



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월03일
(11) 등록번호 10-2828130
(24) 등록일자 2025년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
C09K 13/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7012113
- (22) 출원일자(국제) 2021년10월08일
심사청구일자 2023년04월10일
- (85) 번역문제출일자 2023년04월10일
- (65) 공개번호 10-2023-0066074
- (43) 공개일자 2023년05월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/037426
- (87) 국제공개번호 WO 2022/080272
국제공개일자 2022년04월21일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-173919 2020년10월15일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2002047218 A*
JP2009206444 A*
KR1020160019911 A*
KR1020170129155 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸메 9방
1고
- (72) 발명자
스즈키 아츠시
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13방
9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
- (74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

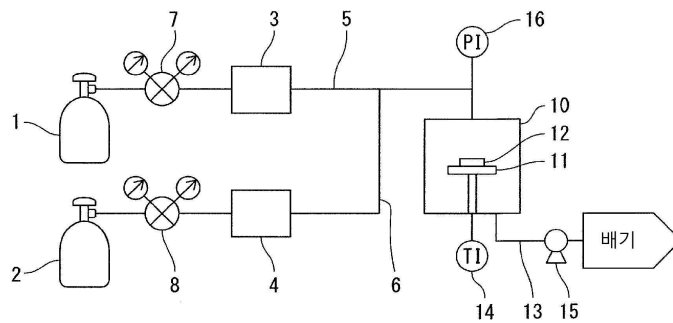
심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 에칭 가스 및 그 제조 방법, 및 에칭 방법, 반도체 소자의 제조 방법

(57) 요약

규소를 함유하는 에칭 대상물을 비에칭 대상물에 비해 선택적으로 에칭할 수 있는 에칭 가스 및 에칭 방법을 제공한다. 에칭 가스는 일반식 $C_4H_xF_y$ 로 나타내어지고, 또한 일반식 중의 x가 1 이상 7 이하, y가 1 이상 7 이하, x+y가 8인 플루오로부텐을 함유한다. 그리고 에칭 가스는 불화수소를 불순물로서 함유하고, 불화수소의 농도는 100질량ppm 이하이다. 에칭 방법은 에칭 가스에 의한 에칭의 대상인 에칭 대상물과 에칭 가스에 의한 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재(12)에 에칭 가스를 접촉시켜서 비에칭 대상물에 비해 에칭 대상물을 선택적으로 에칭하는 에칭 공정을 구비한다. 에칭 대상물은 규소를 함유한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $C_xH_xF_y$ 로 나타내어지고, 또한 상기 일반식 중의 x 가 2 이상 7 이하, y 가 1 이상 6 이하, $x+y$ 가 8인 플루오로부텐을 함유하는 에칭 가스로서,

불화수소를 불순물로서 함유하고, 불화수소의 농도가 100질량ppm 이하인 에칭 가스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

불화카르보닐을 불순물로서 더 함유하고, 불화카르보닐의 농도가 100질량ppm 이하인 에칭 가스.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에칭 가스를 제조하는 방법으로서,

물 및 산소 가스를 함유하는 상기 플루오로부텐인 조 플루오로부텐에 탈수 처리를 실시하는 탈수 공정과,

상기 조 플루오로부텐에 탈산소 가스 처리를 실시하는 탈산소 가스 공정을 구비하는 에칭 가스의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 탈수 공정을 행한 후에 상기 탈산소 가스 공정을 행하는 에칭 가스의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 탈수 처리는 상기 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시켜서 상기 흡착제에 물을 흡착시키는 처리인 에칭 가스의 제조 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 탈수 공정 및 상기 탈산소 가스 공정이 실시된 상기 플루오로부텐을 충전 용기에 충전하는 충전 공정을 더 구비하는 에칭 가스의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에칭 가스를 상기 에칭 가스에 의한 에칭의 대상인 에칭 대상물과, 상기 에칭 가스에 의한 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재에 접촉시켜서 상기 비에칭 대상물에 비해 상기 에칭 대상물을 선택적으로 에칭하는 에칭 공정을 구비하고, 상기 에칭 대상물이 규소를 함유하는 에칭 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 에칭 가스가 충전 용기에 충전되어 있으며, 상기 충전 용기 내의 기상부는 불화수소의 농도가 100질량ppm 이하이며, 상기 에칭 공정에 있어서는 상기 충전 용기로부터 상기 기상부를 뽑아내어 상기 피에칭 부재에 접촉시켜서 상기 에칭 대상물을 에칭하는 에칭 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
상기 에칭 가스가 희석 가스를 더 함유하는 혼합 가스인 에칭 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 희석 가스가 질소 가스, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 및 크세논으로부터 선택되는 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 11

제 7 항에 기재된 에칭 방법을 사용해서 반도체 소자를 제조하는 반도체 소자의 제조 방법으로서,
상기 피에칭 부재가 상기 에칭 대상물 및 상기 비에칭 대상물을 갖는 반도체 기판이며,
상기 반도체 기판으로부터 상기 에칭 대상물의 적어도 일부를 상기 에칭에 의해 제거하는 처리 공정을 구비하는 반도체 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에칭 가스 및 그 제조 방법, 및 에칭 방법, 반도체 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체의 제조 공정에 있어서는 산화규소, 질화규소 등의 규소 화합물의 패터닝이나 제거에 드라이 에칭이 사용된다. 드라이 에칭에는 높은 에칭 선택성이 요구된다. 즉, 패터닝에 사용하는 레지스트나 마스크에 비해 규소 화합물을 선택적으로 에칭 가능한 것이 요구된다.

[0003] 이 요구를 충족하는 여러 가지의 에칭 가스가 제안되어 있으며, 예를 들면 특허문헌 1에는 헥사플루오로부텐으로 이루어지는 에칭 가스가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는 헥사플루오로부텐과 헥사플루오로부틴을 함유하는 에칭 가스가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제6257638호
(특허문헌 0002) 일본 특허공보 제6462699호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1, 2에 개시된 에칭 가스를 사용해서 에칭을 행하면 에칭 선택성이 불충분해지는 경우가 있다.

[0006] 본 발명은 에칭 가스에 의한 에칭의 대상인 에칭 대상물과 에칭 가스에 의한 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재에 에칭 가스를 접촉시켜서 에칭을 행한 경우에 비에칭 대상물에 비해 에칭 대상물을 선택적으로 에칭할 수 있는 에칭 가스 및 그 제조 방법, 및 에칭 방법, 반도체 소자의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명의 일양태는 이하의 [1]~[11]과 같다.
- [0008] [1] 일반식 $C_xH_xF_y$ 로 나타내어지고, 또한 상기 일반식 중의 x 가 1 이상 7 이하, y 가 1 이상 7 이하, $x+y$ 가 8인 플루오로부텐을 함유하는 에칭 가스로서,
- [0009] 불화수소를 불순물로서 함유하고, 불화수소의 농도가 100질량ppm 이하인 에칭 가스.
- [0010] [2] 불화카르보닐을 불순물로서 더 함유하고, 불화카르보닐의 농도가 100질량ppm 이하인 [1]에 기재된 에칭 가스.
- [0011] [3] [1] 또는 [2]에 기재된 에칭 가스를 제조하는 방법으로서,
- [0012] 물 및 산소 가스를 함유하는 상기 플루오로부텐인 조(粗) 플루오로부텐에 탈수 처리를 실시하는 탈수 공정과,
- [0013] 상기 조 플루오로부텐에 탈산소 가스 처리를 실시하는 탈산소 가스 공정을 구비하는 에칭 가스의 제조 방법.
- [0014] [4] 상기 탈수 공정을 행한 후에 상기 탈산소 가스 공정을 행하는 [3]에 기재된 에칭 가스의 제조 방법.
- [0015] [5] 상기 탈수 처리는 상기 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시켜서 상기 흡착제에 물을 흡착시키는 처리인 [3] 또는 [4]에 기재된 에칭 가스의 제조 방법.
- [0016] [6] 상기 탈수 공정 및 상기 탈산소 가스 공정이 실시된 상기 플루오로부텐을 충전 용기에 충전하는 충전 공정을 더 구비하는 [3]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 에칭 가스의 제조 방법.
- [0017] [7] [1] 또는 [2]에 기재된 에칭 가스를 상기 에칭 가스에 의한 에칭의 대상인 에칭 대상물과 상기 에칭 가스에 의한 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재에 접촉시켜서 상기 비에칭 대상물에 비해 상기 에칭 대상물을 선택적으로 에칭하는 에칭 공정을 구비하고, 상기 에칭 대상물이 규소를 함유하는 에칭 방법.
- [0018] [8] 상기 에칭 가스가 충전 용기에 충전되어 있으며, 상기 충전 용기 내의 기상부는 불화수소의 농도가 100질량 ppm 이하이며, 상기 에칭 공정에 있어서는 상기 충전 용기로부터 상기 기상부를 뽑아내어 상기 피에칭 부재에 접촉시켜서 상기 에칭 대상물을 에칭하는 [7]에 기재된 에칭 방법.
- [0019] [9] 상기 에칭 가스가 상기 플루오로부텐으로만 이루어지는 가스 또는 상기 플루오로부텐과 희석 가스를 함유하는 혼합 가스인 [7] 또는 [8]에 기재된 에칭 방법.
- [0020] [10] 상기 희석 가스가 질소 가스, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 및 크세논으로부터 선택되는 적어도 1종인 [9]에 기재된 에칭 방법.
- [0021] [11] [7]~[10] 중 어느 한 항에 기재된 에칭 방법을 사용해서 반도체 소자를 제조하는 반도체 소자의 제조 방법으로서,
- [0022] 상기 피에칭 부재가 상기 에칭 대상물 및 상기 비에칭 대상물을 갖는 반도체 기판이며,
- [0023] 상기 반도체 기판으로부터 상기 에칭 대상물의 적어도 일부를 상기 에칭에 의해 제거하는 처리 공정을 구비하는 반도체 소자의 제조 방법.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 의하면 규소를 함유하는 에칭 대상물을 비에칭 대상물에 비해 선택적으로 에칭할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 의한 에칭 방법의 일 실시형태를 설명하는 에칭 장치의 일례의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 일 실시형태에 대해서 이하에 설명한다. 또한, 본 실시형태는 본 발명의 일례를 나타낸 것이며, 본 발명은 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시형태에는 여러 가지의 변경 또는 개량을 추가하는 것이 가능하며, 그와 같은 변경 또는 개량을 추가한 형태도 본 발명에 포함될 수 있다.
- [0027] 본 실시형태에 의한 에칭 가스는 일반식 $C_xH_xF_y$ 로 나타내어지고, 또한 일반식 중의 x 가 1 이상 7 이하, y 가 1 이

상 7 이하, x+y가 8인 플루오로부텐을 함유하는 에칭 가스로서, 불화수소(HF)를 불순물로서 함유하고, 불화수소의 농도는 100질량ppm 이하이다.

- [0028] 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 상기 본 실시형태에 의한 에칭 가스를 에칭 가스에 의한 에칭의 대상인 에칭 대상물과 에칭 가스에 의한 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재에 접촉시켜서 비에칭 대상물에 비해 에칭 대상물을 선택적으로 에칭하는 에칭 공정을 구비한다. 그리고 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서는 에칭 대상물은 규소(Si)를 함유한다.
- [0029] 에칭 가스를 피에칭 부재에 접촉시키면 규소를 함유하는 에칭 대상물과 에칭 가스 중의 상기 플루오로부텐이 반응하기 때문에 에칭 대상물의 에칭이 진행된다. 이것에 대해서 마스크 등의 비에칭 대상물은 상기 플루오로부텐과 거의 반응하지 않으므로 비에칭 대상물의 에칭은 거의 진행되지 않는다. 따라서, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의하면 비에칭 대상물에 비해 에칭 대상물을 선택적으로 에칭할 수 있다(즉, 높은 에칭 선택성이 얻어진다).
- [0030] 또한, 상기 플루오로부텐은 드라이 에칭 중에 반응해서 폴리머화되고, 이 폴리머의 막에 의해 비에칭 대상물이 피복되어 에칭으로부터 보호된다. 그 때문에 비에칭 대상물의 에칭이 진행되기 더 어려워지므로 상기 플루오로부텐을 함유하는 에칭 가스를 사용해서 에칭을 행하면 에칭 선택성이 더 높아진다.
- [0031] 단, 불화수소는 산화규소, 질화규소 등의 에칭 대상물과, 마스크 등의 비에칭 대상물의 양방에 대해서 반응성이 높다. 그 때문에 불화수소를 함유하는 에칭 가스를 사용해서 피에칭 부재의 에칭을 행하면 에칭 대상물과 비에칭 대상물의 양방이 에칭되어 에칭 선택성이 불충분해질 우려가 있다. 따라서, 에칭 선택성을 높게 하기 위해서는 에칭 가스 중의 불화수소의 농도를 낮게 할 필요가 있다.
- [0032] 즉, 에칭 가스 중의 불화수소의 농도는 100질량ppm 이하로 할 필요가 있으며, 50질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 10질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 불화수소의 농도가 상기 범위 내의 에칭 가스를 사용해서 에칭을 행하면 비에칭 대상물이 에칭되기 어려우므로 에칭 대상물의 비에칭 대상물에 대한 에칭 선택성이 높아진다. 불화수소의 농도의 측정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 적외 분광법에 의해 정량할 수 있다.
- [0033] 또한, 불화카르보닐(COF₂)도 불화수소와 마찬가지로의 작용을 갖고 있으며, 산화규소, 질화규소 등의 에칭 대상물과, 마스크 등의 비에칭 대상물의 양방에 대해서 반응성이 높으므로 에칭 가스 중의 불화카르보닐의 농도는 낮은 것이 바람직하다. 즉, 에칭 가스가 불화카르보닐을 불순물로서 더 함유하는 경우에는 에칭 가스 중의 불화카르보닐의 농도는 100질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 50질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이하인 것이 더 바람직하다. 불화카르보닐의 농도의 측정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 적외 분광법에 의해 정량할 수 있다.
- [0034] 이상과 같이 본 실시형태에 의한 에칭 가스는 불화수소의 농도가 낮으므로 본 실시형태에 의한 에칭 가스를 사용해서 피에칭 부재의 드라이 에칭을 행하면 비에칭 대상물이 에칭되기 어렵고, 비에칭 대상물에 비해 에칭 대상물을 선택적으로 에칭할 수 있어 에칭 선택성이 높아진다.
- [0035] 예를 들면, 비에칭 대상물의 에칭 속도에 대한 에칭 대상물의 에칭 속도의 비인 에칭 선택비가 10 이상이 되기 쉽다. 에칭 선택비는 10 이상인 것이 바람직하고, 30 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0036] 불화카르보닐 및 불화수소는 상기 플루오로부텐 유래의 불순물이다. 상기 플루오로부텐에 불화카르보닐, 불화수소가 불순물로서 함유되기 쉬운 이유를 이하에 설명한다.
- [0037] 상기 플루오로부텐은 소량의 산소 가스(O₂)나 물(H₂O)을 함유하고 있는 경우가 많지만, 플루오로부텐 중의 산소 농도가 1000질량ppm 초과이면 하기 식에 나타내는 바와 같이 플루오로부텐과 산소 가스가 반응해서 불화카르보닐과 불화수소가 생성된다. 그리고 플루오로부텐 중에 물이 존재하면 하기 식의 반응이 촉진된다.
- [0038]
$$C_4H_xF_y + (4-(y-x)/4)O_2 \rightarrow (y-x)/2COF_2 + xHF + (4-(y-x)/2)CO_2$$
- [0039] 이상과 같이 상기 플루오로부텐과 산소 가스가 반응함으로써 불화카르보닐과 불화수소가 생성된다. 따라서, 상기 플루오로부텐을 함유하는 본 실시형태에 의한 에칭 가스를 제조하는 경우에는 불화카르보닐이나 불화수소의 농도를 낮게 하기 위해 상기 플루오로부텐으로부터 물 및 산소 가스를 제거할 필요가 있다.
- [0040] 즉, 본 실시형태에 의한 에칭 가스의 제조 방법은 물 및 산소 가스를 함유하는 상기 플루오로부텐인 조 플루오로부텐에 탈수 처리를 실시하는 탈수 공정과, 조 플루오로부텐에 탈산소 가스 처리를 실시하는 탈산소 가스 공

부텐의 가스를 도입하는 배관 등의 내부에서 플루오로부텐의 가스가 액화되기 어렵다. 그 때문에 플루오로부텐의 가스의 액화에 기인하는 장애의 발생을 억제할 수 있으므로 플라즈마 에칭 처리를 효율적으로 행할 수 있다.

- [0051] [에칭 가스]
- [0052] 에칭 가스는 상기 플루오로부텐을 함유하는 가스이다. 에칭 가스는 상기 플루오로부텐으로만 이루어지는 가스이어도 좋고, 상기 플루오로부텐과 희석 가스를 함유하는 혼합 가스이어도 좋다. 희석 가스는 플루오로부텐이나 피에칭 부재에 대해서 불활성인 것이 바람직하다. 또한, 상기 플루오로부텐과, 희석 가스와, 첨가 가스를 함유하는 혼합 가스이어도 좋다.
- [0053] 희석 가스로서는 불활성 가스가 바람직하고, 구체적으로는 질소 가스(N_2), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 및 크세논(Xe)으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [0054] 첨가 가스로서는, 예를 들면 플루오로카본의 가스, 하이드로플루오로카본의 가스를 사용할 수 있다. 플루오로카본의 구체예로서는 4불화탄소(CF_4), 헥사플루오로메탄(C_2F_6), 옥타플루오로프로판(C_3F_8)을 들 수 있다. 하이드로플루오로카본의 구체예로서는 CF_3H , CF_2H_2 , CFH_3 , C_2F_5H , $C_2F_6H_2$, C_2F_5H , C_3F_7H , $C_3F_6H_2$, $C_3F_5H_3$, $C_3F_4H_4$, $C_3F_3H_5$ 를 들 수 있다. 이들 첨가 가스는 1종류를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다.
- [0055] 희석 가스의 함유량은 에칭 가스의 총량에 대해서 90체적% 이하인 것이 바람직하고, 50체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 첨가 가스의 함유량은 에칭 가스의 총량에 대해서 50체적% 이하인 것이 바람직하고, 30체적% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0056] 상기 플루오로부텐의 함유량은 에칭 속도를 향상시키는 관점으로부터 에칭 가스의 총량에 대해서 5체적% 이상이 바람직하고, 10체적% 이상이 더 바람직하다. 또한, 상기 플루오로부텐의 사용량을 억제하는 관점으로부터 에칭 가스의 총량에 대해서 90체적% 이하가 바람직하고, 80체적% 이하가 더 바람직하다.
- [0057] [에칭 가스의 제조 방법]
- [0058] 본 실시형태에 의한 에칭 가스의 제조 방법은 상술한 바와 같이 물 및 산소 가스를 함유하는 상기 플루오로부텐인 조 플루오로부텐에 탈수 처리를 실시하는 탈수 공정과, 조 플루오로부텐에 탈산소 가스 처리를 실시하는 탈산소 가스 공정을 구비한다.
- [0059] 조 플루오로부텐으로부터 물을 제거하는 탈수 처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시키는 처리를 채용할 수 있다. 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시켜서 흡착제에 물을 흡착시킴으로써 탈수 처리를 행할 수 있다. 또한, 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시킴으로써 물과 함께 불화카르보닐 및 불화수소 중 적어도 일방이 조 플루오로부텐으로부터 제거되는 경우도 있다.
- [0060] 흡착제의 종류는 상기 플루오로부텐으로부터 물을 제거할 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 몰레큘러 시브 3A, 몰레큘러 시브 4A, 몰레큘러 시브 5A, 활성탄, 실리카겔 등을 들 수 있다. 이들 예시한 흡착제 중에서는 물을 선택적으로 흡착할 수 있는 몰레큘러 시브 3A가 보다 바람직하다.
- [0061] 또한, 불화카르보닐을 제거하는 흡착제로서는 상기 각종 몰레큘러 시브를 사용할 수 있다. 또한, 불화수소를 제거하는 흡착제로서는 상기 각종 몰레큘러 시브나, 불화 나트륨 등의 금속 불화물을 사용할 수 있다.
- [0062] 조 플루오로부텐을 흡착제에 접촉시킬 때에는 기체상의 플루오로부텐을 접촉시켜도 좋고, 액체상의 플루오로부텐을 접촉시켜도 좋다. 또한, 조 플루오로부텐과 흡착제의 접촉은 유통식으로 행해도 좋고, 배치식으로 행해도 좋다. 단, 상기 플루오로부텐 중의 수분 농도를 극력 저감시키기 위해서는 액체상의 플루오로부텐을 흡착제에 배치식으로 24시간 이상 접촉시키는 방법을 채용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 탈수 처리에 의해 상기 플루오로부텐 중의 수분 농도를 500질량ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 100질량ppm 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 10질량ppm 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 그렇게 하면 상기 식의 반응에 의한 불화카르보닐 및 불화수소의 생성이 발생하기 어려워진다.
- [0064] 상기 플루오로부텐 중의 수분 농도의 측정 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 칼 피셔법에 의해 정량할 수 있다.
- [0065] 조 플루오로부텐으로부터 산소 가스를 제거하는 탈산소 가스 처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 조 플루오로부텐을 증류해서 산소 가스를 분리하는 처리를 채용할 수 있다. 또한, 조 플루오로부텐을 증류

함으로써 산소 가스와 함께 불화카르보닐 및 불화수소 중 적어도 일방이 조 플루오로부텐으로부터 제거되는 경우도 있다.

- [0066] 증류 방법은 조 플루오로부텐으로부터 산소 가스를 분리할 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 배치식 증류법, 연속 증류법을 채용할 수 있다. 증류에 사용하는 증류탑의 형식은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 시브 트레이, 버블 캡 트레이 등을 사용한 선반단탑이나, 규칙 충전물, 불규칙 충전물을 충전한 충전탑을 사용할 수 있다.
- [0067] 증류 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만 이론 단수는 1단 이상 30단 이하가 바람직하고, 3단 이상 10단 이하가 보다 바람직하다.
- [0068] 증류를 행할 때에 조 플루오로부텐이 주입되는 증류탑의 탑저(가마)의 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10℃ 이상 80℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 20℃ 이상 60℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 증류탑의 탑정상의 온도는 특별히 한정되는 것은 아니지만 -60℃ 이상 0℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, -50℃ 이상 -20℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 탈산소 가스 처리에 의해 상기 플루오로부텐 중의 산소 농도를 1000질량ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 500질량ppm 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 100질량ppm 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 그렇게 하면 상기 식의 반응에 의한 불화카르보닐 및 불화수소의 생성이 발생하기 어려워진다.
- [0071] 상기 플루오로부텐 중의 산소 농도의 측정 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들면 가스 크로마토그래피에 의해 정량할 수 있다.
- [0072] 또한, 본 실시형태에 의한 에칭 가스의 제조 방법은 탈수 공정 및 탈산소 가스 공정이 실시되어 산소 가스 및 물의 함유량이 저감된 상기 플루오로부텐을 충전 용기에 충전하는 충전 공정을 더 구비하고 있어도 좋다.
- [0073] 에칭 가스가 상기 플루오로부텐과 회석 가스를 함유하는 혼합 가스인 경우에는 상기 플루오로부텐과 회석 가스를 혼합해서 혼합 가스로 한 후에 그 혼합 가스를 충전 용기에 충전해도 좋고, 상기 플루오로부텐과 회석 가스를 각각 별도로 충전 용기에 충전하고, 충전 용기 내에서 혼합 가스로 해도 좋다.
- [0074] 상기 플루오로부텐을 충전 용기 내에 충전하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 기상 충전법, 액상 충전법을 채용할 수 있다. 또한, 플루오로부텐을 충전할 때에는 충전 용기 내의 산소 가스를 가열 진공 인출법 등에 의해 미리 제거해 두어도 좋다.
- [0075] 충전 용기의 재질은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 망간강, 스테인리스강, 하스텔로이(등록 상표), 인코넬(등록 상표)을 들 수 있다.
- [0076] [에칭 방법]
- [0077] 본 실시형태의 에칭은 플라즈마를 사용하는 플라즈마 에칭, 플라즈마를 사용하지 않는 플라즈마리스 에칭 중 어느 하나에 의해서도 달성할 수 있다. 플라즈마 에칭으로서, 예를 들면 반응성 이온 에칭(RIE: Reactive Ion Etching), 유도 결합형 플라즈마(ICP: Inductively Coupled Plasma) 에칭, 용량 결합형 플라즈마(CCP: Capacitively Coupled Plasma) 에칭, 전자 사이클로트론 공명(ECR: Electron Cyclotron Resonance) 플라즈마 에칭, 마이크로파 플라즈마 에칭을 들 수 있다.
- [0078] 또한, 플라즈마 에칭에 있어서는 플라즈마는 피에칭 부재가 설치된 챔버 내에서 발생시켜도 좋고, 플라즈마 발생실과 피에칭 부재를 설치하는 챔버를 나누어도 좋다(즉, 원격 플라즈마를 사용해도 좋다). 원격 플라즈마를 사용한 에칭에 의해 규소를 함유하는 에칭 대상물을 보다 높은 선택성으로 에칭할 수 있는 경우가 있다.
- [0079] 또한, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서는 충전 용기에 충전된 에칭 가스를 사용해서 에칭을 행해도 좋다. 즉, 에칭 가스가 충전 용기에 충전되어 있으며, 충전 용기 내의 기상부는 불화수소의 농도가 100질량ppm 이하이며, 에칭 공정에 있어서는 충전 용기로부터 기상부를 뽑아내어 피에칭 부재에 접촉시켜서 에칭 대상물을 에칭해도 좋다.
- [0080] [에칭 공정의 압력 조건]
- [0081] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서는 에칭 공정의 압력 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10Pa 이하로 하는 것이 바람직하고, 5Pa 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 압력 조건이 상기 범위 내이면 플라즈마를 안정되게 발생시키기 쉽다. 한편, 에칭 공정의 압력 조건은 0.05Pa 이상인 것이 바람직하다. 압력 조건이 상기

범위 내이면 전리 이온이 많이 발생하여 충분한 플라즈마 밀도가 얻어지기 쉽다.

- [0082] 에칭 가스의 유량은 챔버의 크기나 챔버 내를 감압하는 배기 설비의 능력에 따라 챔버 내의 압력이 일정하게 유지되도록 적당히 설정하면 좋다.
- [0083] [에칭 공정의 온도 조건]
- [0084] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서의 에칭 공정의 온도 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 높은 에칭 선택성을 얻기 위해서는 200℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 마스크 등의 비에칭 대상물이 에칭되는 것을 보다 억제하기 위해서는 150℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 이방성 에칭을 행하기 위해서는 100℃ 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 여기에서 온도 조건의 온도란 피에칭 부재의 온도이지만, 에칭 장치의 챔버 내에 설치된 피에칭 부재를 지지하는 스테이지의 온도를 사용할 수도 있다.
- [0085] 상기 플루오로부텐은 200℃ 이하의 온도에서는 마스크 등의 비에칭 대상물과 거의 반응하지 않는다. 그 때문에 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의해 피에칭 부재를 에칭하면 비에칭 대상물을 거의 에칭하는 일 없이 에칭 대상물을 선택적으로 에칭할 수 있다. 따라서, 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 패터닝된 비에칭 대상물을 레지스트 또는 마스크로서 이용하고, 규소를 함유하는 에칭 대상물을 소정의 형상으로 가공하는 방법 등에 이용 가능하다.
- [0086] 또한, 에칭 대상물 및 비에칭 대상물의 온도가 200℃ 이하이면 에칭 선택성이 높아지기 쉽다. 예를 들면, 비에칭 대상물의 에칭 속도에 대한 규소를 함유하는 에칭 대상물의 에칭 속도의 비인 에칭 선택비가 10 이상이 되기 쉽다.
- [0087] 에칭을 행할 때에 발생시키는 플라즈마와 피에칭 부재 사이의 전위차를 구성하는 바이어스 파위에 대해서는 소망하는 에칭 형상에 의해 0~1000W로부터 선택하면 좋고, 선택적으로 에칭을 행하는 경우에는 0~100W 정도가 바람직하다. 이 전위차에 의해 이방성 에칭을 행할 수 있다.
- [0088] [피에칭 부재]
- [0089] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의해 에칭하는 피에칭 부재는 에칭 대상물과 비에칭 대상물을 갖지만, 에칭 대상으로 형성되어 있는 부분과 비에칭 대상으로 형성되어 있는 부분을 갖는 부재이어도 좋고, 에칭 대상물과 비에칭 대상물의 혼합물로 형성되어 있는 부재이어도 좋다. 또한, 피에칭 부재는 에칭 대상물, 비에칭 대상물 이외의 것을 갖고 있어도 좋다.
- [0090] 또한, 피에칭 부재의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 판상, 박상, 막상, 분말상, 피상이어도 좋다. 피에칭 부재의 예로서는 상술한 반도체 기판을 들 수 있다.
- [0091] [에칭 대상물]
- [0092] 에칭 대상물은 규소를 함유하는 재료만으로 형성되어 있는 것이어도 좋고, 규소를 함유하는 재료만으로 형성되어 있는 부분과 다른 재료로 형성되어 있는 부분을 갖는 것이어도 좋고, 규소를 함유하는 재료와 다른 재료의 혼합물로 형성되어 있는 것이어도 좋다. 규소를 함유하는 재료로서는, 예를 들면 산화규소, 질화규소, 폴리실리콘, 실리콘게르마늄(SiGe)을 들 수 있다.
- [0093] 산화규소의 예로서는 이산화규소(SiO₂)를 들 수 있다. 또한, 질화규소란 규소 및 질소를 임의의 비율로 갖는 혼합물을 가리키고, 예로서는 Si₃N₄를 들 수 있다. 질화규소의 순도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이다.
- [0094] 또한, 에칭 대상물의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 판상, 박상, 막상, 분말상, 피상이어도 좋다.
- [0095] [비에칭 대상물]
- [0096] 비에칭 대상물은 상기 플루오로부텐과 실질적으로 반응하지 않거나, 또는 상기 플루오로부텐과의 반응이 매우 느리기 때문에 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의해 에칭을 행해도 에칭이 거의 진행되지 않는 것이다. 비에칭 대상물은 상기와 같은 성질을 가지면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 포토레지스트, 어모퍼스 카본(C), 질화티탄(TiN)이나, 구리(Cu), 니켈(Ni), 코발트(Co) 등의 금속이나, 이들 금속의 산화물, 질화물을 들 수 있다. 이들 중에서도 취급성 및 입수 용이성의 관점으로부터 포토레지스트, 어모퍼스 카본이 보다 바람직하다.
- [0097] 포토레지스트는 용해성을 비롯한 물성이 광이나 전자선 등에 의해 변화되는 감광성의 조성물인 것을 의미한다.

예를 들면, g선용, h선용, i선용, KrF용, ArF용, F2용, EUV용 등의 포토레지스트를 들 수 있다. 포토레지스트의 조성은 반도체 제조 공정에서 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 쇠상 올레핀, 환형상 올레핀, 스티렌, 비닐페놀, 아크릴산, 메타크릴레이트, 에폭시, 멜라민, 및 글리콜로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머로부터 합성되는 폴리머를 함유하는 조성물을 들 수 있다.

[0098] 또한, 비에칭 대상물은 에칭 가스에 의한 에칭 대상물의 에칭을 억제하기 위한 레지스트 또는 마스크로서 사용할 수 있다. 따라서, 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 패터닝된 비에칭 대상물을 레지스트 또는 마스크로서 이용하고, 에칭 대상물을 소정의 형상으로 가공하는(예를 들면, 피에칭 부재가 갖는 막상의 에칭 대상물을 소정의 막 두께로 가공하는) 등의 방법에 이용할 수 있으므로, 반도체 소자의 제조에 대해서 적합하게 사용 가능하다. 또한, 비에칭 대상물이 거의 에칭되지 않으므로 반도체 소자 중 본래 에칭되어야 하지 않는 부분이 에칭되는 것을 억제할 수 있어, 에칭에 의해 반도체 소자의 특성이 상실되는 것을 방지할 수 있다.

[0099] 또한, 패터닝 후에 남은 비에칭 대상물은 반도체 소자 제조 공정에서 일반적으로 사용되는 제거 방법에 의해 제거 가능하다. 예를 들면, 산소 플라즈마나 오존 등의 산화성 가스에 의한 애싱이나, APM(암모니아수와 과산화수소수의 혼합액), SPM(황산과 과산화수소수의 혼합액)이나 유기 용제 등의 약액을 사용하는 용해 제거를 들 수 있다.

[0100] 이어서, 도 1을 참조하면서 본 실시형태에 의한 에칭 방법을 실시 가능한 에칭 장치의 구성의 일례와, 상기 에칭 장치를 사용한 에칭 방법의 일례를 설명한다. 도 1의 에칭 장치는 플라즈마를 사용해서 에칭을 행하는 플라즈마 에칭 장치이다. 우선, 도 1의 에칭 장치에 대해서 설명한다.

[0101] 도 1의 에칭 장치는 내부에서 에칭이 행해지는 챔버(10)와, 챔버(10)의 내부에 플라즈마를 생성하는 플라즈마 발생 장치(도시하지 않음)와, 에칭하는 피에칭 부재(12)를 챔버(10)의 내부에 지지하는 스테이지(11)와, 피에칭 부재(12)의 온도를 측정하는 온도계(14)와, 챔버(10)의 내부의 가스를 배출하기 위한 배기용 배관(13)과, 배기용 배관(13)에 설치되어 챔버(10)의 내부를 감압하는 진공 펌프(15)와, 챔버(10)의 내부의 압력을 측정하는 압력계(16)를 구비하고 있다. 스테이지(11)를 고주파 전원선에 접속하면 피에칭 부재(12)에 고주파를 인가하는 기능을 스테이지(11)에 부여할 수 있다.

[0102] 플라즈마 발생 장치의 플라즈마 생성 기구의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니라 평행판에 고주파 전압을 가하는 것이어도 좋고, 코일에 고주파 전류를 흘리는 것이어도 좋다. 플라즈마 중에서 피에칭 부재(12)에 고주파 전압을 가하면 피에칭 부재(12)에 부의 전압이 가해지고, 플러스 이온이 피에칭 부재(12)에 고속 또한 수직으로 입사하므로 이방성 에칭이 가능해진다.

[0103] 또한, 도 1의 에칭 장치는 챔버(10)의 내부에 에칭 가스를 공급하는 에칭 가스 공급부를 구비하고 있다. 이 에칭 가스 공급부는 플루오로부텐의 가스를 공급하는 플루오로부텐 가스 공급부(1)와, 희석 가스를 공급하는 희석 가스 공급부(2)와, 플루오로부텐 가스 공급부(1)와 챔버(10)를 접속하는 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)과, 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)의 중간부에 희석 가스 공급부(2)를 접속하는 희석 가스 공급용 배관(6)을 갖고 있다.

[0104] 또한, 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)에는 플루오로부텐 가스의 압력을 제어하는 플루오로부텐 가스 압력 제어 장치(7)와, 플루오로부텐 가스의 유량을 제어하는 플루오로부텐 가스 유량 제어 장치(3)가 설치되어 있다. 또한, 희석 가스 공급용 배관(6)에는 희석 가스의 압력을 제어하는 희석 가스 압력 제어 장치(8)와, 희석 가스의 유량을 제어하는 희석 가스 유량 제어 장치(4)가 설치되어 있다. 또한, 희석 가스 공급부(2), 희석 가스 유량 제어 장치(4), 희석 가스 공급용 배관(6), 희석 가스 압력 제어 장치(8)와 마찬가지로 첨가 가스를 공급하는 설비를 병설해도 좋다(도시하지 않음).

[0105] 그리고 에칭 가스로서 플루오로부텐 가스를 챔버(10)에 공급하는 경우에는 챔버(10)의 내부를 진공 펌프(15)로 감압한 후 플루오로부텐 가스 공급부(1)로부터 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)으로 플루오로부텐 가스를 송출함으로써 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)을 통해 플루오로부텐 가스가 챔버(10)에 공급되도록 되어 있다.

[0106] 또한, 에칭 가스로서 플루오로부텐 가스와 불활성 가스 등의 희석 가스의 혼합 가스를 공급하는 경우에는 챔버(10)의 내부를 진공 펌프(15)로 감압한 후 플루오로부텐 가스 공급부(1)로부터 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)으로 플루오로부텐 가스를 송출함과 아울러, 희석 가스 공급부(2)로부터 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)으로 희석 가스 공급용 배관(6)을 통해 희석 가스를 송출한다. 이것에 의해 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)의 중간부에 있어서 플루오로부텐 가스와 희석 가스가 혼합되어 혼합 가스가 되고, 이 혼합 가스가 플루오로

부텐 가스 공급용 배관(5)을 통해 챔버(10)에 공급되도록 되어 있다. 단, 플루오로부텐 gas와 희석 gas를 각각 별도로 챔버(10)에 공급하고, 챔버(10) 내에서 혼합 gas로 해도 좋다.

- [0107] 또한, 플루오로부텐 가스 공급부(1) 및 희석 가스 공급부(2)의 구성은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 볼베나 실린더 등이어도 좋다. 또한, 플루오로부텐 가스 유량 제어 장치(3) 및 희석 가스 유량 제어 장치(4)로서는, 예를 들면 매스 플로우 컨트롤러나 플로우 미터 등을 이용할 수 있다.
- [0108] 에칭 gas를 챔버(10)로 공급할 때에는 에칭 gas의 공급 압력(즉, 도 1에 있어서의 플루오로부텐 가스 압력 제어 장치(7)의 값)을 소정값으로 유지하면서 공급하는 것이 바람직하다. 즉, 에칭 gas의 공급 압력은 1Pa 이상 0.2MPa 이하로 하는 것이 바람직하고, 10Pa 이상 0.1MPa 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 50Pa 이상 50kPa 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 에칭 gas의 공급 압력이 상기 범위 내이면 챔버(10)로의 에칭 gas의 공급이 원활하게 행해짐과 아울러, 도 1의 에칭 장치가 갖는 부품(예를 들면, 상기 각종 장치나 상기 배관)에 대한 부하가 작다.
- [0109] 또한, 챔버(10) 내에 공급된 에칭 gas의 압력은 피에칭 부재(12)의 표면을 균일하게 에칭한다는 관점으로 부터 1Pa 이상 80kPa 이하인 것이 바람직하고, 10Pa 이상 50kPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 100Pa 이상 20kPa 이하가 더 바람직하다. 챔버(10) 내의 에칭 gas의 압력이 상기 범위 내이면 충분한 에칭 속도가 얻어짐과 아울러, 에칭 선택비가 높아지기 쉽다.
- [0110] 에칭 gas를 공급하기 이전의 챔버(10) 내의 압력은 에칭 gas의 공급 압력 이하, 또는 에칭 gas의 공급 압력보다도 저압이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 10^{-5} Pa 이상 10kPa 미만인 것이 바람직하고, 1Pa 이상 2kPa 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 에칭 gas의 공급 압력과, 에칭 gas를 공급하기 이전의 챔버(10) 내의 압력의 차압은 0.5MPa 이하인 것이 바람직하고, 0.3MPa 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1MPa 이하인 것이 더 바람직하다. 차압이 상기 범위 내이면 챔버(10)로의 에칭 gas의 공급이 원활하게 행해지기 쉽다.
- [0112] 에칭 gas를 챔버(10)로 공급할 때에는 에칭 gas의 온도를 소정값으로 유지하면서 공급하는 것이 바람직하다. 즉, 에칭 gas의 공급 온도는 0℃ 이상 150℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0113] 에칭의 처리 시간(이하, 「에칭 시간」이라고 기재하는 경우도 있다)은 피에칭 부재(12)가 갖는 에칭 대상물을 어느 정도 에칭하고 싶은지에 따라 임의로 설정할 수 있지만, 반도체 소자 제조 프로세스의 생산 효율을 고려하면 60분 이내인 것이 바람직하고, 40분 이내인 것이 보다 바람직하고, 20분 이내인 것이 더 바람직하다. 또한, 에칭의 처리 시간이란 챔버(10)의 내부에 있어서 에칭 gas를 피에칭 부재(12)에 접촉시키고 있는 시간을 가리킨다.
- [0114] 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 도 1의 에칭 장치와 같은 반도체 소자 제조 공정에 사용되는 일반적인 플라즈마 에칭 장치를 사용해서 행할 수 있고, 사용 가능한 에칭 장치의 구성은 특별히 한정되지 않는다.
- [0115] 예를 들면, 플루오로부텐 가스 공급용 배관(5)과 피에칭 부재(12)의 위치 관계는 에칭 gas를 피에칭 부재(12)에 접촉시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 챔버(10)의 온도 조절 기구의 구성에 대해서도 피에칭 부재(12)의 온도를 임의의 온도로 조절할 수 있으면 좋으므로, 스테이지(11) 상에 피에칭 부재(12)의 온도 조절 기구를 직접 구비하는 구성이어도 좋고, 외장형의 온도 조절기로 챔버(10)의 외측으로부터 챔버(10)에 가온 또는 냉각을 행해도 좋다.
- [0116] 또한, 도 1의 에칭 장치의 재질은 사용하는 플루오로부텐에 대한 내부식성을 갖고, 또한 소정의 압력으로 감압할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 에칭 gas에 접촉하는 부분에는 니켈, 니켈기 합금, 알루미늄, 스테인리스강, 백금, 구리, 코발트 등의 금속이나, 알루미늄(Al_2O_3) 등의 세라믹이나, 불소 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0117] 니켈기 합금의 구체예로서는 인코넬(등록 상표), 하스텔로이(등록 상표), 모넬(등록 상표) 등을 들 수 있다. 또한, 불소 수지로서는, 예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 4불화에틸렌·퍼플루오로알콕시에틸렌 공중합체(PFA), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테플론(등록 상표), 바이톤(등록 상표), 칼레즈(등록 상표) 등을 들 수 있다.
- [0118] (실시예)
- [0119] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 불순물인 불화카르보닐 및 불화수소를

여러 가지의 농도로 함유하는 플루오로부텐을 조제했다. 플루오로부텐의 조제예를 이하에 설명한다.

- [0120] (조제예 1)
- [0121] 용량 10L의 망간강제 용기에 충전된 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 준비했다.
- [0122] 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 산소 농도를 측정된 결과, 1103질량ppm이었다. 또한, 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 액상부를 뽑아내어 수분 농도를 측정된 결과, 384질량ppm이었다.
- [0123] 또한, 산소 농도는 SHIMADZU CORPORATION제의 가스 크로마토그래피 GC-2014를 사용해서 측정했다. 또한, 수분 농도는 Nittoseiko Analytech Co., Ltd.의 칼 피셔 수분 측정 장치 CA-310을 사용해서 측정했다.
- [0124] 이어서, 상기 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐에 대해서 하기와 같이 해서 탈수 처리를 실시했다. 스테인리스강 SUS316제의 용량 1L의 실린더에 UNION SHOWA K.K.제의 몰레클러 시브 3A를 100mL 충전해서 밀폐했다. 이 실린더를 가열하면서 내부를 감압한 후에 -78℃로 냉각했다. 냉각한 실린더에 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 500g을 옮기고, 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 몰레클러 시브 3A에 접촉시켜서 탈수 처리를 행했다.
- [0125] 이 실린더의 온도를 실온으로 되돌린 후에 20℃로 관리된 룬에 24시간 정치했다. 그리고 정치한 후의 실린더로부터 액상부를 뽑아내어 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 수분 농도를 측정된 결과, 2질량ppm이었다. 수분 농도의 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0126] 계속해서, 상기와 같이 해서 탈수 처리를 실시한 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐에 대해서 SUS제 증류탑, 용량 5L의 가마, 응축기, 유분의 리시버 등을 구비하는 정제 장치를 사용하여 하기와 같이 해서 탈산소 가스 처리를 실시했다. 상기와 같이 해서 탈수 처리를 실시한 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 500g을 가마에 주입하고, 가마를 30℃로 가온해서 증류를 행했다. 사용한 SUS제 증류탑은 Sulzer Ltd제의 래버러토리 패키징이 충전되어 있고, 이론 단수는 10단으로 되어 있다. 또한, 응축기의 온도를 -40℃로 설정했다.
- [0127] 증류탑의 탑 정상부가 -40℃가 된 시점에서 리시버에 유분 50g을 뽑아냈다. 그리고 증류를 정지하고, 가마에 잔존한 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 산소 농도를 측정된 결과, 4질량ppm이었다. 산소 농도의 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0128] 이어서, 용량 1L의 SUS316제 실린더(이하, 「실린더 A」라고 기재한다)를 준비했다. 이 실린더 A에는 탈산소 가스 처리가 종료된 후의 정제 장치의 가마에 잔존한 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 기상 충전으로 400g 충전했다(충전 공정). 그리고 이 실린더 A를 20℃로 관리된 룬에 30일간 정치했다. 30일간 정치 후의 실린더 A 내의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 샘플 1-1로 한다.
- [0129] 실린더 A로부터 샘플 1-1의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 불화수소의 농도를 측정된 결과, 불화수소의 농도는 10질량ppm 미만이었다. 또한, 불화수소의 농도는 Thermo Fisher Scientific Inc.제의 적외 분광 광도계 Nicolet iS10을 사용해서 측정했다.
- [0130] 이어서, 용량 500mL의 SUS316제 실린더를 3개 준비하고(이하, 「실린더 B」, 「실린더 C」, 「실린더 D」라고 기재한다), 이들 실린더 B, C, D에 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐 100g을 각각 옮겼다(충전 공정). 그리고 20℃로 관리된 룬에 실린더 B는 10일간, 실린더 C는 20일간, 실린더 D는 30일간 각각 정치했다.
- [0131] 정치 후의 실린더 B 내의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 샘플 1-2, 정치 후의 실린더 C 내의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 샘플 1-3, 정치 후의 실린더 D의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 샘플 1-4로 한다.
- [0132] 실린더 B로부터 샘플 1-2의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 불화수소의 농도를 측정된 결과, 불화수소의 농도는 210질량ppm이었다.
- [0133] 마찬가지로 실린더 C로부터 샘플 1-3의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 불화수소와 불화카르보닐의 농도를 측정된 결과, 불화수소의 농도는 392질량ppm이며, 불화카르보닐의 농도는 408질량ppm이었다. 또한, 불화카르보닐의 농도는 Thermo Fisher Scientific Inc.제의 적외 분광 광도계 Nicolet iS10을 사용해서 측정했다.

- [0134] 마찬가지로 실린더 D로부터 샘플 1-4의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 불화수소의 농도를 측정 한 결과, 불화수소의 농도는 588질량ppm이었다.
- [0135] (조제예 2)
- [0136] 용량 10L의 망간강제 용기에 충전된 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐을 준비했다. 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐의 기상부를 뽑아내어 산소 농도를 측정 한 결과, 1322질량ppm이었다. 또한, 망간강제 용기로부터 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐의 액상부를 뽑아내어 수분 농도를 측정 한 결과, 399질량ppm이었다. 수분 농도와 산소 농도의 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0137] 플루오로부텐으로서 상기 1,1,1,4,4-펜타플루오로-2-부텐을 사용한 점 이외에는 조제예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여 샘플 2-1~2-4를 조제했다. 그리고 각각의 샘플의 불화수소와, 샘플 2-3의 불화카르보닐의 농도를 측정했다. 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0138] 샘플 2-1의 불화수소의 농도는 10질량ppm 미만이었다.
- [0139] 샘플 2-2의 불화수소의 농도는 189질량ppm이었다.
- [0140] 샘플 2-3의 불화수소의 농도는 332질량ppm이며, 불화카르보닐의 농도는 102질량ppm이었다.
- [0141] 샘플 2-4의 불화수소의 농도는 513질량ppm이었다.
- [0142] (조제예 3)
- [0143] 용량 10L의 망간강제 용기에 충전된 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐을 준비했다. 망간강제 용기로부터 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐의 기상부를 뽑아내어 산소 농도를 측정 한 결과, 1313질량ppm이었다. 또한, 망간강제 용기로부터 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐의 액상부를 뽑아내어 수분 농도를 측정 한 결과, 411질량ppm이었다. 수분 농도와 산소 농도의 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0144] 플루오로부텐으로서 상기 2,3,3,4,4,4-헥사플루오로-1-부텐을 사용한 점 이외에는 조제예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여 샘플 3-1~3-4를 조제했다. 그리고 각각의 샘플의 불화수소와, 샘플 3-3의 불화카르보닐의 농도를 측정했다. 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0145] 샘플 3-1의 불화수소의 농도는 10질량ppm 미만이었다.
- [0146] 샘플 3-2의 불화수소의 농도는 211질량ppm이었다.
- [0147] 샘플 3-3의 불화수소의 농도는 408질량ppm이며, 불화카르보닐의 농도는 411질량ppm이었다.
- [0148] 샘플 3-4의 불화수소의 농도는 588질량ppm이었다.
- [0149] (조제예 4)
- [0150] 용량 10L의 망간강제 용기에 충전된 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐을 준비했다. 망간강제 용기로부터 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐의 기상부를 뽑아내어 산소 농도를 측정 한 결과, 1103질량ppm이었다. 또한, 망간강제 용기로부터 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐의 액상부를 뽑아내어 수분 농도를 측정 한 결과, 393질량ppm이었다. 수분 농도와 산소 농도의 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0151] 플루오로부텐으로서 상기 3,3,4,4,4-펜타플루오로-1-부텐을 사용한 점 이외에는 조제예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여 샘플 4-1~4-4를 조제했다. 그리고 각각의 샘플의 불화수소와, 샘플 4-3의 불화카르보닐의 농도를 측정했다. 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지로이다.
- [0152] 샘플 4-1의 불화수소의 농도는 10질량ppm 미만이었다.
- [0153] 샘플 4-2의 불화수소의 농도는 223질량ppm이었다.
- [0154] 샘플 4-3의 불화수소의 농도는 418질량ppm이며, 불화카르보닐의 농도는 36질량ppm이었다.
- [0155] 샘플 4-4의 불화수소의 농도는 574질량ppm이었다.
- [0156] 또한, 각 샘플의 불화카르보닐과 불화수소의 농도를 표 1에 나타낸다.

표 1

샘플	플루오로부텐의 종류	COF ₂ 의 농도 (질량 ppm)	HF의 농도 (질량 ppm)
1-1	1, 1, 1, 4, 4, 4-헥사플루오로-2-부텐	10 미만	-
1-2	1, 1, 1, 4, 4, 4-헥사플루오로-2-부텐	211	-
1-3	1, 1, 1, 4, 4, 4-헥사플루오로-2-부텐	408	392
1-4	1, 1, 1, 4, 4, 4-헥사플루오로-2-부텐	589	-
2-1	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-펜타플루오로-2-부텐	10 미만	-
2-2	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-펜타플루오로-2-부텐	268	-
2-3	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-펜타플루오로-2-부텐	478	155
2-4	1, 1, 1, 2, 4, 4, 4-펜타플루오로-2-부텐	653	-
3-1	2, 3, 3, 4, 4, 4-헥사플루오로-1-부텐	10 미만	-
3-2	2, 3, 3, 4, 4, 4-헥사플루오로-1-부텐	235	-
3-3	2, 3, 3, 4, 4, 4-헥사플루오로-1-부텐	411	408
3-4	2, 3, 3, 4, 4, 4-헥사플루오로-1-부텐	603	-
4-1	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-펜타플루오로-1-부텐	10 미만	-
4-2	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-펜타플루오로-1-부텐	268	-
4-3	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-펜타플루오로-1-부텐	437	36
4-4	1, 1, 3, 3, 4, 4, 4-펜타플루오로-1-부텐	622	-

*) 「-」는 측정 데이터가 없는 것을 나타낸다.

[0157]

[0158]

(실시예 1)

[0159]

반도체 웨이퍼의 표면 상에 두께 1000nm의 실리콘 산화막과, 두께 1000nm의 실리콘 질화막과, 두께 1000nm의 포토레지스트막을 적층하지 않고, 각각 표면에 노출되도록 형성하고, 이것을 시험체로 했다. 그리고 샘플 1-1의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 사용해서 시험체의 에칭을 행했다.

[0160]

에칭 장치로서는 Samco Inc.제의 ICP 에칭 장치 RIE-230iP를 사용했다. 구체적으로는 샘플 1-1의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 유량 10mL/min으로, 아르곤을 유량 40mL/min으로 각각 독립적으로 챔버 내에 도입하고, 챔버 내에서 혼합해서 에칭 가스를 조제하고, 고주파 전압을 500W로 인가하여 챔버 내에서 에칭 가스를 플라즈마화했다. 그리고 압력 3Pa, 온도 20℃, 바이어스 파워 100W의 에칭 조건에서 챔버 내의 시험체의 에칭을 행했다. 또한, 여기에서 사용한 아르곤의 불화카르보닐 및 불화수소의 농도를 측정된 결과, 모두 불검출이었다.

[0161]

에칭이 종료되면 챔버 내로부터 시험체를 인출해서 실리콘 산화막, 실리콘 질화막, 및 포토레지스트막의 두께를 측정하고, 에칭 전의 각 막으로부터의 두께의 감소량을 산출했다. 이 감소량을 에칭 시간으로 나눔으로써 각 막의 에칭 속도를 산출했다. 그 결과, 포토레지스트막의 에칭 속도가 1nm/min 미만, 실리콘 산화막의 에칭 속도가 43nm/min, 실리콘 질화막의 에칭 속도가 51nm/min이었다. 이 결과로부터 에칭 대상물인 실리콘 산화막과

실리콘 질화막이 비에칭 대상물인 포토레지스트막에 비해 선택적으로 에칭되는 것이 확인되었다.

[0162] (실시예 2)

[0163] 샘플 1-1 대신에 샘플 1-2의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로 해서 시험체의 에칭을 행하여 각각의 막의 에칭 속도를 산출했다.

[0164] 그 결과, 포토레지스트막의 에칭 속도가 2nm/min, 실리콘 산화막의 에칭 속도가 47nm/min, 실리콘 질화막의 에칭 속도가 53nm/min이었다. 이 결과로부터 에칭 대상물인 실리콘 산화막과 실리콘 질화막이 비에칭 대상물인 포토레지스트막에 비해 선택적으로 에칭되는 것이 확인되었다.

[0165] (실시예 3)

[0166] 샘플 1-1 대신에 샘플 1-3의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로 해서 시험체의 에칭을 행하여 각각의 막의 에칭 속도를 산출했다.

[0167] 그 결과, 포토레지스트막의 에칭 속도가 5nm/min, 실리콘 산화막의 에칭 속도가 55nm/min, 실리콘 질화막의 에칭 속도가 59nm/min이었다. 이 결과로부터 에칭 대상물인 실리콘 산화막과 실리콘 질화막이 비에칭 대상물인 포토레지스트막에 비해 선택적으로 에칭되는 것이 확인되었다.

[0168] (비교예 1)

[0169] 샘플 1-1 대신에 샘플 1-4의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로 해서 시험체의 에칭을 행하여 각각의 막의 에칭 속도를 산출했다.

[0170] 그 결과, 포토레지스트막의 에칭 속도가 18nm/min, 실리콘 산화막의 에칭 속도가 61nm/min, 실리콘 질화막의 에칭 속도가 64nm/min이었다. 이 결과로부터 에칭 대상물인 실리콘 산화막과 실리콘 질화막의 비에칭 대상물인 포토레지스트막에 대한 에칭 선택성이 저하되는 것이 확인되었다.

[0171] (실시예 4)

[0172] 직경 0.5인치, 길이 10cm의 SUS제 튜브에 UNION SHOWA K.K.제의 몰레큘러 시브 5A를 10mL 충전했다. 10일간 정지 후의 샘플 1-2의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐이 들어간 실린더 B를 몰레큘러 시브 5A를 충전한 상기 SUS제 튜브에 접속하고, 실린더 B로부터 상기 SUS제 튜브로 샘플 1-2의 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 100mL/min의 유량으로 유통했다. 그리고 상기 SUS제 튜브의 내부를 지나 출구로부터 나온 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐의 불화수소와 불화카르보닐의 농도를 측정했다. 측정 방법은 상술한 바와 마찬가지이다. 그 결과, 불화수소의 농도, 불화카르보닐의 농도 모두 10질량ppm 미만이었다.

[0173] 이어서, 상기 SUS제 튜브의 출구를 에칭 장치의 반응 챔버에 접속하고, 상기 SUS제 튜브의 내부를 지나 출구로부터 나온 1,1,1,4,4,4-헥사플루오로-2-부텐을 반응 챔버에 도입하면서 실시예 1과 마찬가지로의 에칭을 실시했다.

[0174] 그 결과, 포토레지스트막의 에칭 속도가 1nm/min 미만, 실리콘 산화막의 에칭 속도가 44nm/min, 실리콘 질화막의 에칭 속도가 53nm/min이었다. 이 결과로부터 에칭 대상물인 실리콘 산화막과 실리콘 질화막이 비에칭 대상물인 포토레지스트막에 비해 선택적으로 에칭되는 것이 확인되었다.

[0175] (실시예 5~13 및 비교예 2~4)

[0176] 샘플 1-1 대신에 표 2에 기재된 샘플을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로 해서 시험체의 에칭을 행하여 각각의 막의 에칭 속도를 산출했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

샘플	예칭 가스					예칭 속도 (nm/min)		
	유량 (mL/min)	희석 가스 (mL/min)	HF의 농도 (질량 ppm)	COF ₂ 의 농도 (질량 ppm)	비예칭 대상물 포토레지스트막	실리콘 산화막	실리콘 질화막	
실시에 1	10	Ar	40	2 미만	1 미만	43 <43 초과>	51 <51 초과>	
실시에 2	10	Ar	40	42	2	47 <24>	53 <27>	
실시에 3	10	Ar	40	78	5	55 <11>	59 <12>	
비교예 1	10	Ar	40	118	18	61 <3>	64 <4>	
실시에 4	100	없음	없음	10 미만	1 미만	44 <44 초과>	53 <53 초과>	
실시에 5	10	Ar	40	2 미만	1 미만	38 <38 초과>	51 <51 초과>	
실시에 6	10	Ar	40	38	1	41 <41>	54 <54>	
실시에 7	10	Ar	40	66	3	42 <14>	58 <19>	
비교예 2	10	Ar	40	103	11	44 <4>	61 <6>	
실시에 8	10	Ar	40	2 미만	1 미만	41 <41 초과>	48 <48 초과>	
실시에 9	10	Ar	40	42	1	43 <43>	54 <54>	
실시에 10	10	Ar	40	82	4	45 <11>	57 <14>	
비교예 3	10	Ar	40	118	12	49 <4>	58 <5>	
실시에 11	10	Ar	40	2 미만	1 미만	38 <38 초과>	44 <44 초과>	
실시에 12	10	Ar	40	45	2	41 <21>	48 <24>	
실시에 13	10	Ar	40	84	4	45 <11>	51 <13>	
비교예 4	10	Ar	40	115	10	49 <5>	56 <6>	

*) 「-」는 측정 데이터가 없는 것을 나타낸다.
 *) <> 내의 수치는 예칭 선택비 (예칭 대상물의 예칭 속도)/(비예칭 대상물의 예칭 속도)를 나타낸다.

[0177]

[0178]

상기 실시예의 결과로부터 예칭 가스 중의 불화수소의 농도가 낮으면 비예칭 대상물에 비해 예칭 대상물이 선택적으로 예칭되어 예칭 선택비가 10 이상이 되는 것을 알 수 있다. 한편, 상기 비교예의 결과로부터 예칭 가스 중의 불화수소의 농도가 높으면 예칭 대상물의 비예칭 대상물에 대한 예칭 선택성이 저하되어 예칭 선택비가 10 미만이 되는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0179]

- 1: 플루오로부텐 가스 공급부
- 2: 희석 가스 공급부
- 3: 플루오로부텐 가스 유량 제어 장치
- 4: 희석 가스 유량 제어 장치
- 5: 플루오로부텐 가스 공급용 배관
- 6: 희석 가스 공급용 배관

7: 플루오로부텐 가스 압력 제어 장치

8: 희석 가스 압력 제어 장치

10: 체임버

11: 스테이지

12: 피에칭 부재

13: 배기용 배관

14: 온도계

15: 진공 펌프

16: 압력계

도면

도면1

