

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153066 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/3065 (2006.01)

(72) 発明者: 大森 啓之 (OOMORI, Hiroyuki);

〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5253 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP). 上田辰徳 (KAMIDA, Tatsunori); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5253 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP). 池田晋也 (IKEDA, Shinya); 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5253 番地 セントラル硝子株式会社 化学研究所 (宇部) 内 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2019/049999

(22) 国際出願日 : 2019年12月20日(20.12.2019)

(25) 国際出願の言語 : 日本語

(26) 国際公開の言語 : 日本語

(30) 優先権データ :

特願 2019-008990 2019年1月23日(23.01.2019) JP

(71) 出願人: セントラル硝子株式会社

(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/

JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5

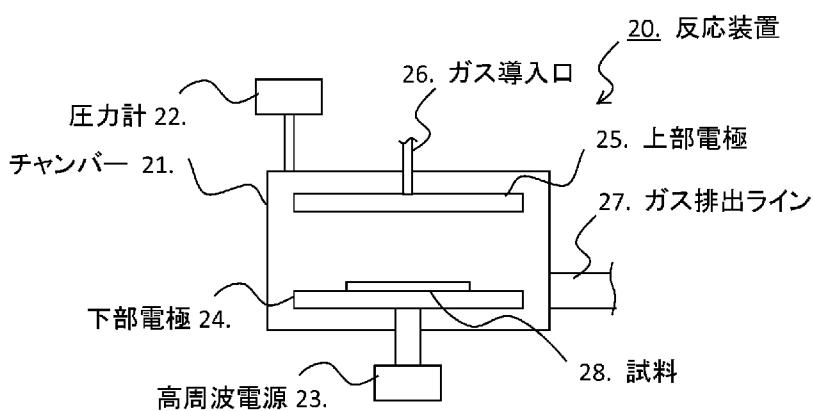
253 番地 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小林博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi)

et al.; 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番
29 号 梶済会ビル S H I G A 内 外国
特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) Title: DRY ETCHING METHOD, AND DRY ETCHING AGENT AND STORAGE CONTAINER THEREFOR

(54) 発明の名称: ドライエッチング方法、ドライエッチング剤、及びその保存容器



20 反応装置

21 チャンバー

22 圧力計

23 高周波電源

24 下部電極

25 上部電極

26 ガス導入口

27 ガス排出ライン

28 試料

20 Reaction device
21 Chamber
22 Pressure gauge
23 High-frequency power source
24 Lower electrode

25 Upper electrode
26 Gas introduction port
27 Gas discharge line
28 Sample

(57) Abstract: A dry etching method according to an embodiment of the present disclosure is characterized by including: a step for converting a dry etching agent into plasma; and a step for etching a silicon oxide or a silicon nitride using a plasma gas turned into plasma, wherein the dry etching agent contains CF_3I and a fluorine-containing linear nitrile compound having 2 or 3 carbon atoms so that the concentration of the fluorine-containing linear nitrile compound with respect to the CF_3I is at least 1 ppm by volume and at most 1% by volume.

(57) 要約: 本開示の実施形態に係るドライエッチング方法は、ドライエッチング剤をプラズマ化する工程と、プラズマ化したプラズマガスを用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、を有し、前記ドライエッチング剤が、 CF_3I と、炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物とを、 CF_3I に対する前記含フッ素直鎖ニトリル化合物の濃度が 1 体積 ppm 以上 1 体積 % 以下で含むことを特徴とする。

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称 :

ドライエッチング方法、ドライエッチング剤、及びその保存容器

技術分野

- [0001] 本開示は、シリコン系材料をプラズマエッチングする方法や、それに用いるドライエッチング剤とその保存容器に関する。
- [0002] 近年、半導体加工においては、微細化の検討が進められ、加工線幅が細くなると共に、加工線幅とトレンチまたはホールの深さとの比であるアスペクト比が劇的に増大する傾向にある。これらの半導体加工技術の発展に伴い、エッチング工程において使用されるエッチング剤についても開発が進められている。
- [0003] このエッチング工程では、プラズマを用いたエッチング装置が広く使用され、処理ガスとしては、PR膜やa-C膜に対して、SiO₂やSiN膜のみを高選択的に、例えば選択比3.0以上で、かつ高速で、例えば、SiO₂エッチング速度が50nm/m in以上で、エッチングすることが求められる。
- [0004] 従来、このようなエッチングガスとして、例えばCF₄ガス、c-C₄F₈ガス、C₄F₆ガス等の含フッ素飽和炭化水素、若しくは、含フッ素不飽和炭化水素が知られている。しかしながら、従来のガスでは、選択比が十分でなく、加工時のエッチング形状が直線性を保てない、十分なエッチング速度が得られないなど、近年の微細化技術に対応が難しくなってきている。
- [0005] また、これらの含フッ素飽和炭化水素は、大気寿命の長い物質であり、高い地球温暖化係数(GWP)を有していることから京都議定書(COP3)において排出規制物質となっている。半導体産業においては、経済性が高く、微細化が可能な低GWPの代替物質が求められてきた。
- [0006] これらの要件を満たすガスとして例えば、特許文献1には、高アスペクト比エッチングを行う上で、所望のラジカル・イオンを所望の量だけ生成する

方法として CF_3I を用いたエッティング方法が開示されている。また、特許文献2には、 CF_3I は、レジスト層とシリコン含有層（有機シリコン酸化層等）とのエッティング選択比が CF_4 に比べて高くなることが開示されている。

[0007] なお、特許文献3には、所定のヨウ素源と、式： CF_3R の反応物とを、金属塩触媒の存在下で反応させることを特徴とする CF_3I の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平11－340211号公報

特許文献2：特開2009－123866号公報

特許文献3：特表2008－523089号公報（国際公開第2006／063184号）

発明の概要

[0009] 通常、 CF_3I などの液化高圧ガスを保管する場合、一般的に金属容器・金属バルブが使用される。 CF_3I は安定な化合物として知られており、多くの場合、価格面で有利であることからステンレス鋼、炭素鋼、真鍮、マンガン鋼などの材質が容器やバルブに用いられている。しかしながら、本発明者らが、99.99体積%以上にまで精製して得られた高純度 CF_3I をマンガン鋼製ボンベに充填し、実際にエッティングガスとして使用したところ、エッティング速度やエッティング形状については想定した結果が得られたものの、ウエハ上への金属のコンタミネーションが発生することが判明した。

[0010] エッティングガスの開発においては、エッティング形状やマスクとの選択比を向上させることに加えて、ウエハ上に発生する金属のコンタミネーションの量を半導体製造工程において0にすることはできないまでも、半導体特性に影響を及ぼすので極力低減させることが求められている。一方で、特許文献1～3には、 CF_3I の純度や不純物、ウエハ上への金属のコンタミネーションに関する記載がない。

[0011] このような背景から、 CF_3I を用いたエッティングにおいて、エッティング特

性に対しても影響を及ぼすことなく、金属のコンタミネーションを低減させる方法が求められていた。

- [0012] これらの背景のもと、本発明者らが金属コンタミネーションの原因調査を行ったところ、高純度化した後に CF_3I を充填していた保存容器が原因であり、マンガン鋼やステンレス鋼との接触により、 CF_3I 中に微量の金属成分がフッ化物又はヨウ化物として混入することが判明した。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、 CF_3I 中に、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合を有する炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物を所定量添加することにより、 CF_3I 中への保存容器からの金属のコンタミネーションを抑制し、また、その混合ガスを用いたエッチングにおいても、十分な PR と SiO₂との選択性を有し、良好なエッチング形状が得られることを見出し、本開示を完成するに至った。
- [0013] すなわち、本開示は、ドライエッチング剤をプラズマ化する工程と、プラズマ化したドライエッチング剤を用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、を有し、前記ドライエッチング剤が、 CF_3I と、炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物とを、 CF_3I に対する前記含フッ素直鎖ニトリル化合物の濃度が 1 体積 ppm 以上 1 体積% 以下で含む、ドライエッチング方法などを提供する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例・比較例で用いた保存試験容器 10 の概略図である。

[図2]実施例・比較例で用いた反応装置 20 の概略図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 以下、本開示の実施形態について以下に説明する。なお、本開示の範囲は、これらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本開示の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。
- [0016] 本実施形態によるドライエッチング方法では、ドライエッチング剤をプラズマ化する工程と、プラズマ化したドライエッチング剤を用いて、シリコン酸化物又はシリコン窒化物をエッチングする工程と、を有するドライエッチング方法である。前記ドライエッチング剤は、少なくとも CF_3I と、 $\text{C}\equiv\text{N}$

結合を有する炭素数2又は3の含フッ素直鎖ニトリル化合物とを含有する。

- [0017] 本実施形態で使用するCF₃Iは、トリフルオロヨードメタンまたはトリフルオロヨウ化メチルとも呼ばれ、従来公知の方法で製造することができる。例えば、特許文献4によれば、ヨウ化水素、ヨウ素および一塩化ヨウ素からなる群より選択されるヨウ素源と、式：CF₃R〔式中、Rは、-SH、-S-S-CF₃、-S-フェニル、および-S-S-(CH₃)₃からなる群より選択される〕の反応物からなる群より選択される反応物とを、金属塩触媒の存在下で反応させることにより得られる。
- [0018] 本実施形態にて使用する炭素数2又は3の含フッ素直鎖ニトリル化合物としては、CH₂FC≡N、CHF₂C≡N、CF₃C≡N、CH₂FCF₂C≡N、CHF₂CF₂C≡N、CF₃CF₂C≡Nなどを挙げられる。その中でも、CF₃C≡NとCF₃CF₂C≡Nを用いることが好ましい。添加量が、CF₃Iに対して1体積ppm以上であれば、金属コンタミネーションの発生を抑制する十分な効果が認められた。
- [0019] 一方、エッチング特性に及ぼす影響に注目すると、特許文献1の記載において、目的とする以外のラジカル種の発生源としてCF₃I中の微量の不純物が影響している可能性が示唆されているが、エッチング特性に大きな影響を与えていないことがわかる。しかしながら、多すぎる不純物はCF₃Iのエッチング性能に影響を及ぼすため、1体積%（1万体積ppm）以内であることが好ましく、0.1体積%（1000体積ppm）以下であることがより好ましい。本開示の別形態として、予め、炭素数2又は3の含フッ素直鎖ニトリル化合物を容器内に封入し、容器内面にパッシベーション処理を行うことが想定される。
- [0020] シリコン酸化物はSiO_x（xは1以上2以下）の化学式で表され、通常はSiO₂である。また、シリコン窒化物はSiN_x（xは0.3以上9以下）の化学式で表され、通常はSi₃N₄である。
- [0021] CF₃Iの保存容器としては、大気圧以上において、気液混合物を封入することのできる密閉容器であれば、特別な構造及び構成材料を必要とせず、広

い範囲の形態及び機能を有することができる。一般的な高圧ガスの保存容器であるマンガン鋼やステンレス鋼で作られたポンベを使用する際に本開示が適用できる。

- [0022] マンガン鋼は、鉄を97質量%以上含み、マンガンを1質量%以上2質量%以下含むことが好ましい。マンガン鋼にニッケルやクロムが不可避的に混入する場合であっても、ニッケルの含有量は0.25質量%以下、クロムの含有量は0.35質量%以下であることが好ましい。マンガン鋼として、例えば、JIS G 4053:2016にて規定されるSMn420、SMn433、SMn438、SMn443や、JIS G 3429:2013にて規定されるSTH11、STH12などを使用することができる。
- [0023] 本実施形態において、使用するCF₃Iは、99.95体積%以上に高純度化されていることが好ましい。炭素数2又は3の含フッ素直鎖ニトリル化合物については、所定量が含まれればよいため純度が90体積%以上であれば問題ない。
- [0024] 次に、本実施形態におけるドライエッチング剤を用いたエッチング方法について説明する。
- [0025] CF₃Iと含フッ素直鎖ニトリル化合物の混合ガス、又は、この混合ガスに添加ガス及び／又は不活性ガスを加えたドライエッチング剤の好ましい組成比を以下に示す。なお、各種ガスの体積%の総計は100体積%である。
- [0026] CF₃Iと含フッ素直鎖ニトリル化合物の混合ガスのみをドライエッチング剤に用いてもよいが、通常は費用対効果や、プラズマの安定性の観点から、添加ガス及び／又は不活性ガスと併用して用いられる。例えば、CF₃Iと含フッ素直鎖ニトリル化合物の混合ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは、1～90体積%であり、より好ましくは、5～80体積%であり、更に好ましくは10～60体積%である。
- [0027] また、添加ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは、0～50体積%、より好ましくは、0～10体積%である。

[0028] また、不活性ガスの、混合ガス、添加ガス及び不活性ガスの合計に対する濃度は、好ましくは、0～98体積%、より好ましくは、5～80体積%であり、更に好ましくは300～50体積%である。

[0029] 本実施形態のエッティング方法は、各種ドライエッティング条件下で実施可能である。また、例えば、添加ガスや不活性ガスを混合して所望のエッティングレート、エッティング選択比及びエッティング形状となるように種々の添加剤や不活性ガスを加えることができる。添加ガスとしては、O₂、O₃、CO、CO₂、COCl₂、COF₂、CF₂(OF)₂、CF₃OF、NO₂、NO、F₂、NF₃、CI₂、Br₂、I₂及びYF_n（式中YはCI、Br、または、Iを示し、nは整数を表し、1≤n≤7である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスを使用することができる。また、所望のエッティング形状やエッティングレートを得るために、1種類以上の還元性ガス、フルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、含ハロゲン化合物（例えば、H₂、HF、HI、HBr、HCl、NH₃、CF₄、CF₃H、CF₂H₂、CFH₃、C₂F₆、C₂F₄H₂、C₂F₅H、C₃F₈、C₃F₇H、C₃F₆H₂、C₃F₅H₃、C₃F₄H₄、C₃F₃H₅、C₃F₅H、C₃F₃H、C₃ClF₃H、C₄F₈、C₄F₆、C₅F₈、C₅F₁₀、C₃F₆、C₃HF₅、C₃H₂F₄、及び、C₃H₃F₃からなる群から選ばれる少なくとも1種のガス）を添加ガスとして加えてエッティングを行ってもよい。不活性ガスとしては、N₂、He、Ar、Ne、Kr及びXeがあげられる。

[0030] 本実施形態のエッティング方法は、容量結合型プラズマ（CCP）エッティング、反応性イオンエッティング（RIE）、誘導結合型プラズマ（ICP）エッティング、電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマエッティング及びマイクロ波エッティング等の各種エッティング方法に限定されず、行うことができる。

[0031] ドライエッティング剤に含有されるガス成分についてはそれぞれ独立してチャンバー内に導入してもよく、または保存容器の後段において予め混合ガスとして調整した上で、チャンバー内に導入しても構わない。反応チャンバーに導入するドライエッティング剤の総流量は、反応チャンバーの容積、及び排

気部の排氣能力により、前記の濃度条件と圧力条件を考慮して適宜選択できる。

- [0032] エッティングを行う際の圧力は、安定したプラズマを得るため、及びイオンの直進性を高めてサイドエッチを抑制するため、5 Pa 以下が好ましく、1 Pa 以下が特に好ましい。一方で、チャンバー内の圧力が低すぎると、電離イオンが少なくなり十分なプラズマ密度が得られなくなることから、0.05 Pa 以上であることが好ましい。
- [0033] また、エッティングを行う際の基板温度は 100°C 以下が好ましく、特に異方性エッティングを行うためには 50°C 以下、特に好ましくは、20°C 以下とすることが望ましい。100°C を超える高温では、PR や a-C 等のマスク材上へのフルオロカーボン由来の CF_n を主成分とする保護膜の形成が十分に行われず、選択性が低下することがある。また、高温では、側壁保護膜の形成が十分に行われず、エッティング形状が丸みを帯びた形状になる、いわゆるボウイングと呼ばれる形状異常が発生することがある。
- [0034] また、エッティングを行う際に発生させる電極間の負の直流の自己バイアス電圧については、所望するエッティング形状により選択すればよい。例えば異方性エッティングを行う際には絶対値で 500 V ~ 10000 V 程度の電極間電圧を発生させイオンを高エネルギー化させることが望ましい。負の直流の自己バイアス電圧の絶対値が大きすぎると、イオンのエネルギーを增幅し、選択性の低下を招くことがある。
- [0035] エッティング時間は素子製造プロセスの効率を考慮すると、200 分以内であることが好ましい。ここで、エッティング時間とは、チャンバー内にプラズマを発生させ、ドライエッティング剤と試料とを反応させている時間である。

実施例

- [0036] 以下に本開示の実施例を比較例とともに挙げるが、本開示は以下の実施例に制限されるものではない。
- [0037] [実施例 1]
(保存容器での保存)

図1は、一時的に精製後のCF₃Iを保管するために実施例・比較例で用いた保存容器10容器の概略図である。保存容器として、内容積10Lのマンガン鋼製耐圧容器10を作製した。そこに、予め精製して99.99体積%以上に高純度化したCF₃I 1000gを封入した。次に、CF₃Iに対して、CF₃C≡Nを2体積ppm含ませた。

[0038] (エッチング試験)

添加剤がエッチング特性に及ぼす影響について調査するため、CF₃IとCF₃C≡Nとの混合ガスを用いたエッチング試験を実施した。図2は、実施例・比較例で用いた反応装置20の概略図である。チャンバー21内には、ウエハを保持する機能を有し、ステージとしても機能する下部電極24と、上部電極25と、圧力計22が設置されている。また、チャンバー21上部には、ガス導入口26が接続されている。チャンバー21内は圧力を調整可能であると共に、高周波電源(13.56MHz)23によりドライエッティング剤を励起させることができる。これにより、下部電極24上に設置した試料28に対し励起させたドライエッティング剤を接触させ、試料28をエッチングすることができる。ドライエッティング剤を導入した状態で、高周波電源23から高周波電力を印加すると、プラズマ中のイオンと電子の移動速度の差から、上部電極25と下部電極24の間に自己バイアス電圧と呼ばれる直流電圧が発生させることができるように構成されている。チャンバー21内のガスはガス排出ライン27を経由して排出される。

[0039] 試料28として、SiO₂膜を有するシリコンウエハA、SiN(Si₃N₄)膜を有するシリコンウエハB、PR(フォトレジスト)膜を有するシリコンウエハCを15°Cに冷却したステージ上に設置した。SiO₂膜とSiN膜はCVD法により作製した。また、PR膜は塗布により作製した。ここに、エッティング剤として、CF₃IとCF₃C≡Nとの混合物、O₂及びArをそれぞれ、25sccm、25sccm、500sccmとし、十分に混合したこれらのガスをチャンバー内に流通させて高周波電力を400Wで印加してエッティング剤をプラズマ化せることにより、エッチングを行った。

[0040] エッチング後に、シリコンウェハAのSiO₂膜、シリコンウェハBのSiN膜、及びシリコンウェハCのPR膜のエッチング前後の厚さの変化からエッチング速度を求めた。さらに、SiO₂とSiNのエッチング速度をPRのエッチング速度で除した値をそれぞれのエッチング選択比として求めた。

[0041] (ウェハ上の金属量の測定)

つぎに、SiO₂膜を有するシリコンウェハA上に付着した金属の量を測定した。測定においては、JIS K 0160：2009に規定された方法を用いて測定した。即ち、ふっ化水素酸をプラスチック製ビーカーに入れてVPD（気相分解）容器と呼ばれるPFA（ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂）製の容器内に置き、エッチング後のSiO₂成膜ウェハをVPD容器内に設置したウェーハスタンドに置いた。次に、VPD容器を閉じ、ふっ化水素酸蒸気で前記ウェハ上の酸化膜を10分間分解した。酸化物を分解した後のウェハの表面に、100μLの走査溶液（超純水）を滴下し、ウェハの表面全体を走査した。走査後、走査した液滴全体を乾燥し、再び超純水で溶解したのち、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）で分析した。得られた分析値は溶解液量と、ウェハの表面積から、ウェハ1cm²あたりの金属原子数に換算した。その結果、鉄の分析値は、6.5×10¹¹atoms/cm²であった。

[0042] (エッチング形状評価)

前述のエッチング試験を行ったのち、ウェハA～Cを一度取り出し、エッチング形状評価用のウェハDを、ステージ上に設置した。ウェハDは、シリコンウェハ上に膜厚200nmのSiO₂膜を成膜したのち、直径100nmの円形のホール状の開口部を有したフォトレジスト膜300nmを塗布して得られる。エッチング試験の項目に記載した方法で、5分間のエッチングを行ったのち、断面SEM写真を撮影し、そのエッチング形状を観察した。その結果、肩落ちやボウイングといったエッチング形状異常のない、エッチングができていることを確認した。

[0043] [実施例2]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量25体積ppmの CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0044] [実施例3]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量129体積ppmの CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0045] [実施例4]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量1231体積ppm（約0.1体積%）の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0046] [実施例5]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量7927体積ppm（約0.8体積%）の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0047] [実施例6]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量9328体積ppm（約0.9体積%）の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で

保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0048] [実施例7]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量23.5体積ppmの CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0049] [比較例1]

精製して得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量0.1体積ppm未満の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0050] [比較例2]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量25.93.6体積ppm（約2.6体積%）の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常はなかったが、 SiO_2/PR 選択比の低下にともない、フォトレジストのエッティング量が実施例1から6に比べて多かった。

[0051] [比較例3]

CF_3I に $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ を加えて得られた、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$ の含有量11.16.08体積ppm（約1.1体積%）の CF_3I を使用した以外は実施例1と同じ条件

で保存試験サンプルを作製した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、ボウイングはなかったが、SiO₂/PR選択比の低下にともない、フォトレジストのエッティング量が実施例1から6に比べて大幅に増加し、一部のパターンにおいて、肩落ちが見られた。

[0052] [比較例4]

CF₃C≡Nの代わりにCF₃C≡CHを28体積ppm含むCF₃Iを使用した以外は実施例1と同じ条件で試験を実施した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常のない、エッティングができていることを確認した。

[0053] [比較例5]

CF₃C≡Nの代わりに、フッ素を含まないCH₃C≡Nを8523体積ppm含むCF₃Iを使用した以外は実施例1と同じ条件で試験を実施した。また、エッティング試験も実施例1と同様に行った。エッティング形状についても実施例1と同様に評価したところ、肩落ちやボウイングといったエッティング形状異常はなかったが、SiO₂/PR選択比の低下にともない、フォトレジストのエッティング量が実施例1から6に比べて多かった。

[0054] 以上の結果を表1にまとめた。

[表1]

種類	添加剤		エッチング試験				ウエハ上の 鉄濃度 [atms/cm ²]	エッチング 形状
	濃度	SiO ₂	SiN	PR	SiO ₂ /PR			
	[体積 ppm]	[nm/min.]				—		
実施例 1	CF ₃ C≡N	2	80.5	128.8	23.2	3.47	6.5 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 2	CF ₃ C≡N	25	81.2	129.9	23.7	3.43	4.2 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 3	CF ₃ C≡N	129	82.5	132.0	22.9	3.60	3.1 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 4	CF ₃ C≡N	1231	80.1	128.2	23.5	3.40	3.3 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 5	CF ₃ C≡N	7927	80.9	129.8	24.5	3.31	4.1 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 6	CF ₃ C≡N	9328	81.0	130.2	25.4	3.19	3.6 × 10 ⁻¹¹	良好
実施例 7	CF ₃ CF ₂ C≡N	235	74.6	131.0	21.8	3.43	3.1 × 10 ⁻¹¹	良好
比較例 1	—	< 0.1	80.9	129.4	23.5	3.44	4.8 × 10 ⁻¹²	良好
比較例 2	CF ₃ C≡N	25936	81.4	132.5	27.8	2.92	3.6 × 10 ⁻¹¹	選択比悪化
比較例 3	CF ₃ C≡N	111608	80.5	145.1	44.3	1.82	2.8 × 10 ⁻¹¹	肩落ち
比較例 4	CF ₃ C≡CH	28	81.1	137.9	22.9	3.54	5.6 × 10 ⁻¹²	良好
比較例 5	CH ₃ C≡N	8523	75.2	128.1	28.2	2.67	8.9 × 10 ⁻¹¹	選択比悪化

[0055] 比較例 1 と比較例 4 においては、エッチング特性は良好であったものの、ウエハ上から鉄成分が検出された。これは、炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物による鉄成分のウエハ上へのコンタミネーションの抑止が生じなかったためと考えられる。一方、実施例 1 ~ 7 の結果にあるように、CF₃C≡N 又は CF₃CF₂C≡N を含有する CF₃I では、鉄のコンタミネーションが非常に少なかった。保存容器の腐食が抑制されたプロセスについては、不明な点もあるが、含フッ素直鎖ニトリル化合物が保存容器の内面に不動態膜を形成して保存容器から鉄成分の溶出を防止することや、含フッ素直鎖ニトリル化合物が CF₃I 中に含まれる鉄のコンタミネーション源となる物質の蒸気圧を大幅に下げるこことや、含フッ素直鎖ニトリル化合物がウエハ上への鉄成分の付着を抑制することなどが考えられる。

[0056] しかしながら、CF₃I 中に含フッ素直鎖ニトリル化合物を含ませた場合、含有量に応じて、PRに対する SiO₂ と SiN のエッチング選択比が変化した。各実施例においては、PR の SiO₂ に対する選択比 (SiO₂ / PR) が十分にあり、特に含フッ素直鎖ニトリル化合物の含有量が 10000 体積 ppm

p m (1体積%)以下の実施例1～7は、SiO₂/PRエッチング選択比が3を超えており、良好であった。また、ホールパターンエッチングにおいても、エッチング形状の異常は生じなかった。従って、1体積p p m以上10000体積p p m以下の含フッ素直鎖ニトリル化合物を含むCF₃Iを用いた場合には、良好なエッチング特性が得られたといえる。

- [0057]一方、比較例2及び比較例3にあるように、10000体積p p mを超えるCF₃C≡Nを含んだ場合には、SiO₂/PRのエッチング選択比が低下する傾向が顕著にみられた。パターンエッチングにおいては、レジスト部分のエッチング量が目に見えて増加しており、比較例3に至ってはSiO₂膜表面がエッチングされており、エッチングガスとしての性能が大きく悪化する結果となった。
- [0058]多量のCF₃C≡Nが混入した場合、前述のCF_nを主成分とする保護膜の形成において、分子内の窒素がCF_n膜の重合の阻害剤として作用し、保護膜の形成が不十分となる。そのため、CF₃C≡Nにより、マスクに対するエッチングが促進され、選択性の低下につながったと考えられる。この現象は、他の含フッ素直鎖ニトリル化合物を用いた場合も同様に生じると考えられる。
- [0059]一方、比較例4では、CF₃C≡N以外の添加剤による影響について調査した。その結果、CF₃C≡CHでは、CF₃C≡Nで見られたような、鉄のコンタミネーションを防止する効果が認められなかった。
- [0060]一方、比較例5では、CF₃C≡N以外のフッ素を含まない添加剤による影響について調査した。その結果、CH₃C≡Nでは、フッ素を含まることにより、CF_n膜を主成分とする保護膜の生成が不十分だったためか、SiO₂/PRのエッチング選択比が悪化した。また、鉄のコンタミネーションを防止する効果についてもCF₃C≡Nに比べて、小さかった。
- [0061]上述の通り、本開示によれば、CF₃Iを用いたエッチングにおいて、エッチング特性に影響を与えることなく、金属のコンタミネーション量を低減させることが可能となる。

符号の説明

[0062] 10 : 保存試験容器

11 : テストピース

12 : バルブ

13 : 蓋

14 : 耐圧容器

20 : 反応装置

21 : チャンバー

22 : 圧力計

23 : 高周波電源

24 : 下部電極

25 : 上部電極

26 : ガス導入口

27 : ガス排出ライン

28 : 試料

請求の範囲

- [請求項1] ドライエッティング剤をプラズマ化する工程と、
プラズマ化したドライエッティング剤を用いて、シリコン酸化物又は
シリコン窒化物をエッティングする工程と、を有し、
前記ドライエッティング剤が、 CF_3I と、炭素数2又は3の含フッ
素直鎖ニトリル化合物とを、 CF_3I に対する前記含フッ素直鎖ニト
リル化合物の濃度が1体積ppm以上1体積%以下で含む、ドライエ
ッティング方法。
- [請求項2] 前記炭素数2又は3含フッ素直鎖ニトリル化合物が、 $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{N}$
又は $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{N}$ であることを特徴とする請求項1に記載のドラ
イエッティング方法。
- [請求項3] 前記エッティング剤が添加ガスを含み、
前記添加ガスが、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 COCl_2 、 COF_2 、 C
 $\text{F}_2(\text{OF})_2$ 、 CF_3OF 、 NO_2 、 NO 、 F_2 、 NF_3 、 Cl_2 、 Br_2 、
 I_2 、及び YF_n （式中Yは Cl 、 Br 、または、 I を示し n は整数を
表し、 $1 \leq n \leq 7$ である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種
のガスであることを特徴とする請求項1又は2に記載のドライエッチ
ング方法。
- [請求項4] 前記エッティング剤が添加ガスを含み、
前記添加ガスが、 H_2 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NH_3 、 CF_4
、 CF_3H 、 CF_2H_2 、 CFH_3 、 C_2F_6 、 $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ 、 C_3F_8 、
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_2$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_5\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_3\text{ClF}_3\text{H}$ 、 C_4F_8 、 C_4F_6 、 C_5F_8 、 C_5F_{10} 、 C_3F_6 、 C_3HF_5
、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$ 、及び、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種
のガスであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の
ドライエッティング方法。
- [請求項5] さらに、前記ドライエッティング剤が不活性ガスを含み、
前記不活性ガスが N_2 、 He 、 Ar 、 Ne 、 Kr 及び Xe からなる

群より選ばれることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のドライエッチング方法。

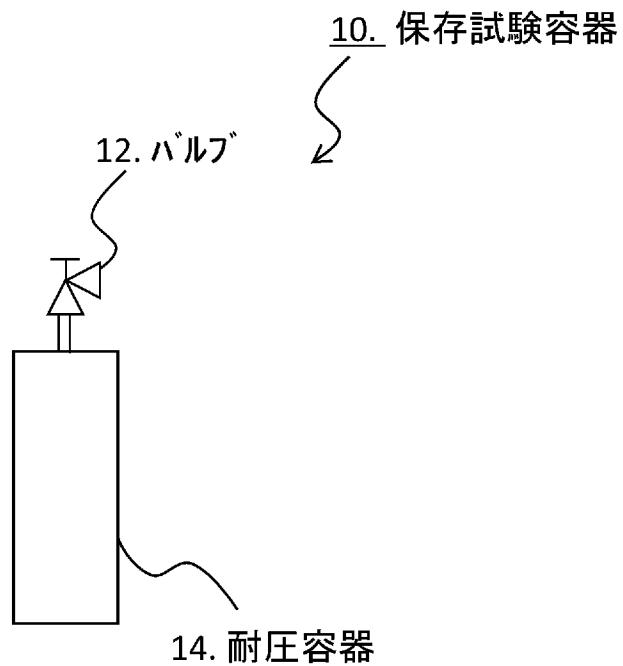
[請求項6] CF_3I と、炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物とを、
 CF_3I に対する前記含フッ素直鎖ニトリル化合物の濃度が 1 体積 p
 m 以上 1 体積%以下で含むドライエッチング剤。

[請求項7] 請求項 6 に記載のドライエッチング剤が充填され密閉された保存容器。

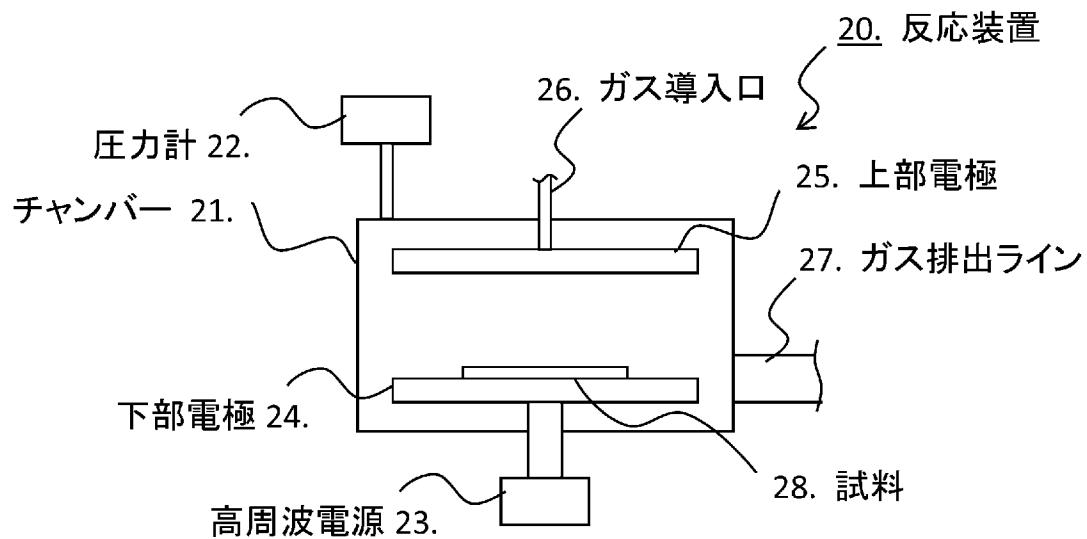
[請求項8] CF_3I と、炭素数 2 又は 3 の含フッ素直鎖ニトリル化合物とを、
 CF_3I に対する前記含フッ素直鎖ニトリル化合物の濃度が 1 体積 p
 m 以上 1 体積%以下で含む混合物が、充填され密閉された保存容器
。

[請求項9] 前記保存容器の材質が、マンガン鋼又はステンレス鋼であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の保存容器。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/049999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/3065 (2006.01) i

FI: H01L21/302 100; H01L21/302 105A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922–1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971–2020

Registered utility model specifications of Japan 1996–2020

Published registered utility model applications of Japan 1994–2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017/0110336 A1 (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 20.04.2017 (2017-04-20) paragraphs [0169]–[0218]	1–6
Y	paragraphs [0169]–[0218]	7–9
Y	WO 2017/159544 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 21.09.2017 (2017-09-21) paragraphs [0028]–[0030]	7–9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February 2020 (14.02.2020)

Date of mailing of the international search report
03 March 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/049999

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2017/0110336 A1	20 Apr. 2017	WO 2018/126202 A1 paragraphs [0035]– [0083] KR 10-2019-0099458 A TW 201841879 A	
WO 2017/159544 A1	21 Sep. 2017	US 2019/0055469 A1 paragraphs [0046]– [0049] EP 3432347 A1 CN 108701611 A KR 10-2018-0117626 A TW 201800375 A	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/049999

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01L 21/3065(2006.01)i
 FI: H01L21/302 100; H01L21/302 105A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01L21/3065

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2017/0110336 A1 (L' AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L' ETUDE ET L' EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 20.04.2017 (2017-04-20) [0169]-[0218]	1-6
Y	[0169]-[0218]	7-9
Y	WO 2017/159544 A1 (日本ゼオン株式会社) 21.09.2017 (2017-09-21) [0028]-[0030]	7-9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“0” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2020

国際調査報告の発送日

03.03.2020

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

鈴木 聰一郎 50 1163

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/049999

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2017/0110336 A1	20.04.2017	WO 2018/126202 A1 [0035]-[0083] KR 10-2019-0099458 A TW 201841879 A	
WO 2017/159544 A1	21.09.2017	US 2019/0055469 A1 [0046]-[0049] EP 3432347 A1 CN 108701611 A KR 10-2018-0117626 A TW 201800375 A	