

(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  
2022年4月21日(21.04.2022)



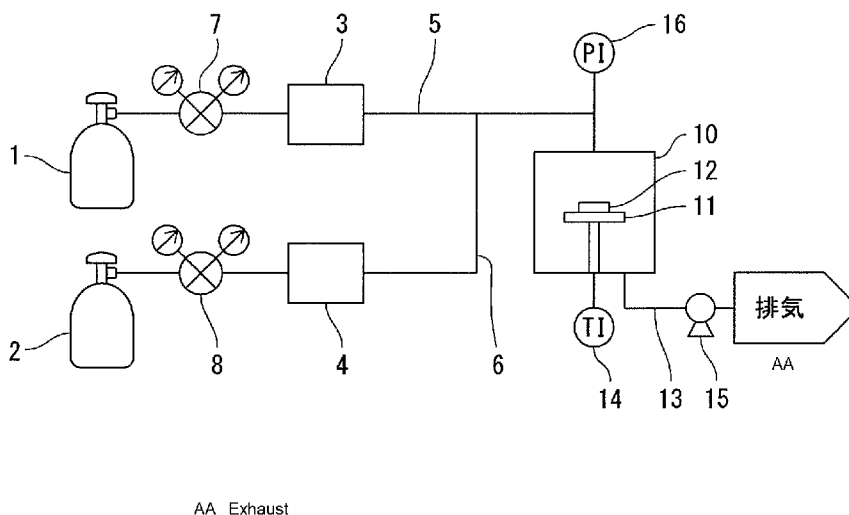
(10) 国際公開番号

WO 2022/080271 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/3065* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037425
- (22) 国際出願日: 2021年10月8日(08.10.2021)
- (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 2020-173918 2020年10月15日(15.10.2020) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 淳 (SUZUKI Atsushi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田中 秀 ▲てつ▼, 外 (TANAKA Hidetetsu et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: ETCHING GAS, METHOD FOR PRODUCING SAME, ETCHING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: エッチングガス及びその製造方法、並びに、エッチング方法、半導体素子の製造方法



AA Exhaust

(57) Abstract: Provided are an etching gas and etching method making it possible to selectively etch an etching target that contains silicon, more than etching with respect to a non-etching target. The etching gas contains a fluorobutene represented by general formula  $C_4H_xF_y$ , where  $x$  is 1 to 7,  $y$  is 1 to 7, and  $x+y$  is 8. The etching gas also contains carbonyl fluoride as an impurity, the concentration of carbonyl fluoride being 100 mass ppm or less. The etching method comprises an etching step for: bringing an etching gas into contact with a member to be etched (12) that includes an etching target which is to be etched with the etching gas and a non-etching target which is not to be etched with the etching gas; and etching the etching target more selectively than the



WO 2022/080271 A1

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,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

non-etching target. The etching target contains silicon.

(57) 要約：ケイ素を含有するエッチング対象物を非エッチング対象物に比べて選択的にエッチングすることができるエッチングガス及びエッチング方法を提供する。エッチングガスは、一般式  $C_4H_xF_y$  で表され且つ一般式中の  $x$  が 1 以上 7 以下、 $y$  が 1 以上 7 以下、 $x + y$  が 8 であるフルオロブテンを含有する。そして、エッチングガスはフッ化カルボニルを不純物として含有し、フッ化カルボニルの濃度は 100 質量 ppm 以下である。エッチング方法は、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物とエッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材 (12) にエッチングガスを接触させ、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備える。エッチング対象物はケイ素を含有する。

## 明 細 書

発明の名称：

エッチングガス及びその製造方法、並びに、エッチング方法、半導体素子の製造方法

### 技術分野

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

### 背景技術

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

[0003] この要求を満たす種々のエッチングガスが提案されており、例えば特許文献1には、ヘキサフルオロブテンからなるエッチングガスが開示されている。また、特許文献2には、ヘキサフルオロブテンとヘキサフルオロブチンを含有するエッチングガスが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公報 第6257638号

特許文献2：日本国特許公報 第6462699号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1、2に開示のエッチングガスを使用してエッチングを行うと、エッチング選択性が不十分となる場合があった。

本発明は、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象

物とエッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材にエッチングガスを接触させてエッチングを行った場合に、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングすることができるエッチングガス及びその製造方法、並びに、エッチング方法、半導体素子の製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

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

フッ化カルボニルを不純物として含有し、フッ化カルボニルの濃度が 100 質量 ppm 以下であるエッチングガス。

[0007] [2] フッ化水素を不純物としてさらに含有し、フッ化水素の濃度が 100 質量 ppm 以下である [1] に記載のエッチングガス。

[3] [1] 又は [2] に記載のエッチングガスを製造する方法であって、

水及び酸素ガスを含有する前記フルオロブテンである粗フルオロブテンに脱水処理を施す脱水工程と、

前記粗フルオロブテンに脱酸素ガス処理を施す脱酸素ガス工程と、を備えるエッチングガスの製造方法。

[0008] [4] 前記脱水工程を行った後に前記脱酸素ガス工程を行う [3] に記載のエッチングガスの製造方法。

[5] 前記脱水処理は、前記粗フルオロブテンを吸着剤に接触させて前記吸着剤に水を吸着させる処理である [3] 又は [4] に記載のエッチングガスの製造方法。

[0009] [6] 前記脱水工程及び前記脱酸素ガス工程が実施された前記フルオロブテンを充填容器に充填する充填工程をさらに備える [3] ~ [5] のいずれ

か一項に記載のエッチングガスの製造方法。

[0010] [7] [1] 又は [2] に記載のエッチングガスを、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物と前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、前記非エッチング対象物に比べて前記エッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備え、前記エッチング対象物がケイ素を含有するエッチング方法。

[0011] [8] 前記エッチングガスが充填容器に充填されており、前記充填容器内の気相部は、フッ化カルボニルの濃度が100質量ppm以下であり、前記エッチング工程においては、前記充填容器から前記気相部を抜き出し前記被エッチング部材に接触させて前記エッチング対象物をエッチングする [7] に記載のエッチング方法。

[0012] [9] 前記エッチングガスが、前記フルオロブテンのみからなるガス、又は、前記フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスである [7] 又は [8] に記載のエッチング方法。

[10] 前記希釈ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である [9] に記載のエッチング方法。

[0013] [11] [7] ~ [10] のいずれか一項に記載のエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、

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

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

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、ケイ素を含有するエッチング対象物を非エッチング対象物に比べて選択的にエッチングすることができる。

## 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明に係るエッチング方法の一実施形態を説明するエッチング装置の一例の概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] 本実施形態に係るエッチングガスは、一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ一般式中の $x$ が1以上7以下、 $y$ が1以上7以下、 $x + y$ が8であるフルオロブテンを含有するエッチングガスであって、フッ化カルボニル( $COF_2$ )を不純物として含有し、フッ化カルボニルの濃度は100質量ppm以下である。

[0018] 本実施形態に係るエッチング方法は、上記本実施形態に係るエッチングガスを、エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物とエッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備える。そして、本実施形態に係るエッチング方法においては、エッチング対象物はケイ素(Si)を含有する。

[0019] エッチングガスを被エッチング部材に接触させると、ケイ素を含有するエッチング対象物とエッチングガス中の上記フルオロブテンとが反応するため、エッチング対象物のエッチングが進行する。これに対して、マスク等の非エッチング対象物は上記フルオロブテンとほとんど反応しないので、非エッチング対象物のエッチングはほとんど進行しない。よって、本実施形態に係るエッチング方法によれば、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングすることができる(すなわち、高いエッチング選択性が得られる)。

[0020] さらに、上記フルオロブテンは、ドライエッチング中に反応してポリマー化し、このポリマーの膜によって非エッチング対象物が被覆されエッチング

から保護される。そのため、非エッチング対象物のエッチングがさらに進行しにくくなるので、上記フルオロブテンを含有するエッチングガスを用いてエッチングを行えば、エッチング選択性がさらに高くなる。

[0021] ただし、フッ化カルボニルは、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のエッチング対象物と、マスク等の非エッチング対象物との両方に対して反応性が高い。そのため、フッ化カルボニルを含有するエッチングガスを用いて被エッチング部材のエッチングを行うと、エッチング対象物と非エッチング対象物の両方がエッチングされて、エッチング選択性が不十分となるおそれがある。よって、エッチング選択性を高くするためには、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度を低くする必要がある。

[0022] すなわち、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度は、100質量ppm以下とする必要があり、50質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以下であることがより好ましい。フッ化カルボニルの濃度が上記範囲内のエッチングガスを用いてエッチングを行えば、非エッチング対象物がエッチングされにくいので、エッチング対象物の非エッチング対象物に対するエッチング選択性が高くなる。フッ化カルボニルの濃度の測定方法は特に限定されるものではないが、例えば赤外分光法により定量することができる。

[0023] また、フッ化水素(HF)もフッ化カルボニルと同様の作用を有しており、酸化ケイ素、窒化ケイ素等のエッチング対象物と、マスク等の非エッチング対象物との両方に対して反応性が高いので、エッチングガス中のフッ化水素の濃度は低いことが好ましい。すなわち、エッチングガスがフッ化水素を不純物としてさらに含有する場合には、エッチングガス中のフッ化水素の濃度は100質量ppm以下であることが好ましく、50質量ppm以下であることがより好ましく、10質量ppm以下であることがさらに好ましい。フッ化水素の濃度の測定方法は特に限定されるものではないが、例えば赤外分光法により定量することができる。

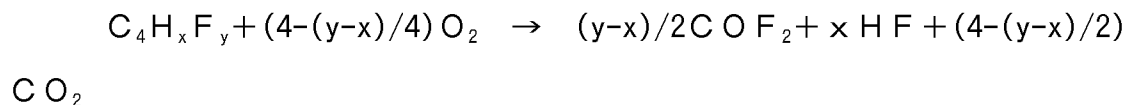
[0024] 以上のように、本実施形態に係るエッチングガスはフッ化カルボニルの濃

度が低いので、本実施形態に係るエッチングガスを用いて被エッチング部材のドライエッチングを行えば、非エッチング対象物がエッチングされにくく、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物を選択的にエッチングすることができ、エッチング選択性が高くなる。

[0025] 例えば、非エッチング対象物のエッチング速度に対するエッチング対象物のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、10以上となりやすい。エッチング選択比は、10以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましく、50以上であることがさらに好ましい。

[0026] フッ化カルボニル及びフッ化水素は、上記フルオロブテン由来の不純物である。上記フルオロブテンにフッ化カルボニル、フッ化水素が不純物として含有されやすい理由を以下に説明する。

[0027] 上記フルオロブテンは少量の酸素ガス ( $O_2$ ) や水 ( $H_2O$ ) を含有している場合が多いが、フルオロブテン中の酸素濃度が1000質量ppm超過であると、下記式に示すようにフルオロブテンと酸素ガスが反応して、フッ化カルボニルとフッ化水素が生成する。そして、フルオロブテン中に水が存在すると、下記式の反応が促進される。



[0028] 以上のように、上記フルオロブテンと酸素ガスが反応することにより、フッ化カルボニルとフッ化水素が生成する。よって、上記フルオロブテンを含有する本実施形態に係るエッチングガスを製造する場合には、フッ化カルボニルやフッ化水素の濃度を低くするために、上記フルオロブテンから水及び酸素ガスを除去する必要がある。

[0029] すなわち、本実施形態に係るエッチングガスの製造方法は、水及び酸素ガスを含有する上記フルオロブテンである粗フルオロブテンに脱水処理を施す脱水工程と、粗フルオロブテンに脱酸素ガス処理を施す脱酸素ガス工程と、を備える。脱水工程と脱酸素ガス工程を実施する順序は特に限定されるものではなく、どちらの工程を先に行っても差し支えない。また、可能であるな

らば、脱水工程と脱酸素ガス工程を同時に行ってもよい。

[0030] なお、本発明におけるエッチングとは、被エッチング部材が有するエッチング対象物の一部又は全部を除去して被エッチング部材を所定の形状（例えば三次元形状）に加工すること（例えば、被エッチング部材が有する、ケイ素化合物からなる膜状のエッチング対象物を所定の膜厚に加工すること）を意味する。

[0031] 本実施形態に係るエッチング方法は、半導体素子の製造に利用することができる。すなわち、本実施形態に係る半導体素子の製造方法は、本実施形態に係るエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、被エッチング部材が、エッチング対象物及び非エッチング対象物を有する半導体基板であり、半導体基板からエッチング対象物の少なくとも一部をエッチングにより除去する処理工程を備える。

[0032] 本実施形態に係るエッチング方法は、エッチング対象物を精度よくエッチングすることができるので、例えば、3D-NAND型フラッシュメモリ、ロジックデバイス等の半導体素子の製造に対して使用することができる。また、本実施形態に係るエッチング方法には、半導体素子の更なる微細化や高集積化に対する貢献が期待できる。

[0033] 以下、本実施形態に係るエッチングガス、エッチングガスの製造方法、エッチング方法、及び半導体素子の製造方法について、さらに詳細に説明する。

〔フルオロブテン〕

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

[0034] フルオロ-1-ブテンの具体例としては、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CHF}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

[0035] フルオロ-2-ブテンの具体例としては、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHF}_2$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CF}-\text{CH}_3$ が挙げられる。

[0036] これらのフルオロブテンは1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、上記フルオロブテンの一部には、シス-トランス異性体が存在するものがあるが、シス型、トランス型のいずれのフルオロブテンも、本実施形態に係るエッチングガスに使用することができる。

[0037] 上記フルオロブテンの中でも、1気圧での沸点が50℃以下であるものが好ましく、40℃以下であるものがより好ましい。沸点が上記範囲内であれば、フルオロブテンのガスを例えばプラズマエッチング装置に導入する際に、フルオロブテンのガスを導入する配管等の内部でフルオロブテンのガスが液化しにくい。そのため、フルオロブテンのガスの液化に起因する障害の発生を抑制することができるので、プラズマエッチング処理を効率的に行うことができる。

[0038] [エッチングガス]

エッチングガスは、上記フルオロブテンを含有するガスである。エッチングガスは、上記フルオロブテンのみからなるガスであってもよいし、上記フ

ルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスであってもよい。希釈ガスは、フルオロブテンや被エッチング部材に対して不活性であることが好ましい。また、上記フルオロブテンと希釈ガスと添加ガスを含有する混合ガスであってもよい。

[0039] 希釈ガスとしては、不活性ガスが好ましく、具体的には、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。

[0040] 添加ガスとしては、例えば、フルオロカーボンのガス、ハイドロフルオロカーボンのガスを用いることができる。フルオロカーボンの具体例としては、四フッ化炭素 ( $CF_4$ )、ヘキサフルオロメタン ( $C_2F_6$ )、オクタフルオロプロパン ( $C_3F_8$ ) が挙げられる。ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、 $CF_3H$ 、 $CF_2H_2$ 、 $CFH_3$ 、 $C_2F_4H_2$ 、 $C_2F_5H$ 、 $C_3F_7H$ 、 $C_3F_6H_2$ 、 $C_3F_5H_3$ 、 $C_3F_4H_4$ 、 $C_3F_3H_5$  が挙げられる。これらの添加ガスは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0041] 希釈ガスの含有量は、エッチングガスの総量に対して90体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがより好ましい。また、添加ガスの含有量は、エッチングガスの総量に対して50体積%以下であることが好ましく、30体積%以下であることがより好ましい。

[0042] 上記フルオロブテンの含有量は、エッチング速度を向上させる観点から、エッチングガスの総量に対して5体積%以上が好ましく、10体積%以上がさらに好ましい。また、上記フルオロブテンの使用量を抑制する観点から、エッチングガスの総量に対して90体積%以下が好ましく、80体積%以下がさらに好ましい。

[0043] [エッチングガスの製造方法]

本実施形態に係るエッチングガスの製造方法は、前述のように、水及び酸素ガスを含有する上記フルオロブテンである粗フルオロブテンに脱水処理を施す脱水工程と、粗フルオロブテンに脱酸素ガス処理を施す脱酸素ガス工程

と、を備える。

[0044] 粗フルオロブテンから水を除去する脱水処理の方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。例えば、粗フルオロブテンを吸着剤に接触させる処理を採用することができる。粗フルオロブテンを吸着剤に接触させて吸着剤に水を吸着させることにより、脱水処理を行うことができる。なお、粗フルオロブテンを吸着剤に接触させることにより、水と共にフッ化カルボニル及びフッ化水素の少なくとも一方が粗フルオロブテンから除去される場合もある。

[0045] 吸着剤の種類は、上記フルオロブテンから水を除去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、例えば、モレキュラーシーブ3 A、モレキュラーシーブ4 A、モレキュラーシーブ5 A、活性炭、シリカゲル等が挙げられる。これら例示した吸着剤の中では、水を選択的に吸着することができるモレキュラーシーブ3 Aがより好ましい。

[0046] なお、フッ化カルボニルを除去する吸着剤としては、上記の各種モレキュラーシーブを使用することができる。また、フッ化水素を除去する吸着剤としては、上記の各種モレキュラーシーブや、フッ化ナトリウム等の金属フッ化物を使用することができる。

[0047] 粗フルオロブテンを吸着剤に接触させる際には、気体状のフルオロブテンを接触させてもよいし、液体状のフルオロブテンを接触させてもよい。また、粗フルオロブテンと吸着剤との接触は、流通式で行ってもよいし、バッチ式で行ってもよい。ただし、上記フルオロブテン中の水分濃度を極力低減させるためには、液体状のフルオロブテンを吸着剤にバッチ式で24時間以上接触させる方法を採用することがより好ましい。

[0048] 脱水処理により、上記フルオロブテン中の水分濃度を500質量ppm以下とすることが好ましく、100質量ppm以下とすることがより好ましく、10質量ppm以下とすることがさらに好ましい。そうすれば、上記式の反応によるフッ化カルボニル及びフッ化水素の生成が生じにくくなる。

上記フルオロブテン中の水分濃度の測定方法は特に限定されるものではな

く、例えばカールフィッシャー法により定量することができる。

[0049] 粗フルオロブテンから酸素ガスを除去する脱酸素ガス処理の方法は特に限定されるものではなく、例えば、粗フルオロブテンを蒸留して酸素ガスを分離する処理を採用することができる。なお、粗フルオロブテンを蒸留することにより、酸素ガスと共にフッ化カルボニル及びフッ化水素の少なくとも一方が粗フルオロブテンから除去される場合もある。

[0050] 蒸留方法は、粗フルオロブテンから酸素ガスを分離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、例えば、バッチ式蒸留法、連続蒸留法を採用することができる。蒸留に使用する蒸留塔の形式は特に限定されるものではなく、例えば、シーブトレイ、バブルキャップトレイ等を用いた棚段塔や、規則充填物、不規則充填物を充填した充填塔を使用することができる。

蒸留条件は特に限定されるものではないが、理論段数は1段以上30段以下が好ましく、3段以上10段以下がより好ましい。

[0051] 蒸留を行う際に粗フルオロブテンが仕込まれる蒸留塔の塔底（釜）の温度は特に限定されるものではないが、10℃以上80℃以下とすることが好ましく、20℃以上60℃以下とすることがより好ましい。

蒸留塔の塔頂の温度は特に限定されるものではないが、-60℃以上0℃以下とすることが好ましく、-50℃以上-20℃以下とすることがより好ましい。

[0052] 脱酸素ガス処理により、上記フルオロブテン中の酸素濃度を1000質量ppm以下とすることが好ましく、500質量ppm以下とすることがより好ましく、100質量ppm以下とすることがさらに好ましい。そうすれば、上記式の反応によるフッ化カルボニル及びフッ化水素の生成が生じにくくなる。

上記フルオロブテン中の酸素濃度の測定方法は特に限定されるものではなく、例えばガスクロマトグラフィーにより定量することができる。

[0053] なお、本実施形態に係るエッチングガスの製造方法は、脱水工程及び脱酸素ガス工程が実施されて酸素ガス及び水の含有量が低減された上記フルオロ

ブテンを、充填容器に充填する充填工程をさらに備えていてもよい。

[0054] エッチングガスが上記フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスである場合には、上記フルオロブテンと希釈ガスを混合して混合ガスとした後に、その混合ガスを充填容器に充填してもよいし、上記フルオロブテンと希釈ガスをそれぞれ別々に充填容器に充填して、充填容器内で混合ガスとしてもよい。

[0055] 上記フルオロブテンを充填容器内に充填する方法は特に限定されるものではなく、例えば、気相充填法、液相充填法を採用することができる。また、フルオロブテンを充填する際には、充填容器内の酸素ガスを加熱真空引き法等によって予め取り除いておいてもよい。

充填容器の材質は特に限定されるものではないが、例えば、マンガン鋼、ステンレス鋼、ハステロイ（登録商標）、インコネル（登録商標）が挙げられる。

[0056] [エッチング方法]

本実施形態のエッチングは、プラズマを用いるプラズマエッチング、プラズマを用いないプラズマレスエッチングのいずれによっても達成できる。プラズマエッチングとしては、例えば、反応性イオンエッチング（RIE：Reactive Ion Etching）、誘導結合型プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）エッチング、容量結合型プラズマ（CCP：Capacitively Coupled Plasma）エッチング、電子サイクロトロン共鳴（ECR：Electron Cyclotron Resonance）プラズマエッチング、マイクロ波プラズマエッチングが挙げられる。

[0057] また、プラズマエッチングにおいては、プラズマは被エッチング部材が設置されたチャンバー内で発生させてもよいし、プラズマ発生室と被エッチング部材を設置するチャンバーとを分けてもよい（すなわち、遠隔プラズマを用いてもよい）。遠隔プラズマを用いたエッチングにより、ケイ素を含有するエッチング対象物をより高い選択性でエッチングできる場合がある。

[0058] さらに、本実施形態に係るエッチング方法においては、充填容器に充填されたエッチングガスを用いてエッチングを行ってもよい。すなわち、エッチングガスが充填容器に充填されており、充填容器内の気相部は、フッ化カルボニルの濃度が100質量ppm以下であり、エッチング工程においては、充填容器から気相部を抜き出し被エッチング部材に接触させてエッチング対象物をエッチングしてもよい。

[0059] [エッチング工程の圧力条件]

本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチング工程の圧力条件は特に限定されるものではないが、10Pa以下とすることが好ましく、5Pa以下とすることがより好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、プラズマを安定して発生させやすい。一方、エッチング工程の圧力条件は0.05Pa以上であることが好ましい。圧力条件が上記の範囲内であれば、電離イオンが多く発生し十分なプラズマ密度が得られやすい。

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

[0060] [エッチング工程の温度条件]

本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチング工程の温度条件は特に限定されるものではないが、高いエッチング選択性を得るためには200℃以下とすることが好ましく、マスク等の非エッチング対象物がエッチングされることをより抑制するためには150℃以下とすることがより好ましく、異方性エッチングを行うためには100℃以下とすることがさらに好ましい。ここで、温度条件の温度とは、被エッチング部材の温度であるが、エッチング装置のチャンバー内に設置された、被エッチング部材を支持するステージの温度を使用することもできる。

[0061] 上記フルオロブテンは、200℃以下の温度では、マスク等の非エッチング対象物とほとんど反応しない。そのため、本実施形態に係るエッチング方法によって被エッチング部材をエッチングすれば、非エッチング対象物をほ

とんどエッチングすることなくエッチング対象物を選択的にエッチングすることができる。よって、本実施形態に係るエッチング方法は、パターニングされた非エッチング対象物をレジスト又はマスクとして利用して、ケイ素を含有するエッチング対象物を所定の形状へ加工する方法などに利用可能である。

[0062] さらに、エッチング対象物及び非エッチング対象物の温度が200℃以下であれば、エッチング選択性が高くなりやすい。例えば、非エッチング対象物のエッチング速度に対するケイ素を含有するエッチング対象物のエッチング速度の比であるエッチング選択比が、10以上となりやすい。

[0063] エッチングを行う際に発生させるプラズマと被エッチング部材との間の電位差を構成するバイアスパワーについては、所望するエッチング形状により0~10000Wから選択すればよく、選択的にエッチングを行う場合は0~1000W程度が好ましい。この電位差によって、異方性エッチングを行うことができる。

[0064] [被エッチング部材]

本実施形態に係るエッチング方法によりエッチングする被エッチング部材は、エッチング対象物と非エッチング対象物を有するが、エッチング対象物で形成されている部分と非エッチング対象物で形成されている部分とを有する部材でもよいし、エッチング対象物と非エッチング対象物の混合物で形成されている部材でもよい。また、被エッチング部材は、エッチング対象物、非エッチング対象物以外のものを有していてもよい。

[0065] 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。

[0066] [エッチング対象物]

エッチング対象物は、ケイ素を含有する材料のみで形成されているものであってもよいし、ケイ素を含有する材料のみで形成されている部分と他の材質で形成されている部分とを有するものであってもよいし、ケイ素を含有す

る材料と他の材質の混合物で形成されているものであってもよい。ケイ素を含有する材料としては、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ポリシリコン、シリコンゲルマニウム（SiGe）が挙げられる。

[0067] 酸化ケイ素の例としては、二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）が挙げられる。また、窒化ケイ素とは、ケイ素及び窒素を任意の割合で有する化合物を指し、例としてはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を挙げることができる。窒化ケイ素の純度は特に限定されないが、好ましくは30質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。

また、エッチング対象物の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、板状、箔状、膜状、粉末状、塊状であってもよい。

[0068] [非エッチング対象物]

非エッチング対象物は、上記フルオロブテンと実質的に反応しないか、又は、上記フルオロブテンとの反応が極めて遅いため、本実施形態に係るエッチング方法によりエッチングを行っても、エッチングがほとんど進行しないものである。非エッチング対象物は、上記のような性質を有するならば特に限定されるものではないが、例えば、フォトレジスト、アモルファスカーボン（C）、窒化チタン（TiN）や、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）等の金属や、これら金属の酸化物、窒化物が挙げられる。これらの中でも、取扱性及び入手容易性の観点から、フォトレジスト、アモルファスカーボンがより好ましい。

[0069] フォトレジストは、溶解性をはじめとする物性が光や電子線などによって変化する感光性の組成物のことを意味する。例えば、g線用、h線用、i線用、KrF用、ArF用、F2用、EUV用などのフォトレジストが挙げられる。フォトレジストの組成は、半導体製造工程で一般的に使用されるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、鎖状オレフィン、環状オレフィン、スチレン、ビニルフェノール、アクリル酸、メタクリレート、エポキシ、メラミン、及びグリコールから選ばれる少なくとも一種のモノマーから合成されるポリマーを含有する組成物が挙げられる。

[0070] また、非エッチング対象物は、エッチングガスによるエッチング対象物のエッチングを抑制するためのレジスト又はマスクとして使用することができる。よって、本実施形態に係るエッチング方法は、パターニングされた非エッチング対象物をレジスト又はマスクとして利用して、エッチング対象物を所定の形状に加工する（例えば、被エッチング部材が有する膜状のエッチング対象物を所定の膜厚に加工する）などの方法に利用することができるので、半導体素子の製造に対して好適に使用可能である。また、非エッチング対象物がほとんどエッチングされないので、半導体素子のうち本来エッチングされるべきでない部分がエッチングされることを抑制することができ、エッチングにより半導体素子の特性が失われることを防止することができる。

[0071] なお、パターニング後に残った非エッチング対象物は、半導体素子製造工程で一般的に用いられる除去方法により除去可能である。例えば、酸素プラズマやオゾンなどの酸化性ガスによるアッシングや、APM（アンモニア水と過酸化水素水の混合液）、SPM（硫酸と過酸化水素水の混合液）や有機溶剤などの薬液を用いる溶解除去が挙げられる。

[0072] 次に、図1を参照しながら、本実施形態に係るエッチング方法を実施可能なエッチング装置の構成の一例と、該エッチング装置を用いたエッチング方法の一例を説明する。図1のエッチング装置は、プラズマを用いてエッチングを行うプラズマエッチング装置である。まず、図1のエッチング装置について説明する。

[0073] 図1のエッチング装置は、内部でエッチングが行われるチャンバー10と、チャンバー10の内部にプラズマを生成するプラズマ発生装置（図示せず）と、エッチングする被エッチング部材12をチャンバー10の内部に支持するステージ11と、被エッチング部材12の温度を測定する温度計14と、チャンバー10の内部のガスを排出するための排気用配管13と、排気用配管13に設けられチャンバー10の内部を減圧する真空ポンプ15と、チャンバー10の内部の圧力を測定する圧力計16と、を備えている。ステージ11を高周波電源に接続すれば、被エッチング部材12に高周波を印加す

る機能をステージ 11 に付与することができる。

[0074] プラズマ発生装置のプラズマ生成機構の種類は特に限定されるものではなく、平行板に高周波電圧をかけるものであってもよいし、コイルに高周波電流を流すものであってもよい。プラズマ中で被エッチング部材 12 に高周波電圧をかけると被エッチング部材 12 に負の電圧がかかり、プラスイオンが被エッチング部材 12 に高速且つ垂直に入射するので、異方性エッチングが可能となる。

[0075] また、図 1 のエッチング装置は、チャンバー 10 の内部にエッチングガスを供給するエッチングガス供給部を備えている。このエッチングガス供給部は、フルオロブテンのガスを供給するフルオロブテンガス供給部 1 と、希釈ガスを供給する希釈ガス供給部 2 と、フルオロブテンガス供給部 1 とチャンバー 10 を接続するフルオロブテンガス供給用配管 5 と、フルオロブテンガス供給用配管 5 の中間部に希釈ガス供給部 2 を接続する希釈ガス供給用配管 6 と、を有している。

[0076] さらに、フルオロブテンガス供給用配管 5 には、フルオロブテンガスの圧力を制御するフルオロブテンガス圧力制御装置 7 と、フルオロブテンガスの流量を制御するフルオロブテンガス流量制御装置 3 と、が設けられている。さらに、希釈ガス供給用配管 6 には、希釈ガスの圧力を制御する希釈ガス圧力制御装置 8 と、希釈ガスの流量を制御する希釈ガス流量制御装置 4 と、が設けられている。なお、希釈ガス供給部 2、希釈ガス流量制御装置 4、希釈ガス供給用配管 6、希釈ガス圧力制御装置 8 と同様の形態で、添加ガスを供給する設備を併設してもよい（図示せず）。

[0077] そして、エッチングガスとしてフルオロブテンガスをチャンバー 10 に供給する場合には、チャンバー 10 の内部を真空ポンプ 15 で減圧した上で、フルオロブテンガス供給部 1 からフルオロブテンガス供給用配管 5 にフルオロブテンガスを送り出すことにより、フルオロブテンガス供給用配管 5 を介してフルオロブテンガスがチャンバー 10 に供給されるようになっている。

[0078] また、エッチングガスとしてフルオロブテンガスと不活性ガス等の希釈ガ

スとの混合ガスを供給する場合には、チャンバー10の内部を真空ポンプ15で減圧した上で、フルオロブテンガス供給部1からフルオロブテンガス供給用配管5にフルオロブテンガスを送り出すとともに、希釈ガス供給部2からフルオロブテンガス供給用配管5に希釈ガス供給用配管6を介して希釈ガスを送り出す。これにより、フルオロブテンガス供給用配管5の中間部においてフルオロブテンガスと希釈ガスが混合されて混合ガスとなり、この混合ガスがフルオロブテンガス供給用配管5を介してチャンバー10に供給されるようになっている。ただし、フルオロブテンガスと希釈ガスをそれぞれ別々にチャンバー10に供給し、チャンバー10内で混合ガスとしてもよい。

[0079] なお、フルオロブテンガス供給部1及び希釈ガス供給部2の構成は特に限定されるものではなく、例えば、ボンベやシリンダーなどであってもよい。また、フルオロブテンガス流量制御装置3及び希釈ガス流量制御装置4としては、例えば、マスフローコントローラーやフローメーターなどが利用できる。

[0080] エッチングガスをチャンバー10へ供給する際には、エッチングガスの供給圧力（すなわち、図1におけるフルオロブテンガス圧力制御装置7の値）を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給圧力は、1 Pa以上0.2 MPa以下とすることが好ましく、10 Pa以上0.1 MPa以下とすることがより好ましく、50 Pa以上50 kPa以下とすることがさらに好ましい。エッチングガスの供給圧力が上記範囲内であれば、チャンバー10へのエッチングガスの供給が円滑に行われるとともに、図1のエッチング装置が有する部品（例えば、前記各種装置や前記配管）に対する負荷が小さい。

[0081] また、チャンバー10内に供給されたエッチングガスの圧力は、被エッチング部材12の表面を均一にエッチングするという観点から、1 Pa以上80 kPa以下であることが好ましく、10 Pa以上50 kPa以下であることがより好ましく、100 Pa以上20 kPa以下がさらに好ましい。チャンバー10内のエッチングガスの圧力が上記範囲内であれば、十分なエッチ

ング速度が得られるとともに、エッチング選択比が高くなりやすい。

- [0082] 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10kPa未満であることが好ましく、1Pa以上2kPa以下であることがより好ましい。
- [0083] エッチングガスの供給圧力と、エッチングガスを供給する以前のチャンバー10内の圧力との差圧は、0.5MPa以下であることが好ましく、0.3MPa以下であることがより好ましく、0.1MPa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。
- [0084] エッチングガスをチャンバー10へ供給する際には、エッチングガスの温度を所定値に保持しつつ供給することが好ましい。すなわち、エッチングガスの供給温度は、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。
- [0085] エッチングの処理時間（以下、「エッチング時間」と記すこともある）は、被エッチング部材12が有するエッチング対象物をどの程度エッチングしたいかによって任意に設定できるが、半導体素子製造プロセスの生産効率を考慮すると、60分以内であることが好ましく、40分以内であることがより好ましく、20分以内であることがさらに好ましい。なお、エッチングの処理時間とは、チャンバー10の内部において、エッチングガスを被エッチング部材12に接触させている時間を指す。
- [0086] 本実施形態に係るエッチング方法は、図1のエッチング装置のような、半導体素子製造工程に使用される一般的なプラズマエッチング装置を用いて行うことができ、使用可能なエッチング装置の構成は特に限定されない。
- [0087] 例えば、フルオロブテンガス供給用配管5と被エッチング部材12との位置関係は、エッチングガスを被エッチング部材12に接触させることができるならば、特に限定されない。また、チャンバー10の温度調節機構の構成についても、被エッチング部材12の温度を任意の温度に調節できればよいので、ステージ11上に被エッチング部材12の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。

[0088] また、図1のエッチング装置の材質は、使用するフルオロブテンに対する耐腐食性を有し、且つ、所定の圧力に減圧できるものであれば特に限定されない。例えば、エッチングガスに接触する部分には、ニッケル、ニッケル基合金、アルミニウム、ステンレス鋼、白金、銅、コバルト等の金属や、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 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。

[0089] ニッケル基合金の具体例としては、インコネル（登録商標）、ハステロイ（登録商標）、モネル（登録商標）等が挙げられる。また、フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テフロン（登録商標）、バイトン（登録商標）、カルレッツ（登録商標）等が挙げられる。

## 実施例

[0090] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。不純物であるフッ化カルボニル及びフッ化水素を種々の濃度で含有するフルオロブテンを調製した。フルオロブテンの調製例を以下に説明する。

[0091] （調製例1）

容量10Lのマンガン鋼製容器に充填された1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを用意した。

[0092] マンガン鋼製容器から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して酸素濃度を測定したところ、1103質量ppmであった。また、マンガン鋼製容器から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの液相部を抜き出して水分濃度を測定したところ、384質量ppmであった。

[0093] なお、酸素濃度は、株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフGC-2014を用いて測定した。また、水分濃度は、株式会社三菱ケミカルアナリ

テックのカールフッシャー水分測定装置CA-310を用いて測定した。

[0094] 次に、上記の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンに対して、下記のようにして脱水処理を施した。ステンレス鋼SUS316製の容量1Lのシリンダーに、ユニオン昭和株式会社製のモレキュラーシーブ3Aを100mL充填して密閉した。このシリンダーを加熱しながら内部を減圧した後に、-78℃に冷却した。冷却したシリンダーにマンガン鋼製容器から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン500gを移し、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンをモレキュラーシーブ3Aに接触させて、脱水処理を行った。

[0095] このシリンダーの温度を室温に戻した後に、20℃に管理された部屋に24時間静置した。そして、静置した後のシリンダーから液相部を抜き出して、1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの水分濃度を測定した結果、2質量ppmであった。水分濃度の測定方法は、前述と同様である。

[0096] 続いて、上記のようにして脱水処理を施した1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンに対して、SUS製蒸留塔、容量5Lの釜、凝縮器、留分の受器などを備える精製装置を用いて、下記のようにして脱酸素ガス処理を施した。上記のようにして脱水処理を施した1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン500gを釜に仕込み、釜を30℃に加熱して蒸留を行った。使用したSUS製蒸留塔は、スルザーケムテック社製のラボラトリーパッキングが充填されていて、理論段数は10段とされている。また、凝縮器の温度を-40℃に設定した。

[0097] 蒸留塔の塔頂部が-40℃になったところで、受器に留分50gを抜き出した。そして、蒸留を停止し、釜に残存した1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して酸素濃度を測定した結果、4質量ppmであった。酸素濃度の測定方法は、前述と同様である。

[0098] 次に、容量1LのSUS316製シリンダー（以下、「シリンダーA」と記す。）を用意した。このシリンダーAには、脱酸素ガス処理が終了した後

の精製装置の釜に残存した1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、気相充填で400g充填した(充填工程)。そして、このシリンダーAを、20℃に管理された部屋に30日間静置した。30日間静置後のシリンダーA内の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを、サンプル1-1とする。

[0099] シリンダーAからサンプル1-1の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して、フッ化カルボニルの濃度を測定したところ、フッ化カルボニルの濃度は10質量ppm未満であった。なお、フッ化カルボニルの濃度は、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製の赤外分光光度計Nicolet iS10を用いて測定した。

[0100] 次に、容量500mLのSUS316製シリンダーを3個用意して(以下、「シリンダーB」、「シリンダーC」、「シリンダーD」と記す。)、これらのシリンダーB、C、Dにマンガン鋼製容器から1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン100gをそれぞれ移した(充填工程)。そして、20℃に管理された部屋に、シリンダーBは10日間、シリンダーCは20日間、シリンダーDは30日間それぞれ静置した。

[0101] 静置後のシリンダーB内の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンをサンプル1-2、静置後のシリンダーC内の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンをサンプル1-3、静置後のシリンダーDの1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンをサンプル1-4とする。

[0102] シリンダーBからサンプル1-2の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して、フッ化カルボニルの濃度を測定したところ、フッ化カルボニルの濃度は211質量ppmであった。

[0103] 同様に、シリンダーCからサンプル1-3の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して、フッ化カルボニルとフッ化水素の濃度を測定したところ、フッ化カルボニルの濃度は408質量ppmであり、フッ化水素の濃度は392質量ppmであった。なお、フッ化水

素の濃度は、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製の赤外分光光度計 Nicolet iS10 を用いて測定した。

[0104] 同様に、シリンダーDからサンプル1-4の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して、フッ化カルボニルの濃度を測定したところ、フッ化カルボニルの濃度は589質量ppmであった。

[0105] (調製例2)

容量10Lのマンガン鋼製容器に充填された1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを用意した。マンガン鋼製容器から1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンの気相部を抜き出して酸素濃度を測定したところ、1225質量ppmであった。また、マンガン鋼製容器から1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンの液相部を抜き出して水分濃度を測定したところ、382質量ppmであった。水分濃度と酸素濃度の測定方法は、前述と同様である。

[0106] フルオロブテンとして上記の1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテンを使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル2-1~2-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化カルボニルと、サンプル2-3のフッ化水素の濃度を測定した。測定方法は前述と同様である。

[0107] サンプル2-1のフッ化カルボニルの濃度は10質量ppm未満であった。

サンプル2-2のフッ化カルボニルの濃度は268質量ppmであった。

サンプル2-3のフッ化カルボニルの濃度は478質量ppmであり、フッ化水素の濃度は155質量ppmであった。

サンプル2-4のフッ化カルボニルの濃度は653質量ppmであった。

[0108] (調製例3)

容量10Lのマンガン鋼製容器に充填された2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンを用意した。マンガン鋼製容器から2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンの気相部を抜き出して酸素濃度を

測定したところ、1313質量ppmであった。また、マンガン鋼製容器から2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンの液相部を抜き出して水分濃度を測定したところ、411質量ppmであった。水分濃度と酸素濃度の測定方法は、前述と同様である。

[0109] フルオロブテンとして上記の2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテンを使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル3-1~3-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化カルボニルと、サンプル3-3のフッ化水素の濃度を測定した。測定方法は前述と同様である。

[0110] サンプル3-1のフッ化カルボニルの濃度は10質量ppm未満であった。

サンプル3-2のフッ化カルボニルの濃度は235質量ppmであった。

サンプル3-3のフッ化カルボニルの濃度は411質量ppmであり、フッ化水素の濃度は408質量ppmであった。

サンプル3-4のフッ化カルボニルの濃度は603質量ppmであった。

[0111] (調製例4)

容量10Lのマンガン鋼製容器に充填された1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテンを用意した。マンガン鋼製容器から1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテンの気相部を抜き出して酸素濃度を測定したところ、1003質量ppmであった。また、マンガン鋼製容器から1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテンの液相部を抜き出して水分濃度を測定したところ、391質量ppmであった。水分濃度と酸素濃度の測定方法は、前述と同様である。

[0112] フルオロブテンとして上記の1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテンを使用した点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル4-1~4-4を調製した。そして、それぞれのサンプルのフッ化カルボニルと、サンプル4-3のフッ化水素の濃度を測定した。測定方法は前述と同様である。

[0113] サンプル4-1のフッ化カルボニルの濃度は10質量ppm未満であった。

。

サンプル4-2のフッ化カルボニルの濃度は268質量ppmであった。

サンプル4-3のフッ化カルボニルの濃度は437質量ppmであり、フッ化水素の濃度は36質量ppmであった。

サンプル4-4のフッ化カルボニルの濃度は622質量ppmであった。

なお、各サンプルのフッ化カルボニルとフッ化水素の濃度を、表1に示す。

。

[0114] [表1]

サンプル	フルオロブテンの種類	COF <sub>2</sub> の濃度 (質量ppm)	HFの濃度 (質量ppm)
1-1	1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	10未満	-
1-2	1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	211	-
1-3	1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	408	392
1-4	1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン	589	-
2-1	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	10未満	-
2-2	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	268	-
2-3	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	478	155
2-4	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン	653	-
3-1	2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	10未満	-
3-2	2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	235	-
3-3	2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	411	408
3-4	2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブテン	603	-
4-1	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテン	10未満	-
4-2	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテン	268	-
4-3	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテン	437	36
4-4	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブテン	622	-

\*) 「-」は、測定データが無いことを表す。

## [0115] (実施例1)

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

[0116] エッチング装置としては、サムコ株式会社製のICPエッチング装置RIE-230iPを使用した。具体的には、サンプル1-1の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを流量10mL/minで、アルゴンを流量40mL/minでそれぞれ独立してチャンバー内に導入して、チャンバー内で混合してエッチングガスを調製し、高周波電圧を500Wで印加して、チャンバー内でエッチングガスをプラズマ化した。そして、圧力3Pa、温度20℃、バイアスパワー100Wのエッチング条件で、チャンバー内の試験体のエッチングを行った。なお、ここで使用したアルゴンのフッ化カルボニル及びフッ化水素の濃度を測定したところ、いずれも不検出であった。

[0117] エッチングが終了したら、チャンバー内から試験体を取り出して、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、及びフォトレジスト膜の厚さを測定し、エッチング前の各膜からの厚さの減少量を算出した。この減少量をエッチング時間で除することにより、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が1nm/min未満、シリコン酸化膜のエッチング速度が43nm/min、シリコン窒化膜のエッチング速度が51nm/minであった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜が、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に比べて選択的にエッチングされることが確認された。

## [0118] (実施例2)

サンプル1-1の代わりにサンプル1-2の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを用いた点を除いては、実施例1と同様にして試

験体のエッチングを行い、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。

[0119] その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が $2\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン酸化膜のエッチング速度が $47\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン窒化膜のエッチング速度が $53\text{ nm}/\text{min}$ であった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜が、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に比べて選択的にエッチングされることが確認された。

[0120] (実施例3)

サンプル1-1の代わりにサンプル1-3の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを用いた点を除いては、実施例1と同様にして試験体のエッチングを行い、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。

[0121] その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が $5\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン酸化膜のエッチング速度が $55\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン窒化膜のエッチング速度が $59\text{ nm}/\text{min}$ であった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜が、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に比べて選択的にエッチングされることが確認された。

[0122] (比較例1)

サンプル1-1の代わりにサンプル1-4の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを用いた点を除いては、実施例1と同様にして試験体のエッチングを行い、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。

[0123] その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が $18\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン酸化膜のエッチング速度が $61\text{ nm}/\text{min}$ 、シリコン窒化膜のエッチング速度が $64\text{ nm}/\text{min}$ であった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜の、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に対するエッチング選択性が低下することが確認された。

[0124] (実施例4)

直径0.5インチ、長さ10cmのSUS製チューブに、ユニオン昭和株式会社製のモレキュラーシーブ5Aを10mL充填した。10日間静置後のサンプル1-2の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンが

入ったシリンダーBを、モレキュラーシーブ5Aを充填した上記SUS製チューブに接続し、シリンダーBから上記SUS製チューブへサンプル1-2の1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを100 mL/minの流量で流通した。そして、上記SUS製チューブの内部を通過して出口から出てきた1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンのフッ化カルボニルとフッ化水素の濃度を測定した。測定方法は前述と同様である。その結果、フッ化カルボニルの濃度、フッ化水素の濃度ともに、10質量ppm未満であった。

[0125] 次に、上記SUS製チューブの出口をエッチング装置の反応チャンバーに接続して、上記SUS製チューブの内部を通過して出口から出てきた1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテンを反応チャンバーに導入しながら、実施例1と同様のエッチングを実施した。

[0126] その結果、フォトレジスト膜のエッチング速度が1 nm/min未満、シリコン酸化膜のエッチング速度が44 nm/min、シリコン窒化膜のエッチング速度が53 nm/minであった。この結果から、エッチング対象物であるシリコン酸化膜とシリコン窒化膜が、非エッチング対象物であるフォトレジスト膜に比べて選択的にエッチングされることが確認された。

[0127] (実施例5~13及び比較例2~4)

サンプル1-1の代わりに、表2に記載のサンプルを用いた点を除いては、実施例1と同様にして試験体のエッチングを行い、それぞれの膜のエッチング速度を算出した。結果を、表2に示す。

[0128]

[表2]

	エッチングガス						エッチング速度 (nm/min)			
	サンプル	流量 (mL/min)	希釈ガス	流量 (mL/min)	COF <sub>2</sub> の濃度 (質量ppm)	HFの濃度 (質量ppm)	非エッチング対象物		エッチング対象物	
							フォトレジスト膜	シリコン酸化膜	シリコン酸化膜	シリコン窒化膜
実施例1	1-1	10	Ar	40	2未満	-	1未満	43 <43超>	51 <51超>	
実施例2	1-2	10	Ar	40	42	-	2	47 <24>	53 <27>	
実施例3	1-3	10	Ar	40	82	78	5	55 <11>	59 <12>	
比較例1	1-4	10	Ar	40	118	-	18	61 <3>	64 <4>	
実施例4	1-2	100	なし	なし	10未満	10未満	1未満	44 <44超>	53 <53超>	
実施例5	2-1	10	Ar	40	2未満	-	1未満	41 <41超>	55 <55超>	
実施例6	2-2	10	Ar	40	54	-	1未満	44 <44超>	56 <56超>	
実施例7	2-3	10	Ar	40	96	31	3	43 <14>	58 <19>	
比較例2	2-4	10	Ar	40	131	-	9	46 <5>	60 <7>	
実施例8	3-1	10	Ar	40	2未満	-	1未満	41 <41超>	48 <48超>	
実施例9	3-2	10	Ar	40	47	-	1未満	43 <43超>	54 <54超>	
実施例10	3-3	10	Ar	40	82	82	4	45 <11>	57 <14>	
比較例3	3-4	10	Ar	40	121	-	12	49 <4>	58 <5>	
実施例11	4-1	10	Ar	40	2未満	-	1未満	37 <37超>	41 <41超>	
実施例12	4-2	10	Ar	40	54	-	2	39 <20>	47 <24>	
実施例13	4-3	10	Ar	40	87	7	4	44 <11>	52 <13>	
比較例4	4-4	10	Ar	40	124	-	11	48 <4>	57 <5>	

\* ) 「-」は、測定データが無いことを表す。  
 \* ) <>内の数値は、エッチング選択比(エッチング対象物のエッチング速度) / (非エッチング対象物のエッチング速度) を表す。

[0129] 上記の実施例の結果から、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度が

低いと、非エッチング対象物に比べてエッチング対象物が選択的にエッチングされ、エッチング選択比が10以上となることが分かる。一方、上記の比較例の結果から、エッチングガス中のフッ化カルボニルの濃度が高いと、エッチング対象物の非エッチング対象物に対するエッチング選択性が低下し、エッチング選択比が10未満となることが分かる。

### 符号の説明

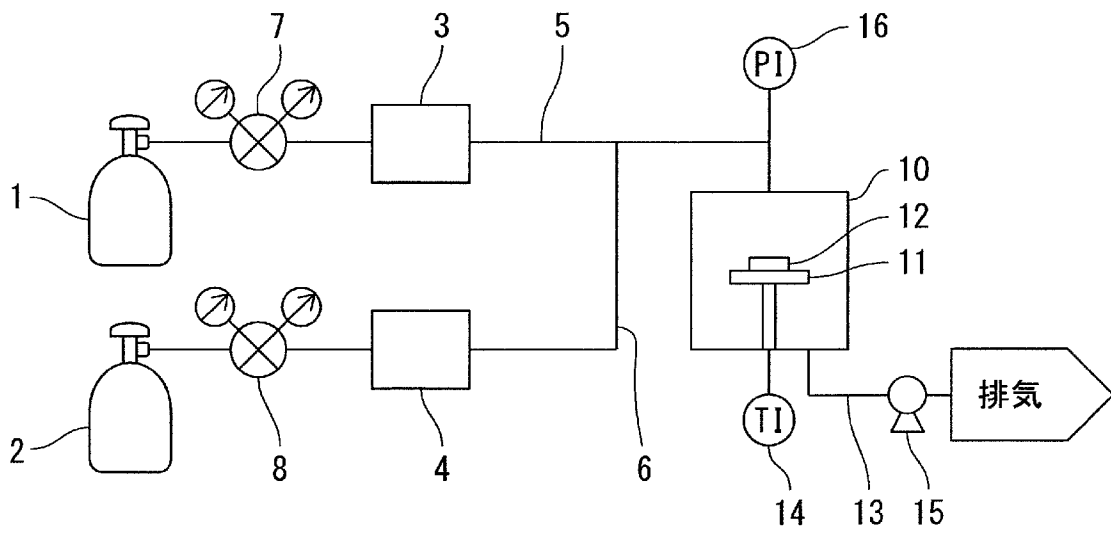
- [0130]
- 1 . . . フルオロブテンガス供給部
  - 2 . . . 希釈ガス供給部
  - 3 . . . フルオロブテンガス流量制御装置
  - 4 . . . 希釈ガス流量制御装置
  - 5 . . . フルオロブテンガス供給用配管
  - 6 . . . 希釈ガス供給用配管
  - 7 . . . フルオロブテンガス圧力制御装置
  - 8 . . . 希釈ガス圧力制御装置
  - 10 . . . チャンバー
  - 11 . . . ステージ
  - 12 . . . 被エッチング部材
  - 13 . . . 排気用配管
  - 14 . . . 温度計
  - 15 . . . 真空ポンプ
  - 16 . . . 圧力計

## 請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $C_4H_xF_y$ で表され且つ前記一般式中の $x$ が1以上7以下、 $y$ が1以上7以下、 $x+y$ が8であるフルオロブテンを含有するエッチングガスであって、  
フッ化カルボニルを不純物として含有し、フッ化カルボニルの濃度が100質量ppm以下であるエッチングガス。
- [請求項2] フッ化水素を不純物としてさらに含有し、フッ化水素の濃度が100質量ppm以下である請求項1に記載のエッチングガス。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のエッチングガスを製造する方法であって、  
水及び酸素ガスを含有する前記フルオロブテンである粗フルオロブテンに脱水処理を施す脱水工程と、  
前記粗フルオロブテンに脱酸素ガス処理を施す脱酸素ガス工程と、  
を備えるエッチングガスの製造方法。
- [請求項4] 前記脱水工程を行った後に前記脱酸素ガス工程を行う請求項3に記載のエッチングガスの製造方法。
- [請求項5] 前記脱水処理は、前記粗フルオロブテンを吸着剤に接触させて前記吸着剤に水を吸着させる処理である請求項3又は請求項4に記載のエッチングガスの製造方法。
- [請求項6] 前記脱水工程及び前記脱酸素ガス工程が実施された前記フルオロブテンを充填容器に充填する充填工程をさらに備える請求項3～5のいずれか一項に記載のエッチングガスの製造方法。
- [請求項7] 請求項1又は請求項2に記載のエッチングガスを、前記エッチングガスによるエッチングの対象であるエッチング対象物と前記エッチングガスによるエッチングの対象ではない非エッチング対象物とを有する被エッチング部材に接触させ、前記非エッチング対象物に比べて前記エッチング対象物を選択的にエッチングするエッチング工程を備え、前記エッチング対象物がケイ素を含有するエッチング方法。

- [請求項8] 前記エッチングガスが充填容器に充填されており、前記充填容器内の気相部は、フッ化カルボニルの濃度が100質量ppm以下であり、前記エッチング工程においては、前記充填容器から前記気相部を抜き出し前記被エッチング部材に接触させて前記エッチング対象物をエッチングする請求項7に記載のエッチング方法。
- [請求項9] 前記エッチングガスが、前記フルオロブテンのみからなるガス、又は、前記フルオロブテンと希釈ガスを含有する混合ガスである請求項7又は請求項8に記載のエッチング方法。
- [請求項10] 前記希釈ガスが、窒素ガス、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、及びキセノンから選ばれる少なくとも一種である請求項9に記載のエッチング方法。
- [請求項11] 請求項7～10のいずれか一項に記載のエッチング方法を用いて半導体素子を製造する半導体素子の製造方法であって、  
前記被エッチング部材が、前記エッチング対象物及び前記非エッチング対象物を有する半導体基板であり、  
前記半導体基板から前記エッチング対象物の少なくとも一部を前記エッチングにより除去する処理工程を備える半導体素子の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037425

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/3065</i> (2006.01)i FI: H01L21/302 105A; H01L21/302 301Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-533029 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 16 November 2015 (2015-11-16)	1-11
A	JP 2017-92357 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 25 May 2017 (2017-05-25)	1-11
A	JP 2014-185111 A (NIPPON ZEON CO LTD) 02 October 2014 (2014-10-02)	1-11
A	WO 2017/169809 A1 (ZEON CORP) 05 October 2017 (2017-10-05)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>21 December 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 December 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/037425**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-533029	A	16 November 2015	JP 2018-50074 A JP 2019-195062 A US 2015/0294880 A1 US 2017/0032976 A1 US 2019/0326129 A1 WO 2014/070838 A1 TW 201422780 A KR 10-2014-0090241 A CN 104885203 A KR 10-2015-0122266 A CN 107275206 A TW 201730142 A SG 11201503321X A SG 10201703513W A KR 10-2019-0132564 A	
JP	2017-92357	A	25 May 2017	(Family: none)	
JP	2014-185111	A	02 October 2014	(Family: none)	
WO	2017/169809	A1	05 October 2017	US 2019/0105588 A1 EP 3437709 A1 CN 108778451 A KR 10-2018-0132051 A TW 201800139 A	

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 105A; H01L21/302 301Z		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
A	JP 2015-533029 A (レール・リキードーソシエテ・アノニム・プール・レテユード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード) 16.11.2015 (2015-11-16)	1-11
A	JP 2017-92357 A (セントラル硝子株式会社) 25.05.2017 (2017-05-25)	1-11
A	JP 2014-185111 A (日本ゼオン株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02)	1-11
A	WO 2017/169809 A1 (日本ゼオン株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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） “O” 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 “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	21.12.2021	国際調査報告の発送日 28.12.2021
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 聡一郎 50 3864  電話番号 03-3581-1101 内線 3559	

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/JP2021/037425

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-533029	A	16.11.2015	JP	2018-50074	A	
				JP	2019-195062	A	
				US	2015/0294880	A1	
				US	2017/0032976	A1	
				US	2019/0326129	A1	
				WO	2014/070838	A1	
				TW	201422780	A	
				KR	10-2014-0090241	A	
				CN	104885203	A	
				KR	10-2015-0122266	A	
				CN	107275206	A	
				TW	201730142	A	
				SG	11201503321X	A	
				SG	10201703513W	A	
				KR	10-2019-0132564	A	
-----							
JP	2017-92357	A	25.05.2017	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2014-185111	A	02.10.2014	(ファミリーなし)			
-----							
WO	2017/169809	A1	05.10.2017	US	2019/0105588	A1	
				EP	3437709	A1	
				CN	108778451	A	
				KR	10-2018-0132051	A	
				TW	201800139	A	
-----							