

(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  
2023年8月24日(24.08.2023)



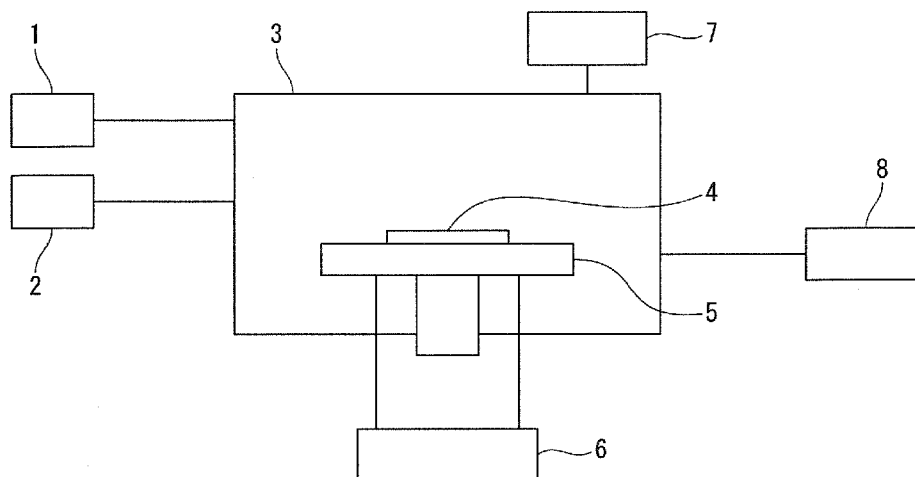
(10) 国際公開番号

**WO 2023/157442 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/3065* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/045919
- (22) 国際出願日: 2022年12月13日(13.12.2022)
- (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 2022-022024 2022年2月16日(16.02.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [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3 2階 弁理士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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

(54) Title: ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: エッチング方法



(57) **Abstract:** Provided is a low-temperature etching method by which bowing and etching stops do not easily occur. The etching method includes an etching step in which the temperature of a member (4) for etching, which has an etching target containing silicon, is set at 0°C or less, and an etching gas containing an etching compound is brought into contact with the member (4) for etching, and the etching target is etched. The etching gas has at least one type of atom among a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom, hydrogen atom and oxygen atom in a molecule, and either contains or does not contain high-boiling point impurities, which are compounds that have a boiling point of 20 ° C or above under pressure at 101 kPa, and if the etching gas does contain high-boiling point impurities, the sum total of the concentration of all the types of high-boiling point impurities contained therein is not more than 500 ppm by mass.



**WO 2023/157442 A1**

(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, CV, 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, ME, 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))

(57) 要約: ボーイング及びエッチストップが発生しにくい低温エッチング方法を提供する。エッチング方法は、ケイ素を含有するエッチング対象物を有する被エッチング部材(4)の温度を0℃以下にし、エッチング化合物を含有するエッチングガスを被エッチング部材(4)に接触させて、エッチング対象物をエッチングするエッチング工程を備える。エッチングガスは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、及び酸素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が20℃以上である化合物である高沸点不純物を含有するか又は含有せず、高沸点不純物を含有する場合は、含有する全種の高沸点不純物の濃度の総和が500体積ppm以下である。

## 明 細 書

発明の名称：エッチング方法

### 技術分野

[0001] 本発明はエッチング方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体素子を製造する際にはプラズマエッチングによってウエハ上に配線が形成されるが、配線の微細化が進んでおり、線幅20nm以下の配線が要求されるようになってきている。そのため、プラズマエッチングにおいて直径100nm以下の微小なパーティクルがウエハ上に発生、残存すると、配線がショートしたり、その後のエッチングや堆積工程等の障害になり、配線を形成できなくなったりするおそれがある。その結果、設計通りの電気的特性が得られない領域がウエハ内に生じるため、半導体素子の生産性が低下する。よって、プラズマエッチングにおいてはパーティクルが発生しにくいことが好ましい。パーティクルが発生しにくいプラズマエッチング法としては、常温以上の温度でエッチングを行う高温エッチング法が知られている。

[0003] 一方、半導体素子を製造する際に用いられるプラズマエッチングには、サイドエッチ率が低いことが求められている。すなわち、高アスペクト比の開口部のエッチングにおいて、マスクの直下のエッチング対象物層（例えばシリコン含有層）の横方向のエッチングは生じにくいことが好ましい。高温エッチング法は、パーティクルは発生しにくいものの、サイドエッチ率が十分に低いとは言えなかった。サイドエッチ率が低いプラズマエッチング法としては、0℃以下の温度でエッチングを行う低温エッチング法が知られている（例えば特許文献1を参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許公開公報 2019年第153771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、低温エッチング法は、サイドエッチ率は低いものの、エッチング速度が低い、エッチングの選択性が低いという問題が生じる場合があった。以下に詳述する。

エッチングガスには不純物（例えば、エッチングガスの製造工程に由来する不純物）が混入するおそれがあり、混入した不純物はエッチング時に凝縮して、エッチング速度及びエッチングの選択性を低下させるおそれがあった。

[0006] 例えば、ホールを形成するエッチング中にホール内で不純物の凝縮が発生すると、エッチングガスがホールの底部へ流通することが阻害されるため、エッチストップ（エッチングが進まず停滞する現象）が発生してエッチング速度が低下するおそれがあった。また、ホールを形成するエッチング中にホール内で不純物の凝縮が発生すると、凝縮した不純物がエッチャントとなって望まれない化学的エッチングが進行するため、ボーイング（bowing：エッチング方向に対して横方向へのエッチングが進行して側壁が凹形になる現象）が発生してエッチングの選択性が低下するおそれがあった。特に、高沸点の不純物は、低温エッチングにおいては凝集が生じやすいので、上記の問題が生じやすかった。

本発明は、ボーイング及びエッチストップが発生しにくい低温エッチ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

[0007] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の〔1〕～〔9〕の通りである。

〔1〕 ケイ素を含有するエッチング対象物を有する被エッチング部材の温度を0℃以下にし、エッチング化合物を含有するエッチングガスを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エッチング工程を備え、

前記エッチングガスは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、

水素原子、及び酸素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が20℃以上である化合物である高沸点不純物を含むか又は含まず、前記高沸点不純物を含む場合は、含む全種の前記高沸点不純物の濃度の総和が500体積ppm以下であるエッチング方法。

[0008] [2] 含む全種の前記高沸点不純物の濃度の総和が0.01体積ppm以上300体積ppm以下である[1]に記載のエッチング方法。

[3] 前記高沸点不純物が、水、フッ化水素、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ベンゼン、ヨウ素分子、及び臭素分子のうち少なくとも1種である[1]又は[2]に記載のエッチング方法。

[4] 前記エッチング化合物は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び水素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が15℃以下である化合物である[1]～[3]のいずれか一項に記載のエッチング方法。

[0009] [5] 前記エッチング化合物が、フッ素原子を分子内に有する化合物であり、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化塩素、七フッ化ヨウ素、三フッ化リン、四フッ化ケイ素、フッ素ガス、トリフルオロヨードメタン、フッ化カルボニル、トリフルオロメチルハイポフルオリド、炭素数1以上3以下の鎖状飽和パーフルオロカーボン、炭素数1以上3以下の鎖状飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数2以上5以下の不飽和パーフルオロカーボン、炭素数2以上4以下の不飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3以上5以下の環状パーフルオロカーボン、及び炭素数3以上5以下の環状ハイドロフルオロカーボンのうち少なくとも1種である[4]に記載のエッチング方法。

[0010] [6] 前記エッチング化合物が、塩素原子を分子内に有する化合物であり、三塩化ホウ素、塩素ガス、塩化水素、三フッ化塩素、炭素数1以上3以下の鎖状飽和塩素化炭化水素、及び炭素数2又は3の不飽和塩素化炭化水素のうち少なくとも1種である[4]に記載のエッチング方法。

[7] 前記エッチング化合物が、臭素原子を分子内に有する化合物であり、臭化水素、炭素数1以上3以下の鎖状飽和臭素化炭化水素、及び炭素数2の不飽和臭素化炭化水素のうち少なくとも1種である[4]に記載のエッチング方法。

[0011] [8] 前記エッチング化合物が、ヨウ素原子を分子内に有する化合物であり、セフツ化ヨウ素、ヨウ化水素、トリフルオロヨードメタン、及びペンタフルオロヨードエタンのうち少なくとも1種である[4]に記載のエッチング方法。

[9] 前記エッチング化合物が、水素原子を分子内に有する化合物であり、炭素数1以上4以下の鎖状飽和炭化水素、炭素数2以上4以下の不飽和炭化水素、及び炭素数3又は4の環状炭化水素のうち少なくとも1種である[4]に記載のエッチング方法。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、ポーイング及びエッチストップが発生しにくい。

### 図面の簡単な説明

[0013] [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

[0014] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0015] 本実施形態に係るエッチング方法は、ケイ素を含有するエッチング対象物を有する被エッチング部材の温度を0℃以下にし、エッチング化合物を含有するエッチングガスを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するエッチング工程を備える。そして、エッチングガスは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、及び酸素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が

20℃以上である化合物である高沸点不純物を含有するか又は含有せず、高沸点不純物を含有する場合は、含有する全種の高沸点不純物の濃度の総和が500体積ppm以下である。

なお、高沸点不純物及びエッチング化合物の沸点は、101kPaの圧力下での沸点（すなわち、大気圧下での沸点）であるが、これ以降の記載では、単に「沸点」と記すこともある。

[0016] 上記エッチング化合物を含有する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エッチング化合物とが反応するため、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エッチング化合物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。

[0017] また、本実施形態に係るエッチング方法は、0℃以下の温度でエッチングを行う低温エッチング法であるので、低いサイドエッチ率でエッチングを行うことができる。さらに、本実施形態に係るエッチング方法によれば、エッチングガスが高沸点不純物を含有していないか、又は、含有していても極微量であるため、低温エッチングであっても高沸点不純物の凝縮が発生しにくい。よって、高沸点不純物の凝縮に起因する不具合が生じにくいため、エッチング速度及びエッチングの選択性が高い。

[0018] 例えば、ホールを形成するエッチング中にホール内で高沸点不純物の凝縮が発生しにくく、エッチングガスがホールの底部へ流通することが阻害されにくいので、エッチストップが発生することがほとんどなく、エッチング速度が高い。また、凝縮した高沸点不純物がエッチャントとなって望まれない化学的エッチングが進行することがほとんどないので、ポーリングが発生しにくくエッチングの選択性が高い。

よって、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。例えば、ケイ素化合物からなる薄膜を有する半導体基板に対して、本実施形態に係るエッチング方法を適用し、ケイ素化合物からなる薄膜のエッチングを行えば、半導体素子を製造することができる。本実施形態に係るエッチング方法は、エッチング速度及びエッチングの選択性が高いので、半導体素子の生産性が高い。

[0019] 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。

[0020] 以下、本実施形態に係るエッチング方法について、さらに詳細に説明する。

#### 〔エッチング方法〕

本実施形態に係るエッチング方法には、プラズマを使用するプラズマエッチング、プラズマを使用しないプラズマレスエッチングのいずれも用いることができる。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。

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。

[0021] 〔エッチング化合物〕

エッチングガスに含有されるエッチング化合物は、ケイ素を含有するエッチング対象物と反応して、エッチング対象物のエッチングを進行させる化合物である。エッチング化合物は、エッチング対象物のエッチングを進行させる化合物であれば、その種類は特に限定されるものではないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び水素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が15℃以下である化合物であることが好ましい。

エッチング化合物の101kPaの圧力下での沸点は、15℃以下であることが好ましいが、10℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることがさらに好ましい。エッチング化合物の例を以下に示す。

[0022] フッ素原子を分子内に有するエッチング化合物の例としては、六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )、三フッ化窒素 ( $\text{NF}_3$ )、三フッ化塩素 ( $\text{ClF}_3$ )、セフ化ヨウ素 ( $\text{IF}_7$ )、三フッ化リン ( $\text{PF}_3$ )、四フッ化ケイ素 ( $\text{SiF}_4$ )、フッ素ガス ( $\text{F}_2$ )、トリフルオロヨードメタン ( $\text{CF}_3\text{I}$ )、フッ化カルボニル ( $\text{COF}_2$ )、トリフルオロメチルハイポフルオリド ( $\text{CF}_3\text{OF}$ )、炭素数1以上3以下の鎖状飽和パーフルオロカーボン、炭素数1以上3以下の鎖状飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数2以上5以下の不飽和パーフルオロカーボン、炭素数2以上4以下の不飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数3以上5以下の環状パーフルオロカーボン、及び炭素数3以上5以下の環状ハイドロフルオロカーボンが挙げられる。

[0023] 炭素数1以上3以下の鎖状飽和パーフルオロカーボンの具体例としては、テトラフルオロメタン ( $\text{CF}_4$ )、ヘキサフルオロエタン ( $\text{C}_2\text{F}_6$ )、オクタフルオロプロパン ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) が挙げられる。

炭素数1以上3以下の鎖状飽和ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、フルオロメタン ( $\text{CH}_3\text{F}$ )、ジフルオロメタン ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、トリフルオロメタン ( $\text{CHF}_3$ )、フルオロエタン ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ )、ジフルオロエタン ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ )、トリフルオロエタン ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ )、テトラフルオロエタン ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ )、ペンタフルオロエタン ( $\text{C}_2\text{HF}_5$ )、フルオロプロパン ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$ )、

ジフルオロプロパン ( $C_3H_6F_2$ )、トリフルオロプロパン ( $C_3H_5F_3$ )、テトラフルオロプロパン ( $C_3H_4F_4$ )、ペンタフルオロプロパン ( $C_3H_3F_5$ )、ヘキサフルオロプロパン ( $C_3H_2F_6$ )、ヘプタフルオロプロパン ( $C_3HF_7$ ) が挙げられる。

[0024] 炭素数2以上5以下の不飽和パーフルオロカーボンの具体例としては、テトラフルオロエチレン ( $C_2F_4$ )、ジフルオロアセチレン ( $C_2F_2$ )、ヘキサフルオロプロピレン ( $C_3F_6$ )、テトラフルオロプロピン ( $C_3F_4$ )、オクタフルオロブテン ( $C_4F_8$ )、ヘキサフルオロブチン ( $C_4F_6$ )、オクタフルオロペンチン ( $C_5F_8$ ) が挙げられる。

炭素数2以上4以下の不飽和ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、フルオロエチレン ( $C_2H_3F$ )、ジフルオロエチレン ( $C_2H_2F_2$ )、トリフルオロエチレン ( $C_2HF_3$ )、フルオロプロピレン ( $C_3H_5F$ )、ジフルオロプロピレン ( $C_3H_4F_2$ )、トリフルオロプロピレン ( $C_3H_3F_3$ )、テトラフルオロプロピレン ( $C_3H_2F_4$ )、ペンタフルオロプロピレン ( $C_3HF_5$ )、フルオロプロピン ( $C_3H_3F$ )、ジフルオロプロピン ( $C_3H_2F_2$ )、トリフルオロプロピン ( $C_3HF_3$ )、ジフルオロブテン ( $C_4H_6F_2$ )、トリフルオロブテン ( $C_4H_5F_3$ )、ペンタフルオロブテン ( $C_4H_3F_5$ )、ヘキサフルオロブテン ( $C_4H_2F_6$ )、ヘプタフルオロブテン ( $C_4HF_7$ )、フルオロブチン ( $C_4H_5F$ )、ジフルオロブチン ( $C_4H_4F_2$ )、トリフルオロブチン ( $C_4H_3F_3$ )、テトラフルオロブチン ( $C_4H_2F_4$ )、ペンタフルオロブチン ( $C_4HF_5$ ) が挙げられる。

[0025] 炭素数3以上5以下の環状パーフルオロカーボンの具体例としては、ヘキサフルオロシクロプロパン ( $C_3F_6$ )、オクタフルオロシクロブタン ( $C_4F_8$ )、デカフルオロシクロペンタン ( $C_5F_{10}$ ) が挙げられる。

炭素数3以上5以下の環状ハイドロフルオロカーボンの具体例としては、フルオロシクロプロパン ( $C_3H_5F$ )、ジフルオロシクロプロパン ( $C_3H_4F_2$ )、トリフルオロシクロプロパン ( $C_3H_3F_3$ )、テトラフルオロシクロプロパン ( $C_3H_2F_4$ )、ペンタフルオロシクロプロパン ( $C_3HF_5$ )、ヘプタフルオ

ロシクロブタン ( $C_4H_7F$ ) が挙げられる。

なお、本発明においては、ハイドロフルオロカーボンとは、炭化水素が有する水素原子の一部がフッ素原子で置換された化合物を意味する。

[0026] 塩素原子を分子内に有するエッチング化合物の例としては、三塩化ホウ素 ( $BCl_3$ )、塩素ガス ( $Cl_2$ )、塩化水素 ( $HCl$ )、三フッ化塩素 ( $ClF_3$ )、炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和塩素化炭化水素、及び炭素数 2 又は 3 の不飽和塩素化炭化水素が挙げられる。

[0027] 炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和塩素化炭化水素の具体例としては、クロロメタン ( $CH_3Cl$ )、クロロジフルオロメタン ( $CHClF_2$ )、クロロフルオロメタン ( $CH_2ClF$ )、ジクロロフルオロメタン ( $CHCl_2F$ )、クロロトリフルオロメタン ( $CClF_3$ )、ジクロロジフルオロメタン ( $CCl_2F_2$ )、クロロエタン ( $C_2H_5Cl$ )、クロロジフルオロエタン ( $C_2H_3ClF_2$ )、クロロテトラフルオロエタン ( $C_2HClF_4$ )、クロロペンタフルオロエタン ( $C_2ClF_5$ )、ジクロロテトラフルオロエタン ( $C_2Cl_2F_4$ )、クロロヘキサフルオロプロパン ( $C_3HClF_6$ )、クロロヘプタフルオロプロパン ( $C_3ClF_7$ )、ジクロロヘキサフルオロプロパン ( $C_3Cl_2F_6$ ) が挙げられる。

[0028] 炭素数 2 又は 3 の不飽和塩素化炭化水素の具体例としては、クロロエチレン ( $C_2H_3Cl$ )、クロロフルオロエチレン ( $C_2H_2ClF$ )、クロロジフルオロエチレン ( $C_2HClF_2$ )、クロロトリフルオロエチレン ( $C_2ClF_3$ )、クロロトリフルオロプロピレン ( $C_3H_2ClF_3$ )、クロロテトラフルオロプロピレン ( $C_3HClF_4$ )、クロロペンタフルオロプロピレン ( $C_3ClF_5$ ) が挙げられる。

[0029] 臭素原子を分子内に有するエッチング化合物の例としては、臭化水素 ( $HBr$ )、炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和臭素化炭化水素、及び炭素数 2 の不飽和臭素化炭化水素が挙げられる。

炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和臭素化炭化水素の具体例としては、ブロモメタン ( $CH_3Br$ )、ブロモジフルオロメタン ( $CHBrF_2$ )、ブロモフルオロメタン ( $CH_2BrF$ )、ブロモトリフルオロメタン ( $CBrF_3$ )、ブロ

モテトラフルオロエタン ( $C_2HBrF_4$ )、ブromoペンタフルオロエタン ( $C_2BrF_5$ )、ブromoヘプタフルオロプロパン ( $C_3BrF_7$ ) が挙げられる。

[0030] 炭素数2の不飽和臭素化炭化水素の具体例としては、ブromoフルオロエチレン ( $C_2H_2BrF$ )、ブromoジフルオロエチレン ( $C_2HBrF_2$ )、ブromoトリフルオロエチレン ( $C_2BrF_3$ ) が挙げられる。

ヨウ素原子を分子内に有するエッチング化合物の例としては、セフツ化ヨウ素、ヨウ化水素 ( $HI$ )、トリフルオロヨードメタン、及びペンタフルオロヨードエタン ( $C_2F_5I$ ) が挙げられる。

水素原子を分子内に有するエッチング化合物の例としては、炭素数1以上4以下の鎖状飽和炭化水素、炭素数2以上4以下の不飽和炭化水素、及び炭素数3又は4の環状炭化水素が挙げられる。

炭素数1以上4以下の鎖状飽和炭化水素の具体例としては、メタン ( $CH_4$ )、エタン ( $C_2H_6$ )、プロパン ( $C_3H_8$ )、ブタン ( $C_4H_{10}$ ) が挙げられる。

[0031] 炭素数2以上4以下の不飽和炭化水素の具体例としては、エチレン ( $C_2H_4$ )、アセチレン ( $C_2H_2$ )、プロピレン ( $C_3H_6$ )、プロピン ( $C_3H_4$ )、ブテン ( $C_4H_8$ )、ブチン ( $C_4H_6$ ) が挙げられる。

炭素数3又は4の環状炭化水素の具体例としては、シクロプロパン ( $C_3H_6$ )、シクロブタン ( $C_4H_8$ )、シクロブテン ( $C_4H_6$ ) が挙げられる。

これらのエッチング化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。なお、具体例として上記に示したエッチング化合物の一部には、異性体が存在するものがあるが、いずれの異性体も、本実施形態に係るエッチング方法におけるエッチング化合物として使用することができる。

[0032] [エッチングガス]

エッチングガスは、上記エッチング化合物を含有するガスである。エッチングガスは、上記エッチング化合物のみからなるガスであってもよいし、上記エッチング化合物と希釈ガスを含有する混合ガスであってもよい。また、

上記エッチング化合物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。

希釈ガスの種類は、不活性ガスであれば特に限定されるものではないが、例えば、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1種を用いることができる。

[0033] 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、希釈ガスの含有量は、エッチングガスの総量に対して10体積%以上であることが好ましい。

エッチングガス中のエッチング化合物の含有量は、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%以上がより好ましい。また、エッチング化合物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%以下がより好ましい。

[0034] エッチングガスは、エッチングガスを構成する複数の成分（エッチング化合物、希釈ガス等）を混合することにより得ることができるが、複数の成分の混合はチャンバー内外いずれで行ってもよい。すなわち、エッチングガスを構成する複数の成分をそれぞれ独立してチャンバー内に導入し、チャンバー内で混合してもよいし、エッチングガスを構成する複数の成分を混合してエッチングガスを得て、得られたエッチングガスをチャンバー内に導入してもよい。

[0035] [高沸点不純物]

エッチングガスは、高沸点不純物を含有するか又は含有しないが、高沸点不純物を含有する場合は、含有する全種の高沸点不純物の濃度の総和が、ガス化したエッチングガスの総量に対して500体積ppm以下であるため、前述したように高沸点不純物の凝縮に起因する不具合が生じにくく、エッチング速度及びエッチングの選択性が高い。エッチングガスが含有する全種の

高沸点不純物の濃度の総和は、0.01体積ppm以上300体積ppm以下であってもよい。また、エッチングガスが含有する全種の高沸点不純物の各濃度は、いずれも0.01体積ppm以上であってもよい。

なお、本発明においては、高沸点不純物とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、及び酸素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が20℃以上である化合物である。エッチングガス又はエッチング化合物には、1種又は複数種の高沸点不純物が含有されている場合がある。

[0036] エッチングガス又はエッチング化合物に含有される高沸点不純物の濃度は、例えば、ガスクロマトグラフィー法、赤外分光分析法、紫外可視分光分析法、質量分析法等の方法で定量することができる。ここで、高沸点不純物を含有しないとは、ガスクロマトグラフィー法、赤外分光分析法、及び質量分析法のいずれの方法でも定量することができない場合を意味する。

エッチングガス又はエッチング化合物から高沸点不純物を除去する方法としては、例えば、吸着剤と接触させる方法、膜で分離する方法、蒸留で分離する方法等が挙げられる。蒸留で分離する方法の具体例を示すと、ステンレス製シリンダーにエッチングガス又はエッチング化合物を封入して、シリンダー内圧下でのエッチング化合物の沸点以下の温度に保持した状態で（例えばエッチング化合物がジフルオロメタンである場合は、1気圧よりやや高めのシリンダー内圧下で-50℃に保持した状態で）、後述の実施例に記載する方法等によって気相部を抜き出すことで、高沸点不純物を分離することができる。このような高沸点不純物を除去する工程によって、エッチングガスが含有する高沸点不純物の濃度の総和を500体積ppm以下とした後に、エッチングガスをエッチングに供するとよい。

[0037] 高沸点不純物は、沸点が20℃以上200℃未満であると、低温エッチング中に凝縮が生じやすい。

沸点が20℃以上60℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、ガス化したエッチングガスの総量に対して500体積ppm以下である必要があり、5

0体積ppm以下であることが好ましく、1体積ppm以下であることがより好ましい。沸点が20℃以上60℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、0.01体積ppm以上であってもよい。

沸点が20℃以上60℃未満の高沸点不純物の種類は特に限定されるものではないが、例えば、フッ化水素(HF、沸点20℃)、臭素分子(Br<sub>2</sub>、沸点58.8℃)、ジクロロメタン(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、沸点40℃)、トリクロロトリフルオロエタン(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>、沸点47.7℃)、ジクロロトリフルオロエタン(C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>、沸点27.8℃)、ジクロロフルオロエタン(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F、沸点32℃)、ヨードメタン(CH<sub>3</sub>I、沸点42.4℃)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>、沸点21.1℃)が挙げられる。

[0038] 沸点が60℃以上100℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、ガス化したエッチングガスの総量に対して500体積ppm以下である必要があり、50体積ppm以下であることが好ましく、1体積ppm以下であることがより好ましい。沸点が60℃以上100℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、0.01体積ppm以上であってもよい。

沸点が60℃以上100℃未満の高沸点不純物の種類は特に限定されるものではないが、例えば、エタノール(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH、沸点78℃)、イソプロパノール(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH、沸点82.4℃)、クロロホルム(CHCl<sub>3</sub>、沸点61.2℃)、テトラクロロジフルオロエタン(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>F<sub>2</sub>、沸点92.8℃)、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、沸点80℃)、シクロヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>、沸点81℃)、ヘキサフルオロベンゼン(C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>、沸点80.5℃)、テトラクロロエチレン(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、沸点87.2℃)、三塩化リン(PCl<sub>3</sub>、沸点74℃)が挙げられる。

[0039] 沸点が100℃以上200℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、ガス化したエッチングガスの総量に対して500体積ppm以下である必要があり、50体積ppm以下であることが好ましく、1体積ppm以下であることがより好ましい。沸点が100℃以上200℃未満の高沸点不純物の濃度の総和は、0.01体積ppm以上であってもよい。

沸点が100℃以上200℃未満の高沸点不純物の種類は特に限定されるものではないが、例えば、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、沸点100℃)、ヨウ素分子 ( $\text{I}_2$ 、沸点184.3℃)、四臭化炭素 ( $\text{CBr}_4$ 、沸点190℃)、トリブロモフルオロメタン ( $\text{CBr}_3\text{F}$ 、沸点108℃)、五フッ化ヨウ素 ( $\text{IF}_5$ 、沸点104℃)、三臭化リン ( $\text{PBr}_3$ 、沸点173.2℃) が挙げられる。

[0040] エッチングガスに高沸点不純物が含有される場合、含有される高沸点不純物の数は、1種でもよいし2種以上でもよい。高沸点不純物を含有するエッチングガスとして、特に、水、フッ化水素、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ベンゼン、ヨウ素分子、及び臭素分子のうち少なくとも1種を含有するエッチングガスを挙げることができる。また、具体例として上記に示した高沸点不純物の一部には、異性体が存在するものがあるが、いずれの異性体も、本実施形態に係るエッチング方法における高沸点不純物に包含される。

なお、エッチングガスには、沸点が20℃未満の化合物が不純物として含有されていてもよい。沸点が20℃未満の不純物の濃度の総和は、ガス化したエッチングガスの総量に対して1000体積ppm以下であることが好ましく、50体積ppm以下であることがより好ましく、1体積ppm以下であることがさらに好ましい。沸点が20℃未満の不純物の濃度の総和は、0.01体積ppm以上であってもよい。

[0041] [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は低温エッチングであるので、被エッチング部材の温度を0℃以下にしてエッチングを行うが、被エッチング部材の温度は-20℃以下とすることが好ましく、-40℃以下とすることがより好ましい。被エッチング部材の温度を上記範囲内としてエッチングを行えば、より低いサイドエッチ率でエッチングを行うことができる。

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。

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。

[0042] [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、チャンバーの容積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。

[0043] [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、エッチングの対象であるエッチング対象物を有するが、エッチングの対象ではない非エッチング対象物をさらに有していてもよい。

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。

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。

[0044] [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。これらのケイ素を含有する材料は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0045] 酸化ケイ素の例としては、二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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。さらに、エッチング対象物には、パターンやホール等の形状が形成されていてもよいし、形成されていなくてもよい。

[0046] [非エッチング対象物]

非エッチング対象物は、上記エッチング化合物と実質的に反応しないか、又は、上記エッチング化合物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、窒化チタンや、銅、ニッケル、コバルト等の金属や、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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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3と、チャンバー3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4をチャンバー3の内部に支持するステージ5と、ステージ5を介して被エッチング部材4を冷却する冷却部6と、被エッチング部材4の温度を測定する温度計（図示せず）と、チャンバー3の内部を減圧する真空ポンプ8と、チャンバー3の内部の圧力を測定する圧力計7と、を備えている。

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4に高周波電圧をかけると被エッチング部材4に負の電圧がかかり、プラスイオンが被エッチング部材4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。図1のエッチング装置においては、ステージ5とプラズマ発生装置の高周波電源とが接続されていて、ステージ5に高周波電圧を印加することができるようになっている。

[0050] また、図1のエッチング装置は、チャンバー3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、エッチング化合物のガスを供給するエッチング化合物ガス供給部1と、希釈ガスを供給する希釈ガス供給部2と、エッチング化合物ガス供給部1とチャンバー3を接続する配管と、希釈ガス供給部2とチャンバー3を接続する配管と、を有している。なお、希釈ガス供給部2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）。また、チャンバー3内に供給されたエッチングガス等のガスは、図示しない排気用配管を介してチャンバー3外に排出可能となっている。

[0051] そして、エッチングガスとしてエッチング化合物ガスを使用する場合には、チャンバー3の内部を真空ポンプ8で減圧した上で、エッチング化合物ガス供給部1からエッチング化合物ガスを送り出すことにより、配管を介してエッチング化合物ガスをチャンバー3に供給すればよい。

また、エッチングガスとしてエッチング化合物ガスと不活性ガス等の希釈ガスとの混合ガスを使用する場合には、チャンバー3の内部を真空ポンプ8で減圧した上で、エッチング化合物ガス供給部1からエッチング化合物ガスを送り出すとともに、希釈ガス供給部2から希釈ガスを送り出せばよい。これにより、チャンバー3内においてエッチング化合物ガスと希釈ガスが混合されてエッチングガスとなる。

[0052] 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。

例えば、チャンバー3の温度調節機構の構成は、被エッチング部材4の温度を任意の温度に調節できればよいので、図1のエッチング装置のように外付けの冷却部6でチャンバー3の外側からステージ5を冷却する構成でもよいし、ステージ5を冷却する冷却部をステージ5上に直接備える構成でもよい。

## 実施例

[0053] 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。高沸点不純物を種々の濃度で含有するエッチング化合物のガスを調製した。エッチング化合物のガスの調製例を以下に説明する。

[0054] (調製例1)

マンガン鋼製の容量1 Lのシリンダー（密閉可能な円筒型容器）を5個用意した。それらシリンダーを順に、シリンダーA、シリンダーB、シリンダーC、シリンダーD、シリンダーEと呼ぶ。シリンダーAにはジフルオロメタン（圧力101 kPaでの沸点：-52℃）500 gを充填し、-50℃に冷却することにより液化させ、100 kPaよりもやや高い圧力状態で液相部と気相部とを形成させた。シリンダーB、C、D、Eは、真空ポンプで内部を1 kPa以下に減圧した後に-196℃に冷却した。

[0055] シリンダーAの気相部が存在している上側出口からジフルオロメタンのガス400 gを抜き出し、減圧状態のシリンダーBへ移送した。シリンダーAに残ったジフルオロメタン100 gを、サンプル1-1とする。その後、シリンダーAに残存しているジフルオロメタンのガスを上側出口から抜き出し、赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で高沸点不純物等の各種不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。なお、不純物の濃度の測定は、フッ化水素と水については赤外分光分析法で、ジクロロメタンとトリフルオロメタンについてはガスクロマトグラフィー法で行った。

[0056] [表1]

	フッ化水素	水	ジクロロメタン	トリフルオロメタン
	沸点20℃	沸点100℃	沸点40℃	沸点-82℃
サンプル1-1	9523	5329	8492	1
サンプル1-2	1225	483	1103	17
サンプル1-3	203	68	174	187
サンプル1-4	54	8	32	983
サンプル1-5	6	1	4	5822

\*)数値の単位は体積ppmである。

[0057] 次に、シリンダーBの温度を-50℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーBの気相部が存在している上側出口からジフルオロメタン

のガス300gを抜き出し、減圧状態のシリンダーCへ移送した。シリンダーBに残ったジフルオロメタン100gを、サンプル1-2とする。その後、シリンダーBに残存しているジフルオロメタンのガスを上側出口から抜き出し、赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で高沸点不純物等の各種不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0058] さらに、シリンダーCの温度を-50℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーCの気相部が存在している上側出口からジフルオロメタンのガス200gを抜き出し、減圧状態のシリンダーDへ移送した。シリンダーCに残ったジフルオロメタン100gを、サンプル1-3とする。その後、シリンダーCに残存しているジフルオロメタンのガスを上側出口から抜き出し、赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で高沸点不純物等の各種不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0059] さらに、シリンダーDの温度を-50℃に昇温して液相部と気相部とを形成させ、シリンダーDの気相部が存在している上側出口からジフルオロメタンのガス100gを抜き出し、減圧状態のシリンダーEへ移送した。シリンダーDに残ったジフルオロメタン100gを、サンプル1-4とする。その後、シリンダーDに残存しているジフルオロメタンのガスを上側出口から抜き出し、赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で高沸点不純物等の各種不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

また、シリンダーE内のジフルオロメタン100gを、サンプル1-5とする。シリンダーEの気相部が存在している上側出口からジフルオロメタンのガスを抜き出し、赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で高沸点不純物等の各種不純物の濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0060] (調製例2)

エッチング化合物として塩素ガス(圧力101kPaでの沸点:-34℃)を使用した点と、液化温度を-30℃とした点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル2-1~2-5を調製した。そして、それぞれのサンプルに含有される高沸点不純物等の各種不純物の濃度を赤外分光分析法と

ガスクロマトグラフィー法で測定した。結果を表2に示す。なお、不純物の濃度の測定は、塩化水素と水については赤外分光分析法で、ジクロロメタンとクロロホルムについてはガスクロマトグラフィー法で行った。

[0061] [表2]

	ジクロロメタン	クロロホルム	水	塩化水素
	沸点40°C	沸点61°C	沸点100°C	沸点-85°C
サンプル2-1	6411	1582	10437	1
サンプル2-2	1252	288	1003	5
サンプル2-3	203	64	105	37
サンプル2-4	33	15	12	403
サンプル2-5	7	4	2	2873

\*)数値の単位は体積ppmである。

[0062] (調製例3)

エッチング化合物として臭化水素（圧力101kPaでの沸点：-66°C）を使用した点と、液化温度を-60°Cとした点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル3-1～3-5を調製した。そして、それぞれのサンプルに含有される高沸点不純物等の各種不純物の濃度を赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法と質量分析法で測定した。結果を表3に示す。なお、不純物の濃度の測定は、水については赤外分光分析法で、二酸化炭素についてはガスクロマトグラフィー法で、臭素分子については質量分析法で行った。

[0063] [表3]

	臭素	水	二酸化炭素
	沸点58.5°C	沸点100°C	沸点-78.5°C
サンプル3-1	12048	11092	4
サンプル3-2	1921	1021	21
サンプル3-3	224	98	98
サンプル3-4	36	10	873
サンプル3-5	8	1	5729

\*)数値の単位は体積ppmである。

[0064] (調製例4)

エッチング化合物としてトリフルオロヨードメタン（圧力101kPaで

の沸点： $-23^{\circ}\text{C}$ ) を使用した点と、液化温度を $-20^{\circ}\text{C}$ とした点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル4-1~4-5を調製した。そして、それぞれのサンプルに含有される高沸点不純物等の各種不純物の濃度を赤外分光分析法と質量分析法で測定した。結果を表4に示す。なお、不純物の濃度の測定は、水、フッ化水素、ヨウ化水素については赤外分光分析法で、ヨウ素分子については質量分析法で行った。

[0065] [表4]

	ヨウ素	水	フッ化水素	ヨウ化水素
	沸点 $184.3^{\circ}\text{C}$	沸点 $100^{\circ}\text{C}$	沸点 $20^{\circ}\text{C}$	沸点 $-35^{\circ}\text{C}$
サンプル4-1	14032	5031	4288	51
サンプル4-2	1014	783	1108	134
サンプル4-3	114	94	210	382
サンプル4-4	9	11	61	1082
サンプル4-5	1	2	15	3243

\*)数値の単位は体積ppmである。

[0066] (調製例5)

エッチング化合物としてプロピレン(圧力 $101\text{kPa}$ での沸点： $-48^{\circ}\text{C}$ ) を使用した点と、液化温度を $-45^{\circ}\text{C}$ とした点以外は、調製例1と同様の操作を行って、サンプル5-1~5-5を調製した。そして、それぞれのサンプルに含有される高沸点不純物等の各種不純物の濃度を赤外分光分析法とガスクロマトグラフィー法で測定した。結果を表5に示す。なお、不純物の濃度の測定は、水については赤外分光分析法で、ベンゼン、シクロヘキサン、エタンについてはガスクロマトグラフィー法で行った。

[0067] [表5]

	ベンゼン	シクロヘキサン	水	エタン
	沸点 $80^{\circ}\text{C}$	沸点 $81^{\circ}\text{C}$	沸点 $100^{\circ}\text{C}$	沸点 $-89^{\circ}\text{C}$
サンプル5-1	9374	8203	12076	3
サンプル5-2	1052	983	1186	13
サンプル5-3	114	108	110	121
サンプル5-4	14	9	13	913
サンプル5-5	3	2	3	5722

\*)数値の単位は体積ppmである。

## [0068] (実施例1)

半導体ウエハの表面上に、厚さ1000nmの窒化ケイ素膜を形成し、さらにその上に厚さ500nmのレジスト膜を形成した。露光及び現像を行うことによりレジスト膜に直径200nmのホールを形成して、これを試験体とした。そして、エッチングガスを用いて試験体のエッチングを行った。

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1-5のジフルオロメタンを流量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エッチングガスを調製した。

[0069] 次に、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、試験体の温度-50℃、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1分間行った。

エッチングが終了したら、試験体の温度を20℃とするとともに、アルゴンを流量40mL/minでチャンバー内に導入して、試験体の表面をパージした。

[0070] パージが終了したら、チャンバー内から試験体を取り出して切断し、その断面を走査型電子顕微鏡で観察して窒化ケイ素膜の厚さを測定し、窒化ケイ素膜のエッチング速度を算出した。また、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かを確認した。結果を表6に示す。表6に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度84nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。なお、ボーイング及びエッチストップの発生の有無については、断面の走査型顕微鏡での観察結果から判定した。

[0071]

[表6]

	エッチング化合物	サンプル番号	高沸点不純物濃度 (体積ppm)	温度 (°C)	エッチング速度 (nm/min)	ポーイング	エッチストップ
実施例1	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-5	2	-50	84	なし	なし
実施例2	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-5	2	-5	80	なし	なし
参考例1	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-5	2	25	79	なし	なし
実施例3	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-4	19	-50	87	なし	なし
実施例4	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-3	89	-50	91	なし	なし
比較例1	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-2	562	-50	83	発生	なし
比較例2	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-1	4669	-50	33	発生	発生
比較例3	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-1	4669	-5	81	発生	微量発生
比較例4	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1-1	4669	25	74	発生	なし
実施例5	Cl <sub>2</sub>	2-5	3	-50	121	なし	なし
実施例6	Cl <sub>2</sub>	2-4	12	-50	118	なし	なし
実施例7	Cl <sub>2</sub>	2-3	74	-50	119	なし	なし
比較例5	Cl <sub>2</sub>	2-2	509	-50	47	なし	発生
比較例6	Cl <sub>2</sub>	2-1	3686	-50	32	なし	発生
実施例8	HBr	3-5	2	-50	63	なし	なし
実施例9	HBr	3-4	9	-50	67	なし	なし
実施例10	HBr	3-3	64	-50	64	なし	なし
比較例7	HBr	3-2	588	-50	28	なし	発生
比較例8	HBr	3-1	4628	-50	21	なし	発生
実施例11	CF <sub>3</sub> I	4-5	4	-50	71	なし	なし
実施例12	CF <sub>3</sub> I	4-4	16	-50	74	なし	なし
実施例13	CF <sub>3</sub> I	4-3	84	-50	81	なし	なし
比較例9	CF <sub>3</sub> I	4-2	581	-50	33	発生	発生
比較例10	CF <sub>3</sub> I	4-1	4670	-50	18	発生	発生
実施例14	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub>	5-5	2	-50	137	なし	なし
実施例15	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub>	5-4	7	-50	133	なし	なし
実施例16	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub>	5-3	66	-50	134	なし	なし
比較例11	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub>	5-2	644	-50	42	なし	発生
比較例12	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub>	5-1	5931	-50	39	なし	発生

## [0072] (実施例2)

試験体の温度を-5°Cとした点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度80nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

## [0073] (参考例1)

試験体の温度を25°Cとした点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度79nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

## [0074] (実施例3)

サンプル 1-5 のジフルオロメタンの代わりにサンプル 1-4 のジフルオロメタンを使用した点以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表 6 に示す。表 6 に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度  $87 \text{ nm/min}$  で正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0075] (実施例 4)

サンプル 1-5 のジフルオロメタンの代わりにサンプル 1-3 のジフルオロメタンを使用した点以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表 6 に示す。表 6 に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度  $91 \text{ nm/min}$  で正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0076] (比較例 1)

サンプル 1-5 のジフルオロメタンの代わりにサンプル 1-2 のジフルオロメタンを使用した点以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表 6 に示す。表 6 に示すように、窒化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。エッチング速度は  $83 \text{ nm/min}$  であった。

[0077] (比較例 2)

サンプル 1-5 のジフルオロメタンの代わりにサンプル 1-1 のジフルオロメタンを使用した点以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表 6 に示す。表 6 に示すように、窒化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。ま

た、エッチング速度は $33\text{ nm}/\text{min}$ で、エッチストップの発生が確認された。

[0078] (比較例3)

試験体の温度を $-5^{\circ}\text{C}$ とした点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、窒化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。エッチング速度は $81\text{ nm}/\text{min}$ であった。

[0079] (比較例4)

試験体の温度を $25^{\circ}\text{C}$ とした点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、窒化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。エッチング速度は $74\text{ nm}/\text{min}$ であった。

[0080] (実施例5)

厚さ $1000\text{ nm}$ の窒化ケイ素膜の代わりに厚さ $1000\text{ nm}$ のポリシリコン膜を形成した点と、サンプル1-5のジフルオロメタンの代わりにサンプル2-5の塩素ガスを使用した点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度 $121\text{ nm}/\text{min}$ で正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0081] (実施例6)

2-5の塩素ガスの代わりにサンプル2-4の塩素ガスを使用した点以外は、実施例5と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシ

リコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度118nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0082] (実施例7)

2-5の塩素ガスの代わりにサンプル2-3の塩素ガスを使用した点以外は、実施例5と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度119nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0083] (比較例5)

2-5の塩素ガスの代わりにサンプル2-2の塩素ガスを使用した点以外は、実施例5と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は47nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

[0084] (比較例6)

2-5の塩素ガスの代わりにサンプル2-1の塩素ガスを使用した点以外は、実施例5と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は32nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

[0085] (実施例8)

厚さ1000nmの窒化ケイ素膜の代わりに厚さ1000nmのポリシリコン膜を形成した点と、サンプル1-5のジフルオロメタンの代わりにサンプル3-5の臭化水素を使用した点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポー

イング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度63nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0086] (実施例9)

3-5の臭化水素の代わりにサンプル3-4の臭化水素を使用した点以外は、実施例8と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度67nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0087] (実施例10)

3-5の臭化水素の代わりにサンプル3-3の臭化水素を使用した点以外は、実施例8と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度64nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0088] (比較例7)

3-5の臭化水素の代わりにサンプル3-2の臭化水素を使用した点以外は、実施例8と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は28nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

[0089] (比較例8)

3-5の臭化水素の代わりにサンプル3-1の臭化水素を使用した点以外は、実施例8と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。ポリシリコン膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか

否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は21 nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

[0090] (実施例11)

厚さ1000 nmの窒化ケイ素膜の代わりに厚さ1000 nmの酸化ケイ素膜を形成した点と、サンプル1-5のジフルオロメタンの代わりにサンプル4-5のトリフルオロヨードメタンを使用した点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度71 nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0091] (実施例12)

4-5のトリフルオロヨードメタンの代わりにサンプル4-4のトリフルオロヨードメタンを使用した点以外は、実施例11と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度74 nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0092] (実施例13)

4-5のトリフルオロヨードメタンの代わりにサンプル4-3のトリフルオロヨードメタンを使用した点以外は、実施例11と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ポーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ポーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度81 nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0093] (比較例9)

4-5のトリフルオロヨードメタンの代わりにサンプル4-2のトリフルオロヨードメタンを使用した点以外は、実施例11と同様の操作を行って、

試験体のエッチングを行った。酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、酸化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。また、エッチング速度は $33\text{ nm/min}$ で、エッチストップの発生が確認された。

[0094] (比較例10)

4-5のトリフルオロヨードメタンの代わりにサンプル4-1のトリフルオロヨードメタンを使用した点以外は、実施例11と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、酸化ケイ素膜のうちレジスト膜の直下部で穴の直径が大きくなるボーイングの発生が観測され、横方向のエッチングが進行したことが確認された。また、エッチング速度は $18\text{ nm/min}$ で、エッチストップの発生が確認された。

[0095] (実施例14)

サンプル1-5のジフルオロメタンの代わりに、サンプル5-5のプロピレンと純度99.99体積%のテトラフルオロメタンとの混合物を使用した点以外は、実施例1と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。詳述すると、サンプル5-5のプロピレンを流量 $10\text{ mL/min}$ で、テトラフルオロメタンを流量 $10\text{ mL/min}$ で、アルゴンを流量 $30\text{ mL/min}$ 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エッチングガスを調製した。

酸化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度 $137\text{ nm/min}$ で正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0096] (実施例15)

サンプル5-5のプロピレンの代わりにサンプル5-4のプロピレンを使用した点以外は、実施例14と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度133nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0097] (実施例16)

サンプル5-5のプロピレンの代わりにサンプル5-3のプロピレンを使用した点以外は、実施例14と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、ボーイング及びエッチストップが発生することなく、エッチング速度134nm/minで正常にエッチングが進行したことが確認された。

[0098] (比較例11)

サンプル5-5のプロピレンの代わりにサンプル5-2のプロピレンを使用した点以外は、実施例14と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は42nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

[0099] (比較例12)

サンプル5-5のプロピレンの代わりにサンプル5-1のプロピレンを使用した点以外は、実施例14と同様の操作を行って、試験体のエッチングを行った。窒化ケイ素膜のエッチング速度と、ボーイング及びエッチストップが発生したか否かの確認結果を、表6に示す。表6に示すように、エッチング速度は39nm/minで、エッチストップの発生が確認された。

## 符号の説明

- [0100]       1・・・エッチング化合物ガス供給部  
              2・・・希釈ガス供給部

- 3 . . . チャンバー
- 4 . . . 被エッチング部材
- 5 . . . ステージ
- 6 . . . 冷却部
- 7 . . . 圧力計
- 8 . . . 真空ポンプ

## 請求の範囲

- [請求項1] ケイ素を含有するエッチング対象物を有する被エッチング部材の温度を0℃以下にし、エッチング化合物を含有するエッチングガスを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エッチング工程を備え、
- 前記エッチングガスは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、及び酸素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が20℃以上である化合物である高沸点不純物を含有するか又は含有せず、前記高沸点不純物を含有する場合は、含有する全種の前記高沸点不純物の濃度の総和が500体積ppm以下であるエッチング方法。
- [請求項2] 含有する全種の前記高沸点不純物の濃度の総和が0.01体積ppm以上300体積ppm以下である請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項3] 前記高沸点不純物が、水、フッ化水素、エタノール、イソプロパノール、クロロホルム、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ベンゼン、ヨウ素分子、及び臭素分子のうち少なくとも1種である請求項1又は請求項2に記載のエッチング方法。
- [請求項4] 前記エッチング化合物は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及び水素原子のうち少なくとも1種の原子を分子内に有し且つ101kPaの圧力下での沸点が15℃以下である化合物である請求項1～3のいずれか一項に記載のエッチング方法。
- [請求項5] 前記エッチング化合物が、フッ素原子を分子内に有する化合物であり、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三フッ化塩素、七フッ化ヨウ素、三フッ化リン、四フッ化ケイ素、フッ素ガス、トリフルオロヨードメタン、フッ化カルボニル、トリフルオロメチルハイポフルオリド、炭素数1以上3以下の鎖状飽和パーフルオロカーボン、炭素数1以上3以下の鎖状飽和ハイドロフルオロカーボン、炭素数2以上5以下の不

飽和パーフルオロカーボン、炭素数 2 以上 4 以下の不飽和ヒドロフルオロカーボン、炭素数 3 以上 5 以下の環状パーフルオロカーボン、及び炭素数 3 以上 5 以下の環状ヒドロフルオロカーボンのうち少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のエッチング方法。

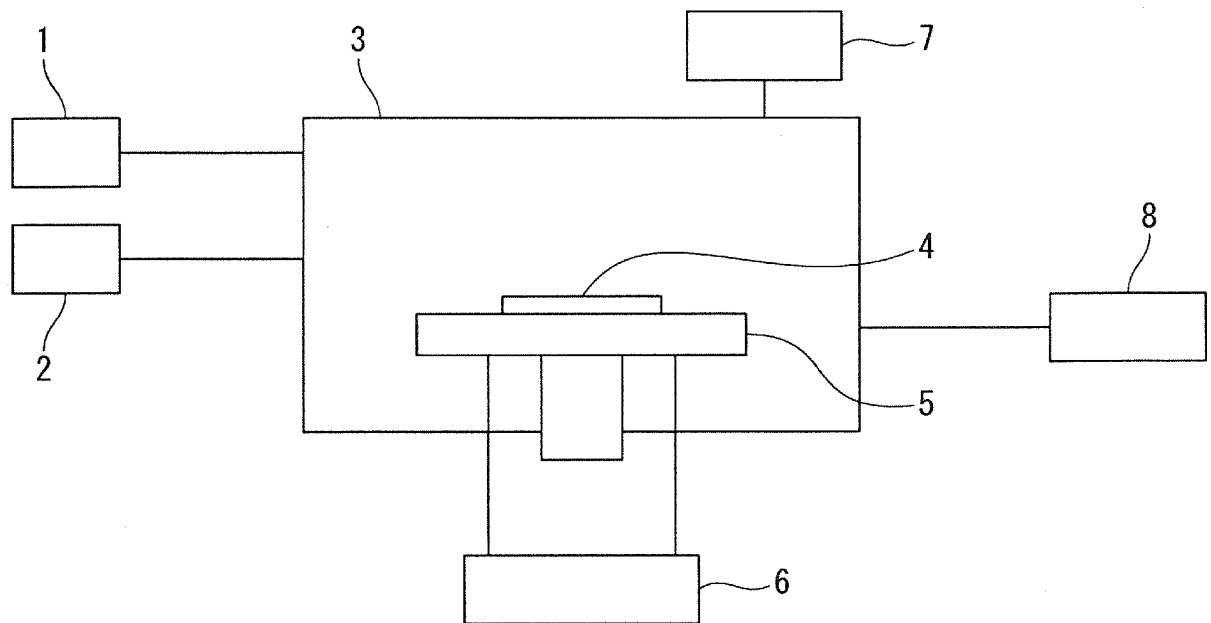
[請求項6] 前記エッチング化合物が、塩素原子を分子内に有する化合物であり、三塩化ホウ素、塩素ガス、塩化水素、三フッ化塩素、炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和塩素化炭化水素、及び炭素数 2 又は 3 の不飽和塩素化炭化水素のうち少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のエッチング方法。

[請求項7] 前記エッチング化合物が、臭素原子を分子内に有する化合物であり、臭化水素、炭素数 1 以上 3 以下の鎖状飽和臭素化炭化水素、及び炭素数 2 の不飽和臭素化炭化水素のうち少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のエッチング方法。

[請求項8] 前記エッチング化合物が、ヨウ素原子を分子内に有する化合物であり、セフ化ヨウ素、ヨウ化水素、トリフルオロヨードメタン、及びペンタフルオロヨードエタンのうち少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のエッチング方法。

[請求項9] 前記エッチング化合物が、水素原子を分子内に有する化合物であり、炭素数 1 以上 4 以下の鎖状飽和炭化水素、炭素数 2 以上 4 以下の不飽和炭化水素、及び炭素数 3 又は 4 の環状炭化水素のうち少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のエッチング方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/045919

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/3065</i> (2006.01)i FI: H01L21/302 105A		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	WO 2020/085468 A1 (KANTO DENKA KOGYO COMPANY, LIMITED) 30 April 2020 (2020-04-30) paragraphs [0011]-[0021]	1-9
A	JP 2021-509538 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 25 March 2021 (2021-03-25)	1-9
A	WO 01/027987 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LIMITED)	1-9
A	JP 2007-302663 A (ULSAN CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 22 November 2007 (2007-11-22)	1-9
A	WO 2014/129488 A1 (ZEON CORPORATION) 28 August 2014 (2014-08-28)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>11 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 January 2023</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/JP2022/045919**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/085468	A1	30 April 2020	US	2021/0391178	A1	paragraphs [0031]-[0045]
				EP	3872841	A1	
				CN	112956002	A	
				KR	10-2021-0083290	A	
				TW	202033509	A	
-----							
JP	2021-509538	A	25 March 2021	US	2019/0206696	A1	
				WO	2019/133292	A1	
				TW	201931468	A	
				KR	10-2020-0090244	A	
				CN	111512420	A	
-----							
WO	01/027987	A1		(Family: none)			
-----							
JP	2007-302663	A	22 November 2007	US	2007/0265478	A1	
				DE	102006049156	A1	
				KR	10-2007-0108987	A	
				TW	200742741	A	
-----							
WO	2014/129488	A1	28 August 2014	US	2016/0002530	A1	
				EP	2960224	A1	
				CN	104995158	A	
				KR	10-2015-0118182	A	
				TW	201434804	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		
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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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	WO 2020/085468 A1（関東電化工業株式会社）30.04.2020（2020 - 04 - 30） 段落0011-0021	1-9
A	JP 2021-509538 A（ルール・リキード・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）25.03.2021 （2021 - 03 - 25）	1-9
A	WO 01/027987 A1（ダイキン工業株式会社）	1-9
A	JP 2007-302663 A（蔚山化学株式会社）22.11.2007（2007 - 11 - 22）	1-9
A	WO 2014/129488 A1（日本ゼオン株式会社）28.08.2014（2014 - 08 - 28）	1-9
<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 “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） “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 “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	11.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023
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）  高柳 匡克 50 1592  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/JP2022/045919

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/085468	A1	30.04.2020	US	2021/0391178	A1	
					段落0031-0045		
				EP	3872841	A1	
				CN	112956002	A	
				KR	10-2021-0083290	A	
				TW	202033509	A	
JP	2021-509538	A	25.03.2021	US	2019/0206696	A1	
				WO	2019/133292	A1	
				TW	201931468	A	
				KR	10-2020-0090244	A	
				CN	111512420	A	
WO	01/027987	A1		(ファミリーなし)			
JP	2007-302663	A	22.11.2007	US	2007/0265478	A1	
				DE	102006049156	A1	
				KR	10-2007-0108987	A	
				TW	200742741	A	
WO	2014/129488	A1	28.08.2014	US	2016/0002530	A1	
				EP	2960224	A1	
				CN	104995158	A	
				KR	10-2015-0118182	A	
				TW	201434804	A	