(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7185148号
(P7185148)

(45)発行日　令和4年12月7日(2022.12.7)

(24)登録日　令和4年11月29日(2022.11.29)

(51)国際特許分類

Ｈ０１Ｌ　21/302 (2006.01)		Ｈ０１Ｌ	21/302　２０１Ａ
Ｃ０１Ｂ　7/24 (2006.01)		Ｃ０１Ｂ	7/24

請求項の数　15　（全11頁）

(21)出願番号　特願2020-509759(P2020-509759)
(86)(22)出願日　平成31年3月5日(2019.3.5)
(86)国際出願番号　PCT/JP2019/008548
(87)国際公開番号　WO2019/188030
(87)国際公開日　令和1年10月3日(2019.10.3)
審査請求日　令和4年2月4日(2022.2.4)
(31)優先権主張番号　特願2018-65433(P2018-65433)
(32)優先日　平成30年3月29日(2018.3.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地
(74)代理人　100110928
弁理士　速水 進治
(72)発明者　八尾 章史
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内
(72)発明者　武田 雄太
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内
(72)発明者　江藤 純
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内
審査官　高柳 匡克

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　基板処理用ガス、保管容器および基板処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$とを含有し、前記ＩＦ$_5$の含有量が、前記ＩＦ$_5$と前記ＩＦ$_7$との合計に対して、体積基準で１ｐｐｍ以上２％以下である、基板処理用ガス。

【請求項２】

請求項１に記載の基板処理用ガスであって、

前記ＩＦ$_5$の含有量が、前記ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$との合計に対して、体積基準で１％以下である、基板処理用ガス。

【請求項３】

請求項１または２に記載の基板処理用ガスであって、

前記ＩＦ$_5$の含有量が、前記ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$との合計に対して、体積基準で１０ｐｐｍ以上である、基板処理用ガス。

【請求項４】

請求項１から３のいずれか１項に記載の基板処理用ガスであって、

前記ＩＦ$_7$の含有量が、当該基板処理用ガス全体に対して、体積基準で５０％以上である、基板処理用ガス。

【請求項５】

請求項１から４のいずれか１項に記載の基板処理用ガスであって、

Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｍｏ、ＣｕおよびＮｉからなる群から選択される一種以上の金属を含有し、含有される前記金属のそれぞれの含有量が、当該基板処理用ガス全

体に対して、質量基準で１００ｐｐｂ以下である、基板処理用ガス。
【請求項６】
請求項５に記載の基板処理用ガスであって、
前記金属のそれぞれの含有量が、当該基板処理用ガス全体に対して、質量基準で０．１ｐｐｂ以上である、基板処理用ガス。
【請求項７】
請求項１から６のいずれか１項に記載の基板処理用ガスであって、
エッチングガスに用いる、基板処理用ガス。
【請求項８】
請求項７に記載の基板処理用ガスであって、
酸化性ガス及び／又は不活性ガスと併用して使用される、基板処理用ガス。
【請求項９】
請求項８に記載の基板処理用ガスであって、
前記酸化性ガスが、O_2、O_3、CO_2、$COCl_2$、COF_2、N_2O、ＮＯ、NO_2、ＨＦ、F_2、NF_3、Cl_2、Br_2、I_2、ＹＦｎ（Ｙ＝Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、$1 \leqq n \leqq 5$）からなる群から選ばれる一つ以上を含む、基板処理用ガス。
【請求項１０】
請求項８または９に記載の基板処理用ガスであって、
前記不活性ガスが、N_2、Ａｒ、Ｎｅ、Ｈｅ、Ｋｒからなる群から選ばれる一つ以上を含む、基板処理用ガス。
【請求項１１】
請求項１から１０のいずれか１項に記載の基板処理用ガスを内部に充填してなる、保管容器。
【請求項１２】
請求項１１に記載の保管容器であって、
金属製容器を備える、保管容器。
【請求項１３】
請求項１から１０のいずれか１項に記載の基板処理用ガスを用いて、シリコンをプラズマレスでドライエッチングする基板処理方法。
【請求項１４】
請求項１３に記載の基板処理方法であって、
シリコンのドライエッチングを１０回行った場合に、
エッチング速度の平均値が１００ｎｍ／ｍｉｎ以上であり、
エッチング速度の標準偏差が１０以下であることを特徴とする、基板処理方法。
【請求項１５】
請求項１３または１４に記載の基板処理方法であって、
シリコンのドライエッチングを１０回行った場合に、
エッチング速度の平均値が２００ｎｍ／ｍｉｎ以上であり、
エッチング速度の標準偏差が５以下であることを特徴とする、基板処理方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、基板処理用ガス、保管容器および基板処理方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
これまでIF_7ガス（七フッ化ヨウ素）の製造技術において様々な検討がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献１に記載の技術が知られている。特許文献１には、フッ素ガスを循環供給するとともに、他方の原料である五フッ化ヨウ素をガス化させ、両者をガスの状態で混合し反応させる（特許文献１の請求項１、段落０００１等）。そして、得られたガスは、未反応の五フッ化ヨウ素ガス、製品の七フッ化ヨウ素ガス、及び

未反応のフッ素ガスであり、それぞれのガスが異なる温度で液化することを利用して以下のように分離・回収する。具体的には、五フッ化ヨウ素はＩＦ５コールドトラップ４０で冷却捕集され、七フッ化ヨウ素はＩＦ７コールドトラップ４４で冷却捕集され、ＩＦ７コールドトラップ４４に溜まった七フッ化ヨウ素は、冷却から加熱に切り替えることでガス化させ、ＩＦ７回収ボンベ６６へ移送（回収）する、と記載されている（特許文献１の段落００２０）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【文献】特開２００６－２６５０５７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

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

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明者はさらに検討したところ、IF_7単独のガスを基板処理用ガスとして使用した場合、エッチング速度の最大値が良好となるものの、エッチング速度のバラツキが大きくなることがあることを見出した。基板処理用ガスにおいて、エッチング速度が変動すると、エッチレートやエッチング深さなどのエッチング条件に影響し、製品間の品質にバラツキが生じ得ることが懸念される。

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

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

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

【０００６】

本発明によれば、

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

【０００７】

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

【０００８】

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

【発明の効果】

【０００９】

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

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本実施形態の基板処理用ガスの概要を説明する。

本実施形態の基板処理用ガスは、IF_5とIF_7とを含有するものである。当該基板処理用ガス中におけるIF_5の含有量は、IF_5とIF_7との合計に対して、体積基準で１ｐ

ｐｍ以上２％以下とすることができる。
【００１１】
本発明者の知見によれば、基板処理用ガスとしてＩＦ$_7$単独のガスを使用した場合、エッチング速度にバラツキが発生することが見出された。ＩＦ$_7$の分解がエッチング速度のバラツキの原因と考えて検討を進めた結果、ＩＦ$_7$中に微量のＩＦ$_5$を添加することにより、基板処理用ガスのエッチング速度のバラツキを抑制できることが判明した。詳細なメカニズムは定かでないが、微量のＩＦ$_5$により、保管中のＩＦ$_7$の分解（ＩＦ$_7$→ＩＦ$_5$＋Ｆ$_2$）を抑制できると考えられる。
【００１２】
一方で、ＩＦ$_7$中に大量のＩＦ$_5$を添加した混合ガスを使用した場合、エッチング速度が過度に低下してしまうことが見出された。詳細なメカニズムは定かでないが、過剰量のＩＦ$_5$が、ＩＦ$_7$よりも沸点が低いために先に凝縮して、処理面の表面にＩＦ$_5$層（エッチングストップ層として機能）を形成して、ＩＦ$_7$と処理面との反応を抑制すると考えられる。過剰量のＩＦ$_5$がＩＦ$_7$のエッチング能を妨げることが原因と考えて検討を進めた結果、ＩＦ$_7$におけるＩＦ$_5$の添加量の上限を適切に選択することで、基板処理用ガスのエッチング速度の速さの低下を抑制できることが判明した。
【００１３】
このように、ＩＦ$_7$およびＩＦ$_5$の両成分を含有する基板処理用ガスにおいて、ＩＦ$_7$に対するＩＦ$_5$の添加を上記上限値以下とすることにより、ＩＦ$_7$によるエッチング速度の速さを高めつつもの、ＩＦ$_7$に対するＩＦ$_5$の添加を上記下限値以上とすることにより、ＩＦ$_7$によるエッチング速度のバラツキを抑制できる。
【００１４】
本実施形態の基板処理用ガスは、半導体分野などの様々な分野で、クリーニングガスとして用いることができる。この基板処理用ガスは、例えば、クリーニングガスとして、ＭＥＭＳ（Ｍｉｃｒｏ　Ｅｌｅｃｔｒｏ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）デバイス、液晶用ＴＦＴ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）パネルおよび太陽電池などの半導体製造プロセスにおける、基板のエッチング、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）などの薄膜形成、半導体製造装置の内部洗浄に使用され得る。この中でも、基板処理用ガスは、半導体分野における微細化に対応したエッチングガスとして好適に用いることができる。
【００１５】
以下、本実施形態の基板処理用ガスの成分について詳述する。
【００１６】
本実施形態の基板処理用ガスは、ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$とを含有するものである。
【００１７】
上記基板処理用ガス中におけるＩＦ$_5$の含有量の上限値は、ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$との和（１００体積％）に対して、体積基準で２％（体積％）以下であり、好ましくは１．５％以下であり、より好ましくは１％以下である。これにより、ＩＦ$_7$におけるエッチング速度の速さの低下を抑制できる。例えば、上記基板処理用ガスを用いてシリコン（ポリシリコン膜付きシリコン基板）のドライエッチングを１０回行った場合に、エッチング速度の平均値が１００ｎｍ／分以上であることが好ましく、１５０ｎｍ／分以上であることがより好ましく、２００ｎｍ／分であることが特に好ましい。
【００１８】
上記基板処理用ガス中におけるＩＦ$_5$の含有量の下限値は、ＩＦ$_5$とＩＦ$_7$との和（１００体積％）に対して、体積基準で、例えば、１ｐｐｍ以上であり、好ましくは５ｐｐｍ以上であり、より好ましくは１０ｐｐｍ以上である。これにより、ＩＦ$_7$におけるエッチング速度のバラツキを抑制できる。例えば、上記基板処理用ガスを用いてシリコン（ポリシリコン膜付きシリコン基板）のドライエッチングを１０回行った場合に、エッチング速度の標準偏差が１０以下であることが好ましく、５以下であることがより好ましい。
【００１９】

IF_7の含有量の下限値は、上記基板処理用ガス全体（１００体積％）に対して、体積基準で、例えば、５０％以上（体積％）以上であり、好ましくは８０％以上であり、より好ましくは９０％以上であり、さらに好ましくは９５％以上である。これにより、IF_7におけるエッチング速度の速さを高められる。一方で、IF_7の含有量の上限値は、上記基板処理用ガス全体（１００体積％）に対して、体積基準で、例えば、９９．９９％以下でもよく、９９．９％以下でもよく、９９％以下でもよく、９８％以下でもよい。これにより、IF_7におけるエッチング速度のバラツキを抑制できる。

【００２０】

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

【００２１】

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

【００２２】

上記基板処理用ガスは、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｍｏ、ＣｕおよびＮｉからなる群から選択される一種以上の金属を含有し、含有される金属のそれぞれの含有量が、当該基板処理用ガス全体（１００質量％）に対して、質量基準で１００ｐｐｂ（質量ｐｐｂ）以下であり、好ましくは８０ｐｐｂ以下であり、より好ましくは５０ｐｐｂ以下であり、さらに好ましくは３０ｐｐｂ以下である。これにより、製品の製造安定性に優れた高純度の基板処理用ガスを実現できる。当該金属の含有量の下限値の各々は、特に限定されないが、例えば、質量基準で０．１ｐｐｂ以上としてもよい。

【００２３】

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

【００２４】

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

【００２５】

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

なお、酸化性ガスの添加量は、使用するエッチング装置の性能、形状及びエッチング条件に依存して適宜調整される。

上記不活性ガスとしては、N_2、Ａｒ、Ｎｅ、Ｈｅ、Ｋｒなどが挙げられる。

【００２６】

本実施形態の基板処理用ガスは、エッチングガスとして用いる場合、例えば、下記の基板処理用ガスの製造方法で製造・回収されたもの、それを保管容器中に保管したもの、ガス供給システム中の貯蔵タンク中に充填されたもの、エッチング装置中の反応チャンバー中に供給されたもの等であり得る。

【００２７】

本実施形態において、ドライエッチング方法の処理対象物としては、半導体素子などの構造体に、シリコン等のIF_7と反応する材料を有するものであれば特に制限されない。シリコン単独からなる処理対象物に適用可能であるが、シリコン層と実質的にIF_7と反応しない耐エッチング部材を含む半導体素子などの構造体にも適用できる。また、シリコン基板の表面加工に用いることができる。具体的には、例えば、シリコン基板へのトレンチやホール形成に使用できる。

【００２８】
上記シリコン層としては、半導体素子形成に使用されるシリコン層が好適であり、例えば、アモルファスシリコン膜、ポリシリコン膜、単結晶シリコン膜などが挙げられる。
また、上記耐エッチング部材は、シリコン層を所定の形状に加工するためのマスクと利用する場合や、処理対象物のシリコン層を除去して、耐エッチング部材自身を三次元構造など所定の形状に形成し、耐エッチング部材を半導体素子の構造体として利用する場合が挙げられる。
【００２９】
上記耐エッチング部材をマスクとして利用する場合、シリコン層の表面に所定形状にパターニングされたマスクを用いて、本実施形態の基板処理用ガスをプラズマレスでエッチングガスとして用い、シリコン層を選択的にエッチングする方法を適用することができる。マスクに用いる材料は、実質的にIF_7と反応しない材料であれば特に制限されないが、例えば、SiO_2、ＳｉＯＣ、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ＴｉＮ、TiO_2、フォトレジスト、炭素系材料、また、Ｒｕ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｈｆ、Ｚｆ及びそれらの酸化物などの金属材料を挙げることができる。
【００３０】
以下、本実施形態の基板処理用ガスの製造方法について詳述する。
【００３１】
本実施形態の基板処理用ガスの製造方法の一例としては、２以上の化合物を反応させてIF_7含有ガスを得る反応工程と、得られたIF_7含有ガスを精製してIF_7精製ガスを得る精製工程と、を含むことができる。ここで、IF_7精製ガスは、IF_7を精製して得られたガスを意味する。
【００３２】
上記IF_7含有ガスを得る反応工程は、特に限定されないが、第１原料や第２原料等の２以上の化合物を反応させてIF_7含有ガスを得る工程を含むものである。IF_7含有ガスを得る方法の具体例としては、例えば、第１原料としてIF_5と第２原料としてF_2とを反応させてIF_7ガスを得る第１の方法や、第１原料としてF_2と第２原料としてI_2とを反応させてIF_7ガスを得る第２の方法等が挙げられる。
【００３３】
第１の方法において、IF_5（液体）中に分散したI_2（固体）に、IF_7ガスを反応させてIF_5ガスを得た後に、そのIF_5ガスとF_2ガスを反応させてIF_7含有ガスを得る手法を採用してもよい。これにより、小設備で大量合成が可能になる。また、第２の方法において、F_2ガスとI_2ガスを直接反応させる気気合成により、IF_7含有ガスを得る手法を採用してもよい。なお、第１の方法と第２の方法のいずれにおいても、F_2ガスの代わりにNF_3ガス、ClF_3ガスなどのフッ素化剤を使用することもできる。
【００３４】
上記IF_7含有ガスの精製工程は、各種公知の精製手段を使用でき、例えば、蒸留手段を使用することができる。これにより、IF_7含有ガスの中から、沸点の違いを利用して、IF_7を分離・回収できる。
【００３５】
ここで、IF_7含有ガスの（合成）反応工程、貯蔵、輸送中に、酸化性や腐食性が高いフッ素化ハロゲン間化合物やハロゲン分子原料が金属材料と接触した場合、得られたIF_7含有ガス中に不純物（IF_7以外の成分）が混入すると推察される。金属材料としては、例えば、器具や設備装置を構成する容器、弁、配管等の内部を構成する部材が挙げられる。
IF_7含有ガスの不純物の含有量は、蒸留等の精製工程により適宜調整可能である。
【００３６】
上記蒸留手段としては、例えば、回分式蒸留、連続式蒸留、常圧蒸留、減圧蒸留（真空蒸留）、単蒸留および精密蒸留からなる群から選択される一種以上を含む蒸留処理を実施することができる。これらを単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。また

、これらを繰り返し実施してもよい。また、蒸留塔を用い、その蒸留条件を適切に制御することで、IF_7含有ガス中におけるIF_7とIF_7以外の成分との分離性を高めることができる。

【００３７】

本実施形態では、たとえばIF_7の反応工程やIF_7の精製工程等を適切に選択することにより、上記基板処理用ガス中における、IF_7の含有量、IF_5の含有量、他の成分の含有量を制御することが可能である。これらの中でも、たとえば、蒸留条件や蒸留手順を適切に選択すること、精製後IF_7に精製後IF_5を混合すること等が、上記基板処理用ガス中におけるIF_7の含有量、IF_5の含有量、他の成分の含有量を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

【００３８】

また、含フッ素成分と含ヨウ素成分を反応させてIF_7を得る反応において、Ｆ／Ｉを６．８６以上７未満とすることで、微量のIF_5を含むIF_7を得ることができ、本実施形態の基板処理用ガスを得ることができる。

【００３９】

本実施形態の保管容器は、上記の基板処理用ガスを内部に充填してなるものである。保管容器中IF_7やIF_5（ガス成分）は液体で保管され得る。これにより、保管性や搬送性を高めることができる。

【００４０】

上記保管容器は、内部空間を有する金属製容器と、金属製容器に設けられたガス成分の出入口と、出入口に設けられた弁と、を備えることができる。出入口から導入されたガス成分は、金属製容器内の内部空間に保管される。これにより、ガス成分の取り扱い性を高めることができる。

【００４１】

上記保管容器の金属製容器は、少なくとも内部（IF_7と接触する内壁）が耐食性金属製またはセラミックス製であることが好ましい。耐食性金属またはセラミックスとして、ニッケル、ニッケル基合金、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、マンガン鋼、アルミニウム、アルミニウム基合金、チタン、チタン基合金、白金、またはアルミナ等が挙げられる。この中でも、安価で取り扱い容易の観点から、金属製容器は、ニッケル、ニッケル基合金等のニッケル製またはＳＵＳ製がより好ましい。なお、ＳＵＳを使用する場合、IF_7の充填前に、フッ素化合物ガスやフッ素ガスを流通し、表面に不動態皮膜を形成するなどの処理を行うことが好ましい。これにより、高純度を維持したままIF_7を保管・搬送することが可能である。

以下、参考形態の例を付記する。

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

２．　１．に記載の基板処理用ガスであって、

前記IF_5の含有量が、前記IF_5とIF_7との合計に対して、体積基準で１％以下である、基板処理用ガス。

３．　１．または２．に記載の基板処理用ガスであって、

前記IF_7の含有量が、当該基板処理用ガス全体に対して、体積基準で５０％以上である、基板処理用ガス。

４．　１．から３．のいずれか１つに記載の基板処理用ガスであって、

Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｍｏ、ＣｕおよびＮｉからなる群から選択される一種以上の金属を含有し、含有される前記金属のそれぞれの含有量が、当該基板処理用ガス全体に対して、質量基準で１００ｐｐｂ以下である、基板処理用ガス。

５．　１．から４．のいずれか１つに記載の基板処理用ガスであって、

エッチングガスに用いる、基板処理用ガス。

６．　１．から５．のいずれか１つに記載の基板処理用ガスを内部に充填してなる、保管容器。

７．　１．から５．のいずれか１つに記載の基板処理用ガスを用いて、シリコンをプラズマレスでドライエッチングする基板処理方法。
８．　シリコンのドライエッチングを１０回行った場合に、
　エッチング速度の平均値が１００ｎｍ／ｍｉｎ以上であり、
　エッチング速度の標準偏差が１０以下であることを特徴とする、７．に記載の基板処理方法。
【実施例】
【００４２】
　以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。
【００４３】
　（基板処理用ガスの調製）
＜実施例１～４、比較例１，２＞
　IF_7を蒸留し、高純度IF_7（純度９９．９％以上、IF_5濃度は０．５体積ｐｐｍ以下）を得た。また、IF_5を蒸留し、高純度IF_5（純度９９．９％以上、IF_7濃度は０．５体積ｐｐｍ以下）を得た。
　比較例１の基板処理用ガスとして、得られた高純度IF_7をそのまま使用した。
　実施例１～４および比較例２の基板処理用ガスとして、表１に示すIF_5濃度の条件にて、得られた高純度IF_7に高純度IF_5を混合した混合ガスを得、得られた混合ガスを使用した。表１中、IF_5濃度（IF_5の含有量）は、IF_5とIF_7との合計に対して、体積基準で表す。
【００４４】
　なお、実施例１～４の基板処理用ガスに含まれる各金属成分の含有量を、誘導結合プラズマ質量分析計（ＩＣＰ－ＭＳ）により測定した結果、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｍｏ、Ｃｕ、Ｎｉの各金属成分の含有量は、それぞれ１００質量ｐｐｂ以下であった。
【００４５】
（エッチング速度の評価）
　まず、エッチング装置の構成について説明する。反応チャンバーには試料を支持するためのステージが具備されている。試料は、６インチのシリコン基板上にシリコン酸化膜（２０ｎｍ）が形成され、さらにその上にポリシリコン膜（３０μｍ）が形成されたものを使用した。ステージにはステージの温度を調整可能なステージ温度調整器が具備されている。反応チャンバーにはガス導入の為の第１ガス配管及びガス排気の為の第２ガス配管が接続されている。エッチングガス供給系は、第１バルブを介して第１ガス配管に接続されており、前述の基板処理用ガスを反応チャンバーに供給する。真空ポンプはガス排気の為、第２バルブを介して第２ガス配管に接続されている。
　反応チャンバー内部の圧力は反応チャンバー付設の圧力計の指示値を基に、第２バルブにより制御される。
【００４６】
　次に、エッチング装置の操作方法について説明する。ステージ上に試料を設置し、反応チャンバー内及び第１ガス配管内、第２ガス配管内を１．５ｋＰａまで真空置換後、ステージの温度を所定値（２５℃）に設定する。ステージの温度が所定値に達したことを確認後、第１バルブ、第２バルブを開放し、エッチングガス供給系の圧力を所定圧力（１００Ｐａ）にし、第１ガス配管より、実施例１～４、比較例１，２のそれぞれの基板処理用ガスを反応チャンバーに導入する。この時の基板処理用ガスの総流量を１００ｓｃｃｍとした。基板処理用ガスを反応チャンバーに導入する際、プラズマを発生させなかった。
【００４７】
　基板処理用ガスを導入してから所定時間（エッチング処理時間、１分）経過した後、基板処理用ガスの導入を停止し、反応チャンバー内部を真空置換した後、試料を取り出し、エッチング速度の測定を行った。
【００４８】

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

【００４９】

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

【００５０】

【表１】

表1

	IF_5濃度	圧力	温度	処理時間	エッチング速度[nm/min.]											標準偏差
					1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目	平均	
実施例1	1ppm	100Pa	25℃	1min.	261	265	262	267	260	265	266	255	263	262	262.6	3.5
実施例2	10ppm	100Pa	25℃	1min.	234	237	232	238	234	230	231	237	236	235	234.4	2.7
実施例3	800ppm	100Pa	25℃	1min.	221	219	220	215	215	221	221	216	217	214	217.9	2.8
実施例4	1%	100Pa	25℃	1min.	202	199	204	200	207	202	207	197	201	203	202.2	3.2
比較例1	<0.5ppm	100Pa	25℃	1min.	258	298	167	287	224	233	202	273	271	217	243.0	41.5
比較例2	3%	100Pa	25℃	1min.	22	21	30	40	43	24	20	17	35	33	28.5	9.0

【００５１】
実施例１～４の基板処理用ガスは、エッチングガスとして、比較例１と比べて、エッチング速度のバラツキが抑制されており、比較例２と比べて、エッチング速度の速さに優れることが分かった。
【００５２】
この出願は、２０１８年３月２９日に出願された日本出願特願２０１８－０６５４３３号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第２０１７／０２６００１（WO，Ａ１）
国際公開第２０１６／１５７３１７（WO，Ａ１）
特開２０１６－１３９７８２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１５０１６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０２３８９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ２１／３０２
Ｃ０１Ｂ ７／２４