で行う[1]～[4]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[6] 前記ドライエッチング工程を80℃以上150℃以下の温度条件で行う[1]～[4]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[7] 前記ドライエッチング工程を1Pa以上100kPa以下の圧力条件で行う[1]～[6]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[0009] [8] 前記被エッチング部材は、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、前記エッチング対象物とを有し、

前記非エッチング対象物は、銅、ニッケル、コバルト、及びフォトレジストから選ばれる少なくとも一種を有し、

前記非エッチング対象物に対して前記エッチング対象物を選択的にエッチングする[1]～[7]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[9] 前記エッチング対象物は、前記金属の単体、前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物、及び前記金属の酸フッ化物から選ばれる少なくとも一種である[1]～[8]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[0010] [10] [1]～[9]のいずれか一項に記載のドライ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。

[0011] [11] [1]～[9]のいずれか一項に記載のドライエッチング方法を用いて、半導体素子の製造装置のチャンバーの内面をクリーニングするクリーニング方法であって、

前記被エッチング部材が前記チャンバーであり、前記チャンバーは、その内面に、前記半導体素子の製造装置の稼働に伴って付着した付着物を有しており、前記付着物が前記エッチング対象物であり、

前記チャンバーの内面から前記付着物を前記エッチングにより除去するクリーニング工程を備えるクリーニング方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、プラズマを用いることなく、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属元素を含有するエッチング対象物を選択的に且つ十分なエッチング速度でエッチングすることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係るドライ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。

[図2]本発明に係るドライ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別の例の概略図である。

[図3]実施例、比較例、及び参考例で用いた試験片を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

[0015] 本実施形態に係るドライエッチング方法は、臭素（Br）又はヨウ素（I）とフッ素（F）との化合物であるハロゲンフッ化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、プラズマを用いずにエッチング対象物をエッチングするドライエッチング工程を備える。そして、エッチング対象物は、チタン（Ti）、インジウム（In）、及びスズ（Sn）から選ばれる少なくとも一種の金属を含有する。

[0016] エッチングガスをエッチング対象物に接触させると、エッチングガス中のハロゲンフッ化物とエッチング対象物中の前記金属とが反応して、前記金属のフッ化物が生成する。前記金属のフッ化物は揮発性を有するため、前記金属のフッ化物が揮発することによりエッチング対象物のエッチングが進行する。

[0017] よって、本実施形態に係るドライエッチング方法によれば、プラズマを用いることなく、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するエッチング対象物を選択的に且つ十分なエッチング速度でエッチングすることができる。すなわち、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に対して、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。非エッチング対象物については、後に詳述する。

[0018] また、本実施形態に係るドライエッチング方法によれば、プラズマを用いることなくエッチング対象物をエッチングすることができるので、高価なプラズマ発生装置を用いてエッチングを行う必要がない。そのため、エッチング対象物のエッチングを低コストで行うことができる。また、プラズマを用いないことから、エッチング装置を構成する部材（例えばチャンバー）、エッチング装置に接続する配管、後述する半導体素子の製造装置を構成する部材（例えばチャンバー）、後述する半導体素子の製造装置に接続する配管などに腐食が生じにくい。

[0019] 本実施形態に係るドライエッチング方法は、半導体素子の製造や、半導体素子の製造装置のチャンバーの内面のクリーニング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

ドライ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、前記エッチング対象物を有する半導体基板であり、半導体基板から前記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。

[0020] 本実施形態に係る半導体素子の製造方法の一例を挙げる。この例の製造方法は、半導体基板の表面上にエッチング対象物からなる層を形成する成膜工程と、このエッチング対象物の層の上に所定パターンを有するマスクを形成するマスク形成工程と、マスクが形成されたエッチング対象物の層のエッチングを本実施形態に係るドライエッチング方法により行う処理工程と、を備える。処理工程によって、エッチング対象物の層のうちマスクに覆われていない部分が除去されるので、エッチング対象物の層に上記のパターンが転写されて、半導体素子が得られる。

[0021] また、本実施形態に係るクリーニング方法は、本実施形態に係るドライエッチング方法を用いて半導体素子の製造装置のチャンバーの内面をクリーニングするクリーニング方法であって、被エッチング部材がチャンバーである。チャンバーは、その内面に、半導体素子の製造装置の稼働に伴って付着した付着物を有しており、この付着物が前記エッチング対象物である。そして、本実施形態に係るクリーニング方法は、チャンバーの内面から付着物をエッチングにより除去するクリーニング工程を備える。

[0022] 例えば、前述した本実施形態に係る半導体素子の製造方法の一例における成膜工程や処理工程によって、これら成膜工程及び処理工程が行われるチャンバーの内面に、前記エッチング対象物からなる不要な付着物が付着する場合がある。よって、成膜工程の終了後と処理工程の終了後の一方又は両方のタイミングで前記クリーニング工程を実施すれば、エッチングによってチャンバーの内面から付着物を除去することができる。

[0023] 以下、本実施形態に係るドライエッチング方法、半導体素子の製造方法、及びクリーニング方法について、さらに詳細に説明する。

〔ハロゲンフッ化物〕

ハロゲンフッ化物の種類は、臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であれば特に限定されるものではないが、一フッ化臭素 (BrF)、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)、及び七フッ化ヨウ素 (IF_7) から選ばれる少なくとも一種が好ましい。これらのハロゲンフッ化物の中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、五フッ化臭素及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

[0024] [エッチングガス]

エッチングガスは、ハロゲンフッ化物を含有するガスである。エッチングガスは、ハロゲンフッ化物のみからなるガスであってもよいし、ハロゲンフッ化物と他種のガスを含有する混合ガスであってもよい。エッチングガスがハロゲンフッ化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ハロゲンフッ化物の含有量は、十分なエッチング速度でエッチング対象物をエッチングするためには、1体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましく、10体積%以上であることがさらに好ましい。

[0025] エッチングガスがハロゲンフッ化物と他種のガスを含有する混合ガスである場合、他種のガスとして不活性ガスを用いることができる。すなわち、エッチングガスは、ハロゲンフッ化物と不活性ガスを含有する混合ガスであってもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス (N_2)、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。エッチングガス中に含有される不活性ガスの含有量は、特に限定されるものではないが、0体積%超過90体積%以下とすることができる。

[0026] なお、エッチングガス中には、ハロゲン単体ガス、すなわちフッ素ガス (F_2)、塩素ガス (Cl_2)、臭素ガス (Br_2)、ヨウ素ガス (I_2) 等が含有されていてもよい。ただし、十分なエッチング速度でエッチング対象物をエッチングするためには、エッチングガス中に含有されるハロゲン単体ガスの含有量は、可能な限り低濃度とすることが好ましい。具体的には、エッチン

グガス中に含有されるハロゲン単体ガスの含有量は、5体積%未満とすることが好ましく、1体積%以下とすることがより好ましく、1000体積ppm以下とすることがさらに好ましい。

[0027] [ドライエッチング工程の温度条件]

本実施形態に係るドライエッチング方法におけるドライエッチング工程の温度条件は、ハロゲンフッ化物がエッチング時の圧力において気体状で存在することができるならば特に限定されるものではないが、40℃以上250℃以下とすることが好ましく、45℃以上250℃未満とすることがより好ましく、50℃以上200℃以下とすることがさらに好ましい。ここで、前記温度条件の温度とは、被エッチング部材の温度であり、エッチング装置のチャンバー内のステージの温度を使用することもできる。

[0028] 温度条件が40℃以上であれば、ハロゲンフッ化物が気体状で存在することができるとともに、エッチング対象物のエッチング速度がより高くなりやすい。一方、温度条件が250℃以下であれば、過大な時間とエネルギーを要することなくエッチングを行うことができる、エッチング装置や半導体素子の製造装置への負荷が小さい、本来エッチングされるべきではない部分（例えば、後述する非エッチング対象物）がエッチングされることを抑制することができる等の利点がある。

[0029] [ドライエッチング工程の圧力条件]

本実施形態に係るドライエッチング方法におけるドライエッチング工程の圧力条件は、ハロゲンフッ化物がエッチング時の圧力において気体状で存在することができるならば特に限定されるものではないが、1Pa以上100kPa以下とすることが好ましく、1kPa以上90kPa以下とすることがより好ましく、2kPa以上80kPa以下とすることがさらに好ましく、5kPa以上50kPa以下とすることが特に好ましい。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。

[0030] [エッチング対象物]

エッチングガスによりエッチングされるエッチング対象物は、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するが、前記金属の単体でもよいし、前記金属の化合物でもよい。あるいは、エッチング対象物は、前記金属の単体及び前記金属の化合物の少なくとも一方を含有する混合物でもよい。

[0031] 前記金属の単体及び前記金属の化合物の少なくとも一方を含有する混合物の例としては、前記金属と別の金属との合金、前記金属の単体及び前記金属の化合物の少なくとも一方と他の材質の材料との混合物、前記金属の単体及び前記金属の化合物の少なくとも一方と不純物との混合物などが挙げられる。これらの混合物は、前記金属の単体と前記金属の化合物を合計で10モル%以上含有することが好ましく、20モル%以上含有することがより好ましく、30モル%以上含有することがさらに好ましい。

[0032] 前記金属の化合物としては、前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物、前記金属の酸フッ化物が挙げられる。前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物、前記金属の酸フッ化物とは、それぞれ、前記金属と酸素原子（O）からなる化合物、前記金属と窒素原子（N）からなる化合物、前記金属と酸素原子と窒素原子からなる化合物、前記金属と酸素原子とフッ素原子からなる化合物を意味する。前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物、前記金属の酸フッ化物の形態は特に限定されるものではなく、例えば、膜状、箔状、粉末状、粒子状、塊状でもよい。

[0033] 前記金属の化合物における前記金属と酸素原子、窒素原子、フッ素原子の比率は特に限定されるものではないが、前記金属の酸化物は、例えば、 M_xO_y （Mはチタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属であり、x及びyはそれぞれ独立に1以上の整数である。）で表される化合物であり、前記金属を好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。具体的には、 MO 、 M_2O_3 、 MO_2 、 MO_3 、 M_3O_4 、 M_2O_5 で表される化合物などが挙げら

れる。

- [0034] 前記金属の窒化物は、例えば、 M_aN_b （Mはチタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属であり、a及びbはそれぞれ独立に1以上の整数である。）で表される化合物であり、前記金属を好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。具体的には、 MN 、 M_2N 、 M_3N_2 、 M_3N_4 、 M_4N 、 M_7N_3 、 $M_{16}N_2$ で表される化合物が挙げられる。
- [0035] 前記金属の酸窒化物は、例えば、 $M_cN_dO_e$ （Mはチタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属であり、c、d、及びeはそれぞれ独立に1以上の整数である。）で表される化合物であり、前記金属を好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。
- [0036] 前記金属の酸フッ化物は、例えば、 $M_fF_gO_h$ （Mはチタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属であり、f、g、及びhはそれぞれ独立に1以上の整数である。）で表される化合物であり、前記金属を好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上含有する化合物である。
- [0037] エッチングガス中のハロゲンフッ化物、例えば五フッ化臭素ガスは、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するエッチング対象物と所定の反応温度で反応し、金属のフッ化物等と推測される反応生成物が生じる。金属のフッ化物の推定構造は、ハロゲンフッ化物とエッチング対象物の組み合わせによって異なるが、例えば、 M_qF_r や $M_qO_sF_t$ 等が考えられる。ただし、Mはチタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属であり、q、r、s、及びtはそれぞれ独立に1以上の整数である。金属のフッ化物は、前記金属の単体、前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物等と比べて蒸気圧が高いため、エッチングにおける温度条件及び圧力条件で揮発し、除去される。
- [0038] [非エッチング対象物]

銅、ニッケル、コバルト、及びフォトレジストから選ばれる少なくとも一種を有する非エッチング対象物は、ハロゲンフッ化物との反応が極めて遅いか、又は、ハロゲンフッ化物との反応により生成する反応生成物の蒸気圧が低い場合、エッチングはほとんど進行しない。

[0039] よって、エッチング対象物と非エッチング対象物とを有する被エッチング部材を、本実施形態に係るドライエッチング方法を用いてエッチングした場合には、非エッチング対象物に対し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。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。

[0040] 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、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート、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。なお、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸の一方又は両方を意味し、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの一方又は両方を意味する。

[0041] 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ドライエッチ

ング方法の一例を説明する。図1のエッチング装置は、プラズマを用いないプラズマレス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。

[0042] 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、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。

[0043] 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、ハロゲンフッ化物のガスを供給するハロゲンフッ化物ガス供給部1と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部2と、ハロゲンフッ化物ガス供給部1とチャンバー10を接続するハロゲンフッ化物ガス供給用配管5と、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5の中間部に不活性ガス供給部2を接続する不活性ガス供給用配管6と、を有している。

[0044] さらに、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5には、ハロゲンフッ化物ガスの圧力を測定する圧力計7と、ハロゲンフッ化物ガスの流量を制御するハロゲンフッ化物ガス流量制御装置3と、が設けられている。さらに、不活性ガス供給用配管6には、不活性ガスの圧力を制御する不活性ガス圧力制御装置8と、不活性ガスの流量を制御する不活性ガス流量制御装置4と、が設けられている。

[0045] そして、エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスをチャンバー10に供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部1からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲンフッ化物ガスを送り出すことにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5を介してハロゲンフッ化物ガスがチャンバー10に供給されるようになっている。

[0046] また、エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスの混合ガ

スを供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部 1 からハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 にハロゲンフッ化物ガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部 2 からハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 に不活性ガス供給用配管 6 を介して不活性ガスを送り出す。これにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 の中間部においてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがハロゲンフッ化物ガス供給用配管 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。

[0047] なお、ハロゲンフッ化物ガス供給部 1 及び不活性ガス供給部 2 の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ボンベやシリンダーなどであってもよい。また、ハロゲンフッ化物ガス流量制御装置 3 及び不活性ガス流量制御装置 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。

[0048] 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 における圧力計 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、10 Pa 以上 1.0 MPa 以下であることが好ましく、100 Pa 以上 0.5 MPa 以下であることがより好ましく、500 Pa 以上 0.3 MPa 以下であ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。

[0049] 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 100 kPa 以下であることが好ましく、1 kPa 以上 90 kPa 以下であることがより好ましく、2 kPa 以上 80 kPa 以下であることがさらに好ましく、5 kPa 以上 50 kPa 以下であることが特に好ましい。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、前記金属のフッ化物の揮発が円滑に進行するため十分なエッチング速度が得られるとともに、非

エッチング対象物とのエッチング速度比、すなわちエッチング選択比が高く
なりやすい。

[0050] 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
。

[0051] 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、1.0MPa以下であることが好ましく、0.
5MPa以下であることがより好ましく、0.3MPa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。

[0052] 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、10℃以上250℃以下であることが好ましい。

エッチングを行う際の被エッチング部材12の温度は、40℃以上250
℃以下とすることが好ましく、45℃以上250℃未満とすることがより好
ましく、50℃以上200℃以下とすることがさらに好ましい。また、非エ
ッチング対象物の種類等によっては、80℃以上150℃以下とすることが
好ましい場合もある。この温度範囲内であれば、被エッチング部材12が有
するエッチング対象物のエッチングが円滑に進行するとともに、エッチング
装置に対する負荷が小さく、エッチング装置の寿命が長くなりやすい。

[0053] 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、30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の内部にエッチングガスを導入してから、エ

エッチングを終えるためにチャンバー 10 の内部のエッチングガスを排気するまでの時間を指す。

[0054] 本実施形態に係るドライエッチング方法は、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レス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、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管 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。

[0055] また、図 1 のエッチング装置の材質は、使用するハロゲンフッ化物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。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（PFPA）、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。

[0056] さらに、前述したように、エッチングガス中には 5 体積%未満の濃度であればハロゲン単体ガスが含有されていてもよいが、ハロゲン単体ガスを含有するエッチングガスを用いてエッチングを行う場合には、例えば図 2 に示すエッチング装置を用いることができる。図 2 のエッチング装置について説明

する。ただし、図2のエッチング装置の構成及び図2のエッチング装置を用いたエッチングの方法は、図1のエッチング装置の場合とおおよそ同様であるので、同様の部分の説明は省略し、異なる部分のみ説明する。

[0057] 図2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。図2のエッチング装置のエッチングガス供給部は、ハロゲンフッ化物のガスを供給するハロゲンフッ化物ガス供給部1と、不活性ガスを供給する不活性ガス供給部2と、ハロゲン単体ガスを供給するハロゲン単体ガス供給部17と、ハロゲンフッ化物ガス供給部1とチャンバー10を接続するハロゲンフッ化物ガス供給用配管5と、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5の中間部に不活性ガス供給部2を接続する不活性ガス供給用配管6と、不活性ガス供給用配管6の中間部にハロゲン単体ガス供給部17を接続するハロゲン単体ガス供給用配管19と、を有している。ハロゲン単体ガス供給用配管19には、ハロゲン単体ガスの流量を制御するハロゲン単体ガス流量制御装置18が設けられている。

[0058] エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスとハロゲン単体ガスの混合ガスを供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部1からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲンフッ化物ガスを送り出すとともに、ハロゲン単体ガス供給部17からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲン単体ガス供給用配管19及び不活性ガス供給用配管6を介してハロゲン単体ガスを送り出す。これにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管5の中間部においてハロゲンフッ化物ガスとハロゲン単体ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがハロゲンフッ化物ガス供給用配管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。

[0059] 同様に、エッチングガスとしてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの混合ガスを供給する場合には、ハロゲンフッ化物ガス供給部1からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5にハロゲンフッ化物ガスを送り出すとともに、不活性ガス供給部2からハロゲンフッ化物ガス供給用配管5に不活性ガス供給用配管6を介して不活性ガスを送り出し、さらに、ハロゲン

単体ガス供給部 17 からハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 にハロゲン単体ガス供給用配管 19 及び不活性ガス供給用配管 6 を介してハロゲン単体ガスを送り出す。これにより、ハロゲンフッ化物ガス供給用配管 5 の中間部においてハロゲンフッ化物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがハロゲンフッ化物ガス供給用配管 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。

なお、ハロゲン単体ガス供給部 17 の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ボンベやシリンダーなどであってもよい。また、ハロゲン単体ガス流量制御装置 18 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。

実施例

[0060] 以下に実施例、比較例、及び参考例を示して、本発明をより詳細に説明する。なお、以下の実施例、比較例、及び参考例で使用する五フッ化臭素及びセフッ化ヨウ素の純度は、Thermo Fisher Scientific 社製のフーリエ変換赤外分光光度計 Nicolet iS5 及び株式会社日立ハイテクサイエンス製のダブルビーム分光光度計 U-2900 により分析し、いずれも純度が 99 質量%以上であることを確認した。

[0061] (実施例 1-1)

図 1 のエッチング装置と略同様の構成を有するエッチング装置を用いて、エッチング対象物のエッチングを行った。実施例 1-1 において用いた試験片（被エッチング部材）について、図 3 を参照しながら説明する。

[0062] 一辺 2 インチの正形状のシリコン基板 21 上に膜厚 517 nm の酸化チタン (TiO_2) 膜 22 を成膜したもの（ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製）を用意し、その酸化チタン膜 22 上に、寸法 1 インチ×2 インチの長形状のニッケル基板 23 を、グリース（ダイキン工業株式会社製のデムナムグリース L-200）を用いて接着し、これを試験片とした。ニッケル基板 23 は、図 3 に示すように、酸化チタン膜 22 の略半分の部分を覆うように接着した。

[0063] この試験片をエッチング装置のチャンバーの内部のステージ上に載置し、ステージの温度を150℃に昇温した。次に、流量50 mL/minの五フッ化臭素ガスと流量450 mL/minのアルゴンとを混合して混合ガスとし、この混合ガスをエッチングガスとした。そして、このエッチングガスをチャンバーの内部に流量500 mL/minで供給し、10分間流通させてエッチングを行った。これにより、酸化チタン膜22のうちニッケル基板23に覆われていない露出部分がエッチングされた。エッチングガスの流通時のチャンバーの内部の圧力は10 kPa、五フッ化臭素ガスの分圧は1 kPaとした。エッチングガスの流通が終了したらステージの加熱を終え、チャンバーの内部をアルゴンで置換した。

[0064] エッチングが終了したらチャンバーを開放して試験片を取り出し、取り出した試験片からニッケル基板23を取り外して、接着面をエタノールで洗浄してグリースを除去した。そして、株式会社キーエンス製の原子間力顕微鏡VN-8010を用いて、ニッケル基板23に覆われていてエッチングされていない酸化チタン膜22のカバー面22aと、ニッケル基板23に覆われておらずエッチングされた酸化チタン膜22のエッチング面22bとの段差の大きさを測定した。測定された段差の大きさ(nm)をエッチング時間(min)で除することにより、エッチング速度(nm/min)を算出した。結果を表1に示す。

[0065] なお、原子間力顕微鏡による段差の大きさの測定条件は、以下のとおりである。

測定圧力：大気圧(101.3 kPa)

測定温度：28℃

測定雰囲気：大気中

走査範囲：幅80.0 μm、高さ20.0 μm、角度0°

[0066]

[表1]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンバー内の 圧力 (kPa)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比*)			
実施例1-1	酸化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	150	10	20
実施例1-2	酸化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	150	10	18
実施例1-3	酸化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	50	10	5
実施例1-4	酸化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	50	10	3
実施例1-5	酸化チタン	—	BrF ₅	Ar	F ₂	10/85/5	150	10	8
実施例1-6	酸化チタン	—	BrF ₅	Ar	Br ₂	10/85/5	150	10	9
実施例1-7	酸化チタン	—	IF ₇	Ar	I ₂	10/85/5	150	10	7
比較例1-1	酸化チタン	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	150	10	0.1未満

*)ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス：不活性ガス：ハロゲン単体ガス＝10：90：0である場合は10／90／0と記す

[0067] (実施例1-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例1-3)

ステージの温度を 50°C とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

[0068] (実施例1-4)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点と、ステージの温度を 50°C とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例1-5)

図2のエッチング装置と略同様の構成を有するエッチング装置を用いて、ハロゲン単体ガスを含有するエッチングガスでエッチングを行う点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。なお、使用したエッチングガスは、流量 50 mL/min の五フッ化臭素ガスと流量 25 mL/min のフッ素ガス(F_2 ガス)と流量 425 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスである。

[0069] (実施例1-6)

流量 50 mL/min の五フッ化臭素ガスと流量 25 mL/min の臭素ガスと流量 425 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例1-5と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表1に示す。

(実施例1-7)

流量 50 mL/min のセフツ化ヨウ素ガスと流量 25 mL/min のヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例 1-5 と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0070] (比較例 1-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガス (F_2 ガス) と流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0071] (実施例 2-1)

シリコン基板 21 上に酸化チタン膜 22 に代えて膜厚 500 nm の窒化チタン (TiN) 膜を成膜したもの (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製) を用いた点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片を作製した (図 3 を参照)。そして、ステージの温度を 130°C とした点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 2 に示す。

[0072]

[表2]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンバー内の 圧力 (kPa)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比 [*]			
実施例2-1	窒化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	10	25
実施例2-2	窒化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	10	20
実施例2-3	窒化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	3	12
実施例2-4	窒化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	3	7
実施例2-5	窒化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	50	14
実施例2-6	窒化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	50	10
比較例2-1	窒化チタン	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	130	10	0.1未満

*) ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス：不活性ガス：ハロゲン単体ガス＝10：90：0である場合は10／90／0と記す

[0073] (実施例2-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

(実施例2-3)

チャンバーの内部の圧力を 3 kPa とした点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

[0074] (実施例2-4)

チャンバーの内部の圧力を 3 kPa とした点以外は、実施例2-2と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

(実施例2-5)

チャンバーの内部の圧力を 50 kPa とした点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

(実施例2-6)

チャンバーの内部の圧力を 50 kPa とした点以外は、実施例2-2と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

[0075] (比較例2-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガス(F_2 ガス)と流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

[0076] (実施例3-1)

一辺2インチの正形状のシリコン基板に膜厚 500 nm の銅(Cu)膜を成膜したものを試験片として用意した。この銅膜を有する試験片と実施例

２－１で用いた試験片との両方を被エッチング部材とし、これら２つの試験片をチャンバー内のステージ上に並べて載置した点以外は、実施例２－１と同様にして試験片のエッチングを行い、エッチング対象物である窒化チタンと非エッチング対象物である銅のエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表３に示す。

[0077]

[表3]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンバー内の 圧力(kPa)	エッチング速度(nm/min)	
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比 [*]			エッチング対象物	非エッチング対象物
実施例3-1	窒化チタン	銅	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	10	20	0.1未満
実施例3-2	窒化チタン	銅	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	10	20	0.1未満
実施例3-3	窒化チタン	ニッケル	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	10	24	0.1未満
実施例3-4	窒化チタン	ニッケル	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	10	22	0.1未満
実施例3-5	窒化チタン	コバルト	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	10	24	0.1未満
実施例3-6	窒化チタン	コバルト	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	10	20	0.1未満
実施例3-7	窒化チタン	フォトレジスト	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	130	10	22	0.1未満
実施例3-8	窒化チタン	フォトレジスト	IF ₇	Ar	—	10/90/0	130	10	21	1.2
比較例3-1	窒化チタン	銅	—	Ar	F ₂	0/90/10	130	10	0.1未満	0.1未満
比較例3-2	窒化チタン	ニッケル	—	Ar	F ₂	0/90/10	130	10	0.1未満	0.1未満
比較例3-3	窒化チタン	コバルト	—	Ar	F ₂	0/90/10	130	10	0.1未満	0.1未満
比較例3-4	窒化チタン	フォトレジスト	—	Ar	F ₂	0/90/10	130	10	0.1未満	1

* ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス：不活性ガス：ハロゲン単体ガス＝10：90：0である場合は10／90／0と記す

[0078] (実施例3-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンと銅のエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

(実施例3-3)

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板に膜厚 500 nm のニッケル(Ni)膜を成膜したものを試験片として用意した。このニッケル膜を有する試験片と実施例2-1で用いた試験片との両方を被エッチング部材とし、これら2つの試験片をチャンバー内のステージ上に並べて載置した点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、エッチング対象物である窒化チタンと非エッチング対象物であるニッケルのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0079] (実施例3-4)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-3と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとニッケルのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

(実施例3-5)

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板に膜厚 500 nm のコバルト(Co)膜を成膜したものを試験片として用意した。このコバルト膜を有する試験片と実施例2-1で用いた試験片との両方を被エッチング部材とし、これら2つの試験片をチャンバー内のステージ上に並べて載置した点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、エッチング対象物である窒化チタンと非エッチング対象物であるコバルトのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0080] (実施例3-6)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-5と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとコバルトのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

(実施例3-7)

一辺2インチの正方形のシリコン基板にフォトレジスト（東京応化工業株式会社製のTSCR（登録商標））を塗布し、露光し硬化させて膜厚 1000 nm のフォトレジスト膜を形成したものを試験片として用意した。このフォトレジスト膜を有する試験片と実施例2-1で用いた試験片との両方を被エッチング部材とし、これら2つの試験片をチャンバー内のステージ上に並べて載置した点以外は、実施例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、エッチング対象物である窒化チタンと非エッチング対象物であるフォトレジストのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0081] (実施例3-8)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-7と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとフォトレジストのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0082] (比較例3-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-1と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンと銅のエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

(比較例3-2)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-3と同

様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとニッケルのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0083] (比較例3-3)

流量50mL/minのフッ素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-5と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとコバルトのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

(比較例3-4)

流量50mL/minのフッ素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例3-7と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化チタンとフォトリソグレイスのエッチング速度をそれぞれ算出した。結果を表3に示す。

[0084] (実施例4-1)

シリコン基板21上に酸化チタン膜22に代えて膜厚500nmの酸窒化チタン膜を成膜したもの(ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製)を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして試験片を作製した(図3を参照)。そして、ステージの温度を100℃とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0085]

[表4]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンバー内の 圧力 (kPa)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比 ^{*)}			
実施例4-1	酸窒化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	100	10	22
実施例4-2	酸窒化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	100	10	20
比較例4-1	酸窒化チタン	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	100	10	0.1未満
実施例5-1	酸フッ化チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	100	10	16
実施例5-2	酸フッ化チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	100	10	19
比較例5-1	酸フッ化チタン	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	100	10	0.1未満
実施例6-1	チタン	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	80	10	14
実施例6-2	チタン	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	80	10	10
比較例6-1	チタン	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	80	10	0.1未満

*)ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス:不活性ガス:ハロゲン単体ガス=10:90:0である場合は10/90/0と記す

[0086] (実施例4-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例4-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0087] (比較例4-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例4-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸窒化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0088] (実施例5-1)

シリコン基板21上に酸化チタン膜22に代えて膜厚 500 nm の酸フッ化チタン膜を成膜したもの(ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製)を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして試験片を作製した(図3を参照)。そして、ステージの温度を 100°C とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸フッ化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

(実施例5-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例5-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸フッ化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0089] (比較例5-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例5-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸フッ化チタンのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0090] (実施例 6-1)

シリコン基板 21 上に酸化チタン膜 22 に代えて膜厚 500 nm のチタン (Ti) 膜を成膜したもの (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製) を用いた点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片を作製した (図 3 を参照)。そして、ステージの温度を 80℃ とした点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 4 に示す。

(実施例 6-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例 6-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 4 に示す。

[0091] (比較例 6-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例 6-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、チタンのエッチング速度を算出した。結果を表 4 に示す。

[0092] (実施例 7-1)

シリコン基板 21 上に酸化チタン膜 22 に代えて膜厚 500 nm の酸化スズ (SnO₂) 膜を成膜したもの (ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製) を用いた点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片を作製した (図 3 を参照)。そして、ステージの温度を 160℃ とした点以外は、実施例 1-1 と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化スズのエッチング速度を算出した。結果を表 5 に示す。

[0093]

[表5]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンバー内の 圧力 (kPa)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比 ^{*)}			
実施例7-1	酸化スズ	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	160	10	7
実施例7-2	酸化スズ	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	160	10	12
実施例7-3	酸化スズ	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	250	10	12
実施例7-4	酸化スズ	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	250	10	17
比較例7-1	酸化スズ	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	250	10	0.1未満
実施例8-1	酸化インジウム	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	160	10	13
実施例8-2	酸化インジウム	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	160	10	13
比較例8-1	酸化インジウム	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	160	10	0.1未満
実施例9-1	酸化インジウムスズ	—	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	160	10	15
実施例9-2	酸化インジウムスズ	—	IF ₇	Ar	—	10/90/0	160	10	16
比較例9-1	酸化インジウムスズ	—	—	Ar	F ₂	0/90/10	160	10	0.1未満

*)ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス:不活性ガス:ハロゲン単体ガス=10:90:0である場合は10/90/0と記す

[0094] (実施例7-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例7-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化スズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0095] (実施例7-3)

ステージの温度を 250°C とした点以外は、実施例7-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化スズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

(実施例7-4)

ステージの温度を 250°C とした点以外は、実施例7-2と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化スズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0096] (比較例7-1)

流量 50 mL/min のフッ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例7-3と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化スズのエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

[0097] (実施例8-1)

シリコン基板21上に酸化チタン膜22に代えて膜厚 500 nm の酸化インジウム(In_2O_3)膜を成膜したもの(ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製)を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして試験片を作製した(図3を参照)。そして、ステージの温度を 160°C とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化インジウムのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

(実施例8-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 50 mL/min の七フッ化ヨウ素ガスと流量 450 mL/min のアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例8-1と同様にして試験片のエッチ

ングを行い、酸化インジウムのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0098] (比較例8-1)

流量50mL/minのフッ素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例8-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化インジウムのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0099] (実施例9-1)

シリコン基板21上に酸化チタン膜22に代えて膜厚500nmの酸化インジウムスズ膜を成膜したもの(ケイ・エス・ティ・ワールド株式会社製)を用いた点以外は、実施例1-1と同様にして試験片を作製した(図3を参照)。そして、ステージの温度を160℃とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化インジウムスズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

(実施例9-2)

ハロゲンフッ化物をセフ化ヨウ素とし、流量50mL/minのセフ化ヨウ素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例9-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化インジウムスズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0100] (比較例9-1)

流量50mL/minのフッ素ガスと流量450mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、実施例9-1と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化インジウムスズのエッチング速度を算出した。結果を表5に示す。

[0101] (参考例1-1)

実施例3-3で用いたニッケル膜を有する試験片と同様の試験片を用意した。そして、ステージの温度を250℃とした点以外は、実施例1-1と同

様にして試験片のエッチングを行い、ニッケルのエッチング速度を算出した。
。結果を表 6 に示す。

[0102]

[表6]

	エッチング対象物	非エッチング対象物	エッチングガス				ステージの温度 (°C)	チャンパー内の 圧力 (kPa)	エッチング速度 (nm/min)
			ハロゲン化合物	不活性ガス	ハロゲン単体ガス	体積比*)			
参考例1-1	—	ニッケル	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	250	10	0.1未満
参考例1-2	—	ニッケル	IF ₇	Ar	—	10/90/0	250	10	0.1未満
参考例2-1	—	コバルト	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	250	10	0.1未満
参考例2-2	—	コバルト	IF ₇	Ar	—	10/90/0	250	10	0.1未満
参考例3-1	—	銅	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	120	10	0.1未満
参考例3-2	—	銅	IF ₇	Ar	—	10/90/0	120	10	0.1未満
参考例4-1	—	フォトレジスト	BrF ₅	Ar	—	10/90/0	120	10	0.1未満
参考例4-2	—	フォトレジスト	IF ₇	Ar	—	10/90/0	100	10	0.1未満
参考例4-3	—	フォトレジスト	BrF ₅	Ar	F ₂	10/85/5	120	10	3

*) ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとハロゲン単体ガスの体積比であり、例えばハロゲン化合物ガス、不活性ガス、ハロゲン単体ガス=10/90/0である場合は10/90/0と記す

[0103] (参考例1-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量50 mL/minの七フッ化ヨウ素ガスと流量450 mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、参考例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、ニッケルのエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

[0104] (参考例2-1)

実施例3-5で用いたコバルト膜を有する試験片と同様の試験片を用意した。そして、ステージの温度を250℃とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、コバルトのエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

(参考例2-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量50 mL/minの七フッ化ヨウ素ガスと流量450 mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、参考例2-1と同様にして試験片のエッチングを行い、コバルトのエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

[0105] (参考例3-1)

実施例3-1で用いた銅膜を有する試験片と同様の試験片を用意した。そして、ステージの温度を120℃とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、銅のエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

(参考例3-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量50 mL/minの七フッ化ヨウ素ガスと流量450 mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、参考例3-1と同様にして試験片のエッチングを行い、銅のエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

[0106] (参考例4-1)

実施例3-7で用いたフォトリジスト膜を有する試験片と同様の試験片を用意した。そして、ステージの温度を120℃とした点以外は、実施例1-1と同様にして試験片のエッチングを行い、フォトリジストのエッチング速

度を算出した。結果を表6に示す。

(参考例4-2)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量50 mL/minの七フッ化ヨウ素ガスと流量450 mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点と、ステージの温度を100℃とした点以外は、参考例4-1と同様にして試験片のエッチングを行い、フォトレジストのエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

(参考例4-3)

流量50 mL/minの五フッ化臭素ガスと流量25 mL/minのフッ素ガスと流量425 mL/minのアルゴンとを混合した混合ガスをエッチングガスとした点以外は、参考例4-1と同様にして試験片のエッチングを行い、フォトレジストのエッチング速度を算出した。結果を表6に示す。

[0107] 実施例1-1～実施例1-4に示すとおり、五フッ化臭素又は七フッ化ヨウ素を含有するエッチングガスを使用することにより、酸化チタンのエッチングが可能であった。また、5体積%のハロゲン単体ガスを含有するエッチングガスを使用した実施例1-5～実施例1-7は、実施例1-1、実施例1-2と比べて酸化チタンのエッチング速度が若干低かった。一方、エッチングガスとしてフッ素ガスとアルゴンの混合ガスを用いた比較例1-1は、酸化チタンのエッチングが進行しなかった。ハロゲン単体ガスと酸化チタンが反応し、不働態膜が形成されたことが原因であると推測される。

[0108] 実施例2-1～実施例2-6に示すとおり、五フッ化臭素又は七フッ化ヨウ素を含有するエッチングガスを使用することにより、窒化チタンのエッチングが進行した。一方、エッチングガスとしてフッ素ガスとアルゴンの混合ガスを用いた比較例2-1は、窒化チタンのエッチングが進行しなかった。

[0109] 実施例3-1～実施例3-8に示すとおり、エッチング対象物である窒化チタンと、非エッチング対象物である銅、ニッケル、コバルト、又はフォトレジストとを、五フッ化臭素又は七フッ化ヨウ素を含有するエッチングガスを使用して同時にエッチングした場合には、エッチング対象物である窒化チ

タンのみが選択的にエッチングされ、非エッチング対象物はほとんどエッチングされなかった。一方、エッチングガスとしてフッ素ガスとアルゴンの混合ガスを用いた比較例3-1～比較例3-4は、非エッチング対象物はもちろんのこと、エッチング対象物のエッチングも殆ど進行しなかった。

[0110] 実施例4-1、4-2、5-1、5-2、6-1、6-2、7-1、7-2、7-3、7-4、8-1、8-2、9-1、及び9-2に示すとおり、五フッ化臭素又は七フッ化ヨウ素を含有するエッチングガスを使用することにより、酸窒化チタン、酸フッ化チタン、チタン、酸化スズ、酸化インジウム、及び酸化インジウムスズのエッチングが可能であった。一方、エッチングガスとしてフッ素ガスとアルゴンの混合ガスを用いた比較例4-1～比較例9-1は、いずれのエッチング対象物もエッチングが殆ど進行しなかった。

[0111] 参考例1-1、1-2、2-1、2-2、3-1、3-2、4-1、及び4-2に示すとおり、五フッ化臭素又は七フッ化ヨウ素を含有するエッチングガスを使用しても、ニッケル、コバルト、銅、及びフォトレジストは殆どエッチングされなかった。これらのことから、上記各実施例のエッチングを実施すれば、非エッチング対象物であるニッケル、コバルト、銅、フォトレジストをエッチングすることなく、酸化チタン、窒化チタン、酸窒化チタン、酸フッ化チタン、チタン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウムスズを選択的にエッチングすることが可能であることが分かる。

[0112] 一方、参考例4-3に示すとおり、エッチングガスとしてフッ素ガスを含有する混合ガスを用いた場合には、フォトレジストのエッチングが若干進行的した。このことから、エッチングガス中にハロゲン単体ガスが含有されると、エッチング対象物と非エッチング対象物とのエッチング選択性に影響が及ぶことが示唆された。

符号の説明

[0113] 1・・・ハロゲンフッ化物ガス供給部
2・・・不活性ガス供給部

- 3 . . . ハロゲンフッ化物ガス流量制御装置
- 4 . . . 不活性ガス流量制御装置
- 5 . . . ハロゲンフッ化物ガス供給用配管
- 6 . . . 不活性ガス供給用配管
- 7、16 . . . 圧力計
- 8 . . . 不活性ガス圧力制御装置
- 10 . . . チャンバー
- 11 . . . ステージ
- 12 . . . 被エッチング部材
- 13 . . . 排気用配管
- 14 . . . 温度計
- 15 . . . 真空ポンプ
- 17 . . . ハロゲン単体ガス供給部
- 18 . . . ハロゲン単体ガス流量制御装置
- 19 . . . ハロゲン単体ガス供給用配管
- 21 . . . シリコン基板
- 22 . . . 酸化チタン膜
- 23 . . . ニッケル基板

請求の範囲

- [請求項1] 臭素又はヨウ素とフッ素との化合物であるハロゲンフッ化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、プラズマを用いずに前記エッチング対象物をエッチングするドライエッチング工程を備え、前記エッチング対象物が、チタン、インジウム、及びスズから選ばれる少なくとも一種の金属を含有するドライエッチング方法。
- [請求項2] 前記ハロゲンフッ化物が、一フッ化臭素、三フッ化臭素、五フッ化臭素、五フッ化ヨウ素、及び七フッ化ヨウ素から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のドライエッチング方法。
- [請求項3] 前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物と不活性ガスを含有する混合ガスである請求項1又は請求項2に記載のドライエッチング方法。
- [請求項4] 前記エッチングガス中に含有されるハロゲン単体ガスの含有量が5体積%未満である請求項1～3のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。
- [請求項5] 前記ドライエッチング工程を40℃以上250℃以下の温度条件で行う請求項1～4のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。
- [請求項6] 前記ドライエッチング工程を80℃以上150℃以下の温度条件で行う請求項1～4のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。
- [請求項7] 前記ドライエッチング工程を1Pa以上100kPa以下の圧力条件で行う請求項1～6のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。
- [請求項8] 前記被エッチング部材は、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、前記エッチング対象物とを有し、
前記非エッチング対象物は、銅、ニッケル、コバルト、及びフォト

レジストから選ばれる少なくとも一種を有し、

前記非エッチング対象物に対して前記エッチング対象物を選択的にエッチングする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[請求項9] 前記エッチング対象物は、前記金属の単体、前記金属の酸化物、前記金属の窒化物、前記金属の酸窒化物、及び前記金属の酸フッ化物から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のドライ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。

[請求項11] 請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のドライエッチング方法を用いて、半導体素子の製造装置のチャンバーの内面をクリーニングするクリーニング方法であって、

前記被エッチング部材が前記チャンバーであり、前記チャンバーは、その内面に、前記半導体素子の製造装置の稼働に伴って付着した付着物を有しており、前記付着物が前記エッチング対象物であり、

前記チャンバーの内面から前記付着物を前記エッチングにより除去するクリーニング工程を備えるクリーニング方法。