

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7704034号  
(P7704034)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類 F I  
 H 0 1 L 21/302 (2006.01) H 0 1 L 21/302 2 0 1 A  
 H 0 1 L 21/3065(2006.01) H 0 1 L 21/302 1 0 1 H  
 C 2 3 F 1/12 (2006.01) C 2 3 F 1/12

請求項の数 15 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-558588(P2021-558588)	(73)特許権者	000004455 株式会社レゾナック 東京都港区東新橋一丁目9番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月30日(2021.4.30)	(74)代理人	100103850 弁理士 田中 秀 てつ
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/017287	(74)代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一
(87)国際公開番号	WO2021/241143	(74)代理人	100116012 弁理士 宮坂 徹
(87)国際公開日	令和3年12月2日(2021.12.2)	(74)代理人	100115679 弁理士 山田 勇毅
審査請求日	令和6年2月8日(2024.2.8)	(74)代理人	100114177 弁理士 小林 龍
(31)優先権主張番号	特願2020-94360(P2020-94360)	(74)代理人	100175259 弁理士 尾林 章
(32)優先日	令和2年5月29日(2020.5.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【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

(57)【特許請求の範囲】

【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銅を含有し、

前記ドライエッチング工程を140 以上300 以下の温度条件で行うドライエッチング方法。

【請求項2】

前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物のガスのみからなるガス、又は、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に記載のドライエッチング方法。

【請求項3】

前記不活性ガスが、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前記ハロゲンフッ化物の含有量が1体積%以上90体積%以下である請求項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】

前記ハロゲンフッ化物が、五フッ化臭素及び七フッ化ヨウ素の少なくとも一方である請求項 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】

前記エッチングガス中に含有される酸素ガスの含有量が 1 体積 % 以下である請求項 1 ~ 5 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 5 0 P a 以上 8 0 k P a 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】

前記エッチング対象物は、酸素原子、窒素原子、及びハロゲン原子のうち少なくとも一種の原子と銅とを含有する銅化合物、並びに、銅の単体の少なくとも一方を含有する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

10

【請求項 9】

前記ドライエッチング工程を 2 1 0 以上 2 8 0 以下の温度条件で行う請求項 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 1 0】

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に比べ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 ~ 9 のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

20

【請求項 1 1】

前記非エッチング対象物は、酸化ケイ素、フォトレジスト、及びアモルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 0 に記載のドライエッチング方法。

【請求項 1 2】

前記非エッチング対象物のエッチング速度に対する前記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 5 以上である請求項 1 0 又は請求項 1 1 に記載のドライエッチング方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 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、

30

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ドライエッチング方法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 1 4】

前記処理工程によって前記半導体基板上に銅配線を形成する請求項 1 3 に記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 2 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、

40

前記チャンバーの内面から前記付着物を前記ドライエッチング方法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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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】

50

## 【 0 0 0 2 】

銅 ( C u ) は、エレクトロマイグレーション耐性が高いことに加えて、電気抵抗率が低いことから、半導体素子の配線材料として汎用される。ただし、銅とエッチングガスの反応生成物の多くは、蒸気圧を殆ど持たないため、銅のドライエッチングは容易ではなかった。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 文献 】 日本国特許公報 第 3 3 8 1 0 7 6 号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

例えば特許文献 1 には、エッチングガスとしてハロゲン化ヨウ素を用いて銅をプラズマエッチングする方法が提案されている。しかしながら、特許文献 1 に開示の技術では、プラズマを用いてエッチングを行う必要があるため、高価なプラズマ発生装置が必要となるという問題があった。

本発明は、プラズマを用いることなく、銅を含有するエッチング対象物を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 】

## 【 0 0 0 5 】

前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の [ 1 ] ~ [ 1 5 ] 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銅を含有し、

前記ドライエッチング工程を 1 4 0 以上 3 0 0 以下の温度条件で行うドライエッチング方法。

## 【 0 0 0 6 】

[ 2 ] 前記エッチングガスが、前記ハロゲンフッ化物のガスのみからなるガス、又は、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 ] に記載のドライエッチング方法。

[ 3 ] 前記不活性ガスが、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 [ 2 ] に記載のドライエッチング方法。

[ 4 ] 前記エッチングガス中に含有される前記ハロゲンフッ化物の含有量が 1 体積 % 以上 9 0 体積 % 以下である [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

## 【 0 0 0 7 】

[ 5 ] 前記ハロゲンフッ化物が、五フッ化臭素及び七フッ化ヨウ素の少なくとも一方である [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[ 6 ] 前記エッチングガス中に含有される酸素ガスの含有量が 1 体積 % 以下である [ 1 ] ~ [ 5 ] 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 5 0 P a 以上 8 0 k P a 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。

## 【 0 0 0 8 】

[ 8 ] 前記エッチング対象物は、酸素原子、窒素原子、及びハロゲン原子のうち少なくとも一種の原子と銅とを含有する銅化合物、並びに、銅の単体の少なくとも一方を含有する [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

[ 9 ] 前記ドライエッチング工程を 2 1 0 以上 2 8 0 以下の温度条件で行う [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

10

20

30

40

50

[ 1 0 ] 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に比べ前記エッチング対象物を選択的にエッチングする [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか一項に記載のドライエッチング方法。

【 0 0 0 9 】

[ 1 1 ] 前記非エッチング対象物は、酸化ケイ素、フォトレジスト、及びアモルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種である [ 1 0 ] に記載のドライエッチング方法。

[ 1 2 ] 前記非エッチング対象物のエッチング速度に対する前記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5以上である [ 1 0 ] 又は [ 1 1 ] に記載のドライエッチング方法。

【 0 0 1 0 】

[ 1 3 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] 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ドライエッチング方法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。

[ 1 4 ] 前記処理工程によって前記半導体基板上に銅配線を形成する [ 1 3 ] に記載の半導体素子の製造方法。

【 0 0 1 1 】

[ 1 5 ] [ 1 ] ~ [ 1 2 ] 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ドライエッチング方法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 】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、プラズマを用いることなく、銅を含有するエッチング対象物をエッチングすることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 3 】

【 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 】 実施例 1 等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 】

【 0 0 1 4 】

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。

【 0 0 1 5 】

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。エッチング対象物は銅 ( Cu ) を含有する。そして、本実施形態に係るドライエッチング方法においては、ドライエッチング工程を 1 4 0 以上 3 0 0 以下の温度条件で行う。以下、プラズマを用いないエッチング方法を「プラズマレスエッチング」と記すこともある。

【 0 0 1 6 】

10

20

30

40

50

エッチングガスを被エッチング部材に接触させると、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銅とが反応して、銅のフッ化物が生成する。銅のフッ化物は揮発性を有するため、銅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、銅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比べ、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。

10

【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、被エッチング部材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（例えばチャンパー）、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（例えばチャンパー）、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】

なお、本発明の実施形態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、銅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）を意味するとともに、エッチング対象物からなる残留物、堆積物を被エッチング部材から除去してクリーニングすることやエッチバックなどを意味する。

20

【0020】

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パ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、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上記本実施形態に係るドライエッチング方法により除去する処理工程を備える。

30

【0021】

例えば、本実施形態に係るドライエッチング方法は、半導体素子の半導体基板上への銅配線の形成や、過剰な銅膜を除去するためのエッチバックに対して使用することができる。従来、銅配線の形成はCMP（化学的機械研磨）スラリーやウェットエッチング液を用いる湿式プロセスによって行われることが多かったが、湿式プロセスよりもエッチングガスを用いるドライエッチングの方が、微細加工性に優れている。そのため、本実施形態に係るドライエッチング方法は、半導体素子のさらなる微細化や高集積化に対する貢献が期待できる。

40

【0022】

また、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に際して、後述する非エッチング対象物自身を半導体素子の構造体又はレジストとして利用する場合は、非エッチング対象物として、ハロゲンフッ化物と実質的に反応しない材料又はハロゲンフッ化物との反応が極めて遅い材料が用いられる。このような非エッチング対象物の具体例としては、酸化ケイ素（例えば二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ））、フォトレジスト、アモルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種の材料を使用できる。

【0023】

また、本実施形態に係るドライエッチング方法は、前述したように、クリーニングにも利用することができる。すなわち、本実施形態に係るクリーニング方法は、本実施形態に

50

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上記本実施形態に係るドライエッチング方法により除去するクリーニング工程を備える。

#### 【0024】

例えば、銅を含有するエッチング対象物からなる膜を半導体基板上に形成する工程や、銅を含有するエッチング対象物からなり且つ半導体基板上に形成された膜をエッチングする工程を、銅を含有しない材料で内面が構成されているチャンバー内で行った後に、チャンバーの内面に付着した銅を含有する付着物を、本実施形態に係るドライエッチング方法によって除去してクリーニングすることができる。

10

#### 【0025】

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 ( $\text{BrF}$ )、三フッ化臭素 ( $\text{BrF}_3$ )、五フッ化臭素 ( $\text{BrF}_5$ )、一フッ化ヨウ素 ( $\text{IF}$ )、三フッ化ヨウ素 ( $\text{IF}_3$ )、五フッ化ヨウ素 ( $\text{IF}_5$ )、及び七フッ化ヨウ素 ( $\text{IF}_7$ ) 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、安定性及び気化の容易さの観点から、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がより好ましく、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さらに好ましい。

20

#### 【0026】

#### 〔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ガス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。また、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、エッチングの安定性や排ガス処理の容易性の観点から、90体積%以下であることが好ましく、60体積%以下であることがより好ましく、40体積%以下であることがさらに好ましい。

30

#### 【0027】

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好ましい。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 ( $\text{N}_2$ )、ヘリウム ( $\text{He}$ )、アルゴン ( $\text{Ar}$ )、ネオン ( $\text{Ne}$ )、クリプトン ( $\text{Kr}$ )、及びキセノン ( $\text{Xe}$ ) 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99体積%以下とすることができ、エッチングガスの取り扱いの容易性の観点から、60体積%以上97体積%以下がより好ましい。

40

#### 【0028】

エッチングガス中に含有される酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) の含有量は、1体積%以下であることが好ましく、1000体積ppm未満であることがより好ましく、300体積ppm未満であることがさらに好ましい。酸素ガスの含有量が1体積%以下であれば、銅の表面に酸化銅膜が形成されにくいいため、銅のエッチング速度が高くなりやすい。また、酸化銅膜から内部に酸素原子が拡散することによりエッチング残渣が発生したり配線抵抗が増大したり

50

する問題が生じにくい。

【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温度及び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、50 Pa以上80 kPa以下とすることが好ましく、200 Pa以上70 kPa以下とすることがより好ましく、500 Pa以上60 kPa以下とすることがさらに好ましい。

【0030】

例えば、チャンパー内に被エッチング部材を配し、チャンパーにエッチングガスを流通させながらエッチングを行うことができるが、エッチングガスの流通時のチャンパー内の圧力は10 Pa以上100 kPa以下とすることができる。エッチングガスの流量は、チャンパーの大きさやチャンパー内を減圧する排気設備の能力に応じて、チャンパ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。

10

【0031】

〔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、140 以上300 以下とする必要がある。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パー内に設置された、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。

20

【0032】

ドライエッチング工程の温度条件が140 以上であれば、ハロゲンフッ化物が気体状で存在できるとともに、銅のエッチング速度がより高くなりやすい。なお、ドライエッチング工程の温度条件は、160 以上とすることが好ましく、200 超過とすることがより好ましい。特に210 以上であれば、銅化合物のエッチング速度が高まり、エッチング工程の効率の向上に大きく寄与し易い。

【0033】

一方、ドライエッチング工程の温度条件が300 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。なお、ドライエッチング工程の温度条件は、280 以下とすることが好ましく、260 以下とすることがより好ましい。

30

【0034】

ハロゲンフッ化物は、プラズマの非存在下且つ300 以下の温度条件下では、酸化ケイ素、フォトレジスト、アモルファスカーボン等の非エッチング対象物とはほとんど反応しない。そのため、被エッチング部材がエッチング対象物と非エッチング対象物の両方を有する場合には、本実施形態に係るドライエッチング方法を用いれば、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、本実施形態に係るドライエッチング方法は、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へ加工する方法などに利用可能である。

40

【0035】

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300 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、5以上となりやすい。エッチング選択比は、10以上であることがより好ましく、20以上であることがさらに好ましい。

【0036】

〔被エッチング部材〕

50

本実施形態に係るドライ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が、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は有していてもよいし有していなくてもよい。

【0037】

被エッチング部材がエッチング対象物と非エッチング対象物を有する場合は、被エッチング部材は、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。

10

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。

【0038】

〔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、銅を含有するが、酸素原子、窒素原子、及びハロゲン原子のうち少なくとも一種の原子と銅とを含有する銅化合物（例えば、銅の酸化物、銅の窒化物、銅の酸窒化物、ハロゲン化銅）、並びに、銅の単体の少なくとも一方を含有していてもよい。詳述すると、エッチング対象物は、例えば、銅の単体からなるものであってもよいし、前記銅化合物からなるものであってもよいし、銅の単体を含有する混合物からなるものであってもよいし、前記銅化合物を含有する混合物からなるものであってもよい。

20

【0039】

エッチング対象物中の銅の含有量は、1モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。また、エッチング対象物全体の形状や、エッチング対象物のうち銅単体のみで形成されている部分の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。

【0040】

〔非エッチング対象物〕

被エッチング部材は、前述したように、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を有していてもよい。非エッチング対象物は、本実施形態に係るエッチング方法ではほとんどエッチングされないもので、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非エッチング対象物によって抑制することができる。

30

【0041】

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。

【0042】

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もので、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非エッチング対象物によって抑制することができるので、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。

40

非エッチング対象物は、ハロゲンフッ化物と実質的に反応しない材料、又は、ハロゲンフッ化物との反応が極めて遅い材料であり、例えば、酸化ケイ素、フォトレジスト、及びアモルファスカーボンから選ばれる少なくとも一種である。

【0043】

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、

50

F<sub>2</sub>用、EUV用などのフォトリソが挙げられる。フォトリソの組成は、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的一方又は両方を意味する。

#### 【0044】

次に、図1を参照しながら、本実施形態に係るドライ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銅の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。

10

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

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。

20

#### 【0047】

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。

30

#### 【0048】

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。

#### 【0049】

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。

40

#### 【0050】

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、ポ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。

#### 【0051】

50

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、1 kPa 以上 1.0 MPa 以下であることが好ましく、10 kPa 以上 0.5 MPa 以下であることがより好ましく、30 kPa 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。

#### 【0052】

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、50 Pa 以上 80 kPa 以下であることが好ましく、500 Pa 以上 60 kPa 以下であることがより好ましい。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、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。

10

#### 【0053】

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、1 Pa 以上 10 kPa 未満であることが好ましく、10 Pa 以上 5 kPa 以下であることがより好ましい。

#### 【0054】

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、1.0 MPa 以下であることが好ましく、0.5 MPa 以下であることがより好ましく、0.3 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。

20

#### 【0055】

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 150 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、140 以上 300 以下とする。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。

30

#### 【0056】

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、30 分以内であることが好ましく、20 分以内であることがより好ましく、10 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。

40

#### 【0057】

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。

50

## 【 0 0 5 8 】

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（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。

10

## 【実施例】

## 【 0 0 5 9 】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。なお、以下の実施例及び比較例で使用する五フッ化臭素及び七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、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、及び株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフGC-2014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。

## 【 0 0 6 0 】

20

## (実施例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、被エッチング部材のエッチング（プラズマレスエッチング）を行った。実施例1において用いた試験片（被エッチング部材）について、図2を参照しながら説明する。

## 【 0 0 6 1 】

一辺2インチの正方形形状のシリコン基板21上に膜厚100nmのチタン（Ti）膜22を成膜し、そのチタン膜22上に膜厚600nmの銅膜23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、その銅膜23上に、寸法1インチ×2インチの長方形形状の二酸化ケイ素基板24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。二酸化ケイ素基板24は、図2に示すように、銅膜23の略半分の部分を覆うように接着した。

30

## 【 0 0 6 2 】

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160に昇温した。次に、流量50mL/minの五フッ化臭素ガスと流量450mL/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500mL/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、銅膜23のうち二酸化ケイ素基板24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10kPa、五フッ化臭素ガスの分圧は1kPa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。

40

## 【 0 0 6 3 】

なお、エッチングガス中に含有される酸素ガスの含有量をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、100体積ppm未満であった。測定条件は以下のとおりである。

測定機器 : 株式会社島津製作所製GC-2014  
 GCカラム : Shincarbon ST 6m  
 キャリアガス : He (20mL/min)  
 GCサンプルループ : 5mL  
 インジェクション温度 : 150  
 カラム温度 : 50  
 検出器 : 熱伝導度型検出器 (TCD)

50

検出温度 : 200  
カレント電流 : 180 mA

【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二酸化ケイ素基板24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、二酸化ケイ素基板24に覆われていてエッチングされていない銅膜23のカバー面23aと、二酸化ケイ素基板24に覆われておらずエッチングされた銅膜23のエッチング面23b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、銅のエッチング速度(nm/min)を算出した。結果を表1に示す。

10

【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】

20

30

40

50

【表 1】

実施例	エッチング対象物	非エッチング対象物	ステージの温度(°C)	エッチングガス			圧力(kPa)	エッチング時間(min)	エッチング速度 <sup>2)</sup> (nm/min)
				ハロゲン化合物	不活性ガス	その他のガス			
実施例1	銅	—	160	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	9	
実施例2	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	23	
実施例3	銅	—	280	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	38	
実施例4	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	56	
実施例5	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	10	
実施例6	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	10	
実施例7	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	32	
実施例8	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	N <sub>2</sub>	—	10	24	
実施例9	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	He	—	10	24	
実施例10	銅	—	210	IF <sub>7</sub>	Ar	—	10	25	
実施例11	銅	酸化ケイ素	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	27/1	
実施例12	銅	フトレジスト	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	27/2	
実施例13	銅	アモルファスカホーン	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	27/2	
実施例14	酸化銅(I)	—	280	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	5	
実施例15	酸化銅(II)	—	280	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	2	
実施例16	窒化銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	17	
実施例17	銅	—	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	10	9	
比較例1	銅	—	130	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	0.1未満	
比較例2	銅	—	210	F <sub>2</sub>	Ar	—	10	0.1未満	
比較例3	銅	酸化ケイ素/フトレジスト/アモルファスカホーン	30	BrF <sub>5</sub>	Ar	—	10	3/20/57/49	
比較例4	銅	酸化ケイ素/フトレジスト/アモルファスカホーン	30	IF <sub>7</sub>	Ar	—	10	2/25/58/51	

1)ハロゲン化合物ガスと不活性ガスとその他の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:その他のガス=10:90:0である場合は10/90/0と記す。

2)エッチング対象物のエッチング速度であるが、2個以上の数値が記載されている場合には、エッチング対象物と非エッチング対象物のエッチング速度を示す。例えば比較例4の場合は、銅/酸化ケイ素/フトレジスト/アモルファスカホーンのエッチング速度がこの順に示してある。

【0067】

(実施例2~10)

条件を表1に示す通りとした点以外は、実施例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1に示す。

(実施例11)

一辺2インチの正方形のシリコン基板上に、膜厚2000nmの酸化ケイ素膜を成膜したもの(ケイ・エス・ティワールド株式会社製)を用意し、その酸化ケイ素膜上に、寸法1インチ×2インチの長方形の二酸化ケイ素基板を、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、酸化ケイ素膜の略半分を覆うよう

にして試験片とした。さらに、実施例 1 と同様の銅膜を有する試験片を準備した。そして、これら 2 種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、実施例 1 と同様の条件で、2 種の試験片のエッチングを同時に行い、銅及び酸化ケイ素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 2)

実施例 1 1 における膜厚 2000 nm の酸化ケイ素膜を、膜厚 300 nm のフォトレジスト硬化物膜に置き換えた点以外は、実施例 1 1 と同様にして試験片のエッチングを行い、銅及びフォトレジスト硬化物のエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。なお、銅膜 2 3 上に成膜したフォトレジスト硬化物膜は、東京応化工業株式会社製のフォトレジスト T S C R (登録商標) を銅膜 2 3 上に塗布し、露光し硬化させて形成したものである。

10

【0069】

(実施例 1 3)

実施例 1 1 における膜厚 2000 nm の酸化ケイ素膜を、膜厚 500 nm のアモルファスカーボン膜に置き換えた点以外は、実施例 1 1 と同様にして試験片のエッチングを行い、銅及びアモルファスカーボンのエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。

【0070】

(実施例 1 4)

チタン膜 2 2 上に銅膜 2 3 代えて膜厚 50 nm の酸化銅膜を成膜する点以外は、実施例 1 と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化銅のエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。なお、実施例 1 4 における酸化銅は、酸化銅 (I) ( $Cu_2O$ ) である。

20

(実施例 1 5)

チタン膜 2 2 上に銅膜 2 3 代えて膜厚 50 nm の酸化銅膜を成膜する点以外は、実施例 1 と同様にして試験片のエッチングを行い、酸化銅のエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。なお、実施例 1 5 における酸化銅は、酸化銅 (II) ( $CuO$ ) である。

【0071】

(実施例 1 6)

チタン膜 2 2 上に銅膜 2 3 代えて膜厚 100 nm の窒化銅 ( $Cu_3N$ ) 膜を成膜する点以外は、実施例 1 と同様にして試験片のエッチングを行い、窒化銅のエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。

30

【0072】

(実施例 1 7)

流量 50 mL/min の五フッ化臭素ガスと流量 445 mL/min のアルゴンと流量 5 mL/min の酸素ガス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 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 1 に示す。

【0073】

(比較例 1)

ステージの温度を 130 とした点以外は、実施例 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 1 に示す。

40

(比較例 2)

五フッ化臭素ガスの代わりにフッ素ガス ( $F_2$  ガス) を用い、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 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 1 に示す。

【0074】

(比較例 3)

エッチングガスのプラズマをチャンパー内で発生させ、エッチングガスのプラズマによりチャンパー内でエッチングを行う通常のプラズマエッチングを行う点と、エッチングの条件を下記のとおりにする点以外は、実施例 1 と同様にして試験片のエッチングを行った。

50

## 【 0 0 7 5 】

試験片として、膜厚 1 0 0 n m の銅膜が成膜された基板（ケイ・エス・ティワールド株式会社製）、膜厚 2 0 0 0 n m の酸化ケイ素膜が成膜された基板（ケイ・エス・ティワールド株式会社製）、フォトレジスト（東京応化工業株式会社製の T S C R（登録商標））を塗布し露光し硬化させてなる膜厚 3 0 0 n m のフォトレジスト硬化物膜を有する基板、及び、膜厚 5 0 0 n m のアモルファスカーボン膜が成膜された基板（ケイ・エス・ティワールド株式会社製）を用意した。そして、これら 4 種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、4 種の試験片のエッチングを同時に行い、4 種の膜のエッチング速度を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 6 】

エッチングの条件は、下記のとおりである。エッチング装置として、サムコ株式会社製の平行平板型プラズマ C V D 装置 R I E - 8 0 0 i P C を用い、ソースパワーは 5 0 0 W、バイアスパワーは 1 0 0 W とした。エッチングガスとして、流量 5 m L / m i n の五フッ化臭素ガスと流量 4 5 m L / m i n のアルゴンとを混合した混合ガスを用いた。エッチング時間は 3 0 秒、ステージの温度は 3 0 ° C、チャンバー内の圧力は 3 P a とした。

## 【 0 0 7 7 】

（比較例 4）

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量 5 m L / m i n の七フッ化ヨウ素ガスと流量 4 5 m L / m i n 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、比較例 4 と同様にして試験片のエッチングを行い、4 種の膜のエッチング速度を算出した。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 8 】

（実施例 2 1）

フッ化銅（I I）の粉末（関東化学株式会社製、平均粒径 0 . 3 μ m、純度 9 9 . 5 %）をエッチング対象物とした点以外は、実施例 1 と同様にしてエッチングを行った。エッチングガスの流通が終了したら、チャンバーの内部をアルゴンで置換してエッチング対象物を取り出し、エッチング対象物の質量を測定した。

## 【 0 0 7 9 】

そして、エッチングによって減少したエッチング対象物の質量を、エッチング前のエッチング対象物の質量で除することにより、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

なお、フッ化銅（I I）の粉末などの粉末の平均粒径は、体積基準の平均粒径であり、株式会社堀場製作所製のレーザ回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 P a r t i c a L A - 9 6 0 を用いて測定したものである。

## 【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	エッチング対象物	ステージの温度(°C)	エッチングガス			圧力(kPa)		エッチング時間(min)	質量減少率(%)
			ハロゲンフッ化物又はフッ素ガス	不活性ガス	体積比 <sup>1)</sup>	チャンバー内部	ハロゲンフッ化物		
実施例21	フッ化銅	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	10/90	10	1	53	
実施例22	フッ化銅	210	IF <sub>7</sub>	Ar	10/90	10	1	61	
比較例11	フッ化銅	210	F <sub>2</sub>	Ar	10/90	10	1	1未満	
実施例23	臭化銅	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	10/90	10	1	92	
実施例24	臭化銅	210	IF <sub>7</sub>	Ar	10/90	10	1	93	
比較例12	臭化銅	210	F <sub>2</sub>	Ar	10/90	10	1	1未満	
実施例25	ヨウ化銅	210	BrF <sub>5</sub>	Ar	10/90	10	1	93	
実施例26	ヨウ化銅	210	IF <sub>7</sub>	Ar	10/90	10	1	97	
比較例13	ヨウ化銅	210	F <sub>2</sub>	Ar	10/90	10	1	2	

1)ハロゲンフッ化物ガス又はフッ素ガスと不活性ガスの体積比であり、例えばハロゲンフッ化物ガス又はフッ素ガス:不活性ガス=10:90である場合は10/90と記す。

10

20

30

40

【0081】

(実施例22)

ハロゲンフッ化物を七フッ化ヨウ素とし、流量50mL/minの七フッ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21と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表2に示す。

【0082】

(比較例11)

五フッ化臭素ガスの代わりにフッ素ガスを用い、流量50mL/minのフッ素ガスと

50

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 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

【0083】

(実施例 2 3)

フッ化銅 (II) の粉末に代えて臭化銅 (I) の粉末 (ナカライテスク株式会社製、平均粒径 0.5 μm、純度 97.5%) をエッチング対象として用いた点以外は、実施例 2 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

(実施例 2 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 2 3 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

【0084】

(比較例 1 2)

五フッ化臭素ガスの代わりにフッ素ガスを用い、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 2 3 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

【0085】

(実施例 2 5)

フッ化銅 (II) の粉末に代えてヨウ化銅 (I) の粉末 (ナカライテスク株式会社製、平均粒径 0.7 μm、純度 99.5%) をエッチング対象として用いた点以外は、実施例 2 1 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

(実施例 2 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 2 5 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

【0086】

(比較例 1 3)

五フッ化臭素ガスの代わりにフッ素ガスを用い、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 2 5 と同様にしてエッチングを行い、エッチング対象物の質量減少率を算出した。結果を表 2 に示す。

【0087】

実施例 1、2、3 の結果から、ステージの温度が高いほど銅のエッチング速度が高いことが分かる。

実施例 2、4、5 の結果から、エッチングガス中のハロゲンフッ化物の割合が多いほど銅のエッチング速度が高いことが分かる。

実施例 2、6、7 の結果から、チャンバーの内部の圧力が高いほど銅のエッチング速度が高いことが分かる。この理由は、チャンバーの内部のハロゲンフッ化物ガスの分圧が高まることにより、銅の表面とハロゲンフッ化物との接触頻度が増加し、銅がエッチング生成物 (銅がエッチングされた結果生成する反応生成物) へ変換される速度が向上したためだと考えられる。

【0088】

実施例 8、9 の結果から、不活性ガスとして窒素ガスやヘリウムを用いても、銅のエッチングは問題なく進行することが分かる。

10

20

30

40

50

実施例 10 の結果から、七フッ化ヨウ素をエッチングガスとして用いた場合でも、銅のエッチングが問題なく進行することが分かる。

実施例 11、12、13 の結果から、銅と非エッチング対象物が同一チャンバー内に存在する条件では、銅のエッチングが選択的に進行することが分かる。この結果から、本発明に係るドライエッチング方法を用いることにより、非エッチング対象物に比べ銅を選択的にエッチングできることが分かる。

【0089】

実施例 14、15、16 の結果から、酸化銅や窒化銅のエッチングが可能であることが分かる。また、この結果から、本発明に係るドライエッチング方法は、銅表面の自然酸化膜や窒化膜の除去にも適用可能であることが分かる。

10

実施例 17 の結果から、エッチングガス中に酸素ガスが含有されていると、銅のエッチング速度が若干低下することが分かる。

【0090】

比較例 1 の結果から、ステージの温度が本発明の範囲外である場合には、銅のエッチングが進行しにくいことが分かる。

比較例 2 の結果から、エッチングガスにフッ素ガスを用いた場合には、銅のエッチングが進行しにくいことが分かる。

比較例 3、4 の結果から、プラズマエッチングでは、銅のエッチングは進行するものの、同時に非エッチング対象物のエッチングも進行することが分かる。

【0091】

20

実施例 21～26 の結果から、本発明に係るドライエッチング方法により、ハロゲン化銅（フッ化銅、臭化銅、ヨウ化銅）のエッチングが問題なく進行することが分かる。

一方、比較例 11、12、13 の結果から、エッチングガスにフッ素ガスを用いた場合には、ハロゲン化銅のエッチングは進行しにくいことが分かる。

【符号の説明】

【0092】

- 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
- 21・・・シリコン基板
- 22・・・チタン膜
- 23・・・銅膜
- 24・・・二酸化ケイ素基板

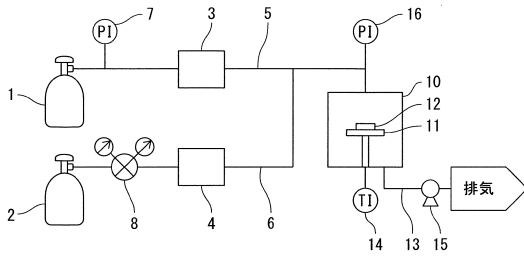
30

40

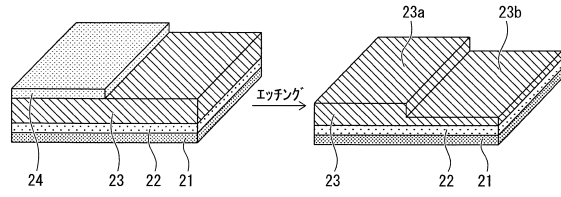
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100168701  
弁理士 豆塚 浩二
- (74)代理人 100109715  
弁理士 塩谷 英明
- (74)代理人 100066980  
弁理士 森 哲也
- (72)発明者 松井 一真  
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
- 審査官 高 橋 徳浩
- (56)参考文献 特開2018-166205(JP,A)  
特開2009-043976(JP,A)  
特開平06-163477(JP,A)  
特表2001-506220(JP,A)  
特表2020-501373(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C23F 1/12  
H01L 21/302  
H01L 21/3065