(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월17일
(11) 등록번호 10-2675453
(24) 등록일자 2024년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3065 (2006.01) *C01B 7/24* (2006.01)
H01L 21/67 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/3065 (2013.01)
C01B 7/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7029986
(22) 출원일자(국제) 2019년03월05일
심사청구일자 2022년02월25일
(85) 번역문제출일자 2020년10월19일
(65) 공개번호 10-2020-0136944
(43) 공개일자 2020년12월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/008548
(87) 국제공개번호 WO 2019/188030
국제공개일자 2019년10월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-065433 2018년03월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170019460 A
KR1020150016167 A
KR1020150113176 A
KR1020150116900 A

(73) 특허권자
샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253
(72) 발명자
야오 아키후미
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
다케다 유타
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
에토 준
일본국, 야마구치, 우베-시 오아자 오키우베 5253 샌트랄 글래스 컴퍼니 리미티드 가가쿠겡큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 최상원

(54) 발명의 명칭 **기판 처리용 가스, 보관 용기 및 기판 처리 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 에칭 속도의 속력과 편차 억제가 우수한 기판 처리용 가스, 그것을 보관하는 보관 용기 및 기판 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 기판 처리용 가스는, IF_5와 IF_7을 함유하고, IF_5의 함유량이, IF_7 전체에 대하여, 체적 기준으로 1ppm 이상 2% 이하이다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/67069 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

IF_5와 IF_7을 함유하고, 상기 IF_5의 함유량이, 상기 IF_5와 상기 IF_7의 합계에 대하여, 체적 기준으로 1ppm 이상 2% 이하인, 기판 처리용 가스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 IF_5의 함유량이, 상기 IF_5와 IF_7과의 합계에 대하여, 체적 기준으로 1% 이하인, 기판 처리용 가스.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 IF_5의 함유량이, 상기 IF_5와 IF_7과의 합계에 대하여, 체적 기준으로 10ppm 이상인, 기판 처리용 가스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 IF_7의 함유량이, 당해 기판 처리용 가스 전체에 대하여, 체적 기준으로 50% 이상인, 기판 처리용 가스.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

Fe, Cr, Mn, Co, Ti, Mo, Cu 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 함유하고, 함유되는 상기 금속의 각각의 함유량이, 당해 기판 처리용 가스 전체에 대하여, 질량 기준으로 100ppb 이하인, 기판 처리용 가스.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속의 각각의 함유량이, 당해 기판 처리용 가스 전체에 대하여, 질량 기준으로 0.1ppb 이상인, 기판 처리용 가스.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

에칭 가스에 이용하는, 기판 처리용 가스.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

산화성 가스 및/또는 불활성 가스와 병용하여 사용되는, 기판 처리용 가스.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 산화성 가스가, O_2, O_3, CO_2, $COCl_2$, COF_2, N_2O, NO, NO_2, HF, F_2, NF_3, Cl_2, Br_2, I_2, YF_n(Y=Cl, Br, I, $1 \leq n \leq 5$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기판 처리용 가스.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 불활성 가스가, N_2, Ar, Ne, He, Kr로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 기판 처리용 가스.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 기판 처리용 가스를 내부에 충전하여 이루어지는, 보관 용기.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

금속제 용기를 구비하는, 보관 용기.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 기판 처리용 가스를 이용하여, 실리콘을 플라즈마리스로 드라이 에칭하는 기판 처리 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

실리콘의 드라이 에칭을 10회 행한 경우에,

에칭 속도의 평균값이 100nm/min 이상이며,

에칭 속도의 표준 편차가 10 이하인 것을 특징으로 하는, 기판 처리 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

실리콘의 드라이 에칭을 10회 행한 경우에,

에칭 속도의 평균값이 200nm/min 이상이며,

에칭 속도의 표준 편차가 5 이하인 것을 특징으로 하는, 기판 처리 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 기판 처리용 가스, 보관 용기 및 기판 처리 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지금까지 IF_7 가스(7불화요오드)의 제조 기술에 있어서 다양한 검토가 이루어져 왔다. 이 종류의 기술로서, 예를 들면, 특허 문헌 1에 기재된 기술이 알려져 있다. 특허 문헌 1에는, 불소 가스를 순환 공급함과 함께, 타방의 원료인 5불화요오드를 가스화시켜, 양자를 가스의 상태에서 혼합하여 반응시킨다(특허 문헌 1의 청구항 1, 단락 0001 등). 그리고, 얻어진 가스는, 미반응의 5불화요오드 가스, 제품인 7불화요오드 가스, 및 미반응의 불소 가스이며, 각각의 가스가 상이한 온도에서 액화되는 것을 이용하여 아래와 같이 분리·회수한다. 구체적으로는, 5불화요오드는 IF5 콜드 트랩 40에 의해 냉각 포집되고, 7불화요오드는 IF7 콜드 트랩 44에 의해 냉각 포집되며, IF7 콜드 트랩 44에 저류된 7불화요오드는, 냉각으로부터 가열로 전환함으로써 가스화시켜, IF7 회수 봄베 66으로 이송(회수)한다고 기재되어 있다(특허 문헌 1의 단락 0020).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개2006-265057호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 본 발명자가 검토한 결과, 상기 특허 문헌 1에 기재된 IF_7 가스에 있어서, 에칭 속도의 속력과 편차의 점에서 개선의 여지가 있는 것이 판명되었다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명자는 더욱 검토한 바, IF_7 단독 가스를 기판 처리용 가스로서 사용한 경우, 에칭 속도의 최대값이 양호해지지만, 에칭 속도의 편차가 커질 수 있는 것을 찾아냈다. 기판 처리용 가스에 있어서, 에칭 속도가 변동하면, 에치 레이트(etch rate)나 에칭 깊이 등의 에칭 조건에 영향을 주어, 제품간의 품질에 편차가 발생할 수 있는 것이 염려된다.

[0006] 이와 같은 지견에 의거하여 더욱 예의 연구한 바, IF_7에 IF_5을 첨가한 혼합 가스를 사용함으로써, 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있는 것이 판명되었다. 상세한 메커니즘은 확실하지 않지만, IF_5에 의해, IF_7 단독 가스 중에서 발생하고 있던 IF_7의 분해를 억제할 수 있기 때문에, 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0007] 한편, IF_7에 대한 IF_5의 첨가량의 상한을 적절히 선택함으로써, 에칭 속도가 소정값 이하로 저하되어버리는 것을 억제할 수 있는 것이 판명되었다.

[0008] 이와 같이, IF_7에 대한 IF_5의 첨가량의 범위를 적절히 제어함으로써, 기판 처리용 가스에 있어서의 에칭 속도의 속력을 높이면서도, 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 본 발명에 의하면,

[0010] IF_5와 IF_7을 함유하고, 상기 IF_5의 함유량이, 상기 IF_5와 상기 IF_7과의 합계에 대하여, 체적 기준으로 1ppm 이상 2% 이하인, 기판 처리용 가스가 제공된다.

[0011] 또한 본 발명에 의하면, 상기 기판 처리용 가스를 내부에 충전하여 이루어지는, 보관 용기가 제공된다.

[0012] 또한 본 발명에 의하면, 상기 기판 처리용 가스를 이용하여, 실리콘을 플라즈마리스로 드라이 에칭하는 기판 처리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 에칭 속도의 속력과 편차 억제가 우수한 기판 처리용 가스, 그것을 보관하는 보관 용기 및 기판 처리 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스의 개요를 설명한다.

[0015] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스는, IF_5와 IF_7을 함유하는 것이다. 당해 기판 처리용 가스 중에 있어서의 IF_5의 함유량은, IF_5와 IF_7과의 합계에 대하여, 체적 기준으로 1ppm 이상 2% 이하로 할 수 있다.

[0016] 본 발명자의 지견에 의하면, 기판 처리용 가스로서 IF_7 단독의 가스를 사용한 경우, 에칭 속도에 편차가 발생하는 것이 발견되었다. IF_7의 분해가 에칭 속도의 편차의 원인이라고 생각하여 검토를 진행한 결과, IF_7 중에 미량의 IF_5를 첨가함으로써, 기판 처리용 가스의 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있는 것이 판명되었다. 상세한 메커니즘은 확실하지 않지만, 미량의 IF_5에 의해, 보관 중인 IF_7의 분해($IF_7 \rightarrow IF_5+F_2$)를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0017] 한편, IF_7 중에 대량의 IF_5를 첨가한 혼합 가스를 사용한 경우, 에칭 속도가 과도하게 저하되어버리는 것이 발견되었다. 상세한 메커니즘은 확실하지 않지만, 과잉량의 IF_5가, IF_7보다 비점(沸點)이 낮기 때문에 먼저 응축되어, 처리면의 표면에 IF_5층(에칭 스톱층으로서 기능)을 형성하여, IF_7과 처리면과의 반응을 억제한다고 생각된다. 과잉량의 IF_5가 IF_7의 에칭 능력을 방해하는 것이 원인이라고 생각하여 검토를 진행한 결과, IF_7에 있어서의 IF_5의 첨가량의 상한을 적절히 선택함으로써, 기판 처리용 가스의 에칭 속도의 속력의 저하를 억제할 수 있는 것이 판명되었다.

[0018] 이와 같이, IF_7 및 IF_5의 양 성분을 함유하는 기판 처리용 가스에 있어서, IF_7에 대한 IF_5의 첨가를 상기 상한값 이하로 함으로써, IF_7에 의한 에칭 속도의 속력을 높이면서도, IF_7에 대한 IF_5의 첨가를 상기 하한값 이상으로 함으로써, IF_7에 의한 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있다.

[0019] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스는, 반도체 분야 등의 다양한 분야에서, 클리닝 가스로서 이용할 수 있다. 이 기판 처리용 가스는, 예를 들면, 클리닝 가스로서, MEMS(Micro Electro Mechanical Systems) 디바이스, 액정용 TFT(Thin Film Transistor) 패널 및 태양 전지 등의 반도체 제조 프로세스에 있어서의, 기판의 에칭, CVD(Chemical Vapor Deposition) 등의 박막 형성, 반도체 제조 장치의 내부 세정에 사용될 수 있다. 이 중에서도, 기판 처리용 가스는, 반도체 분야에 있어서의 미세화에 대응한 에칭 가스로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0020] 이하, 본 실시 형태의 기판 처리용 가스의 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0021] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스는, IF_5와 IF_7을 함유하는 것이다.

[0022] 상기 기판 처리용 가스 중에 있어서의 IF_5의 함유량의 상한값은, IF_5와 IF_7과의 합(100체적%)에 대하여, 체적 기준으로 2%(체적%) 이하이며, 바람직하게는 1.5% 이하이고, 보다 바람직하게는 1% 이하이다. 이에 따라, IF_7에 있어서의 에칭 속도의 속력의 저하를 억제할 수 있다. 예를 들면, 상기 기판 처리용 가스를 이용하여 실리콘(폴리실리콘막을 가지는 실리콘 기판)의 드라이 에칭을 10회 행한 경우에, 에칭 속도의 평균값이 100nm/분 이상인 것이 바람직하고, 150nm/분 이상인 것이 보다 바람직하며, 200nm/분인 것이 특히 바람직하다.

[0023] 상기 기판 처리용 가스 중에 있어서의 IF_5의 함유량의 하한값은, IF_5와 IF_7과의 합(100체적%)에 대하여, 체적 기준으로, 예를 들면, 1ppm 이상이며, 바람직하게는 5ppm 이상이고, 보다 바람직하게는 10ppm 이상이다. 이에 따라, IF_7에 있어서의 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있다. 예를 들면, 상기 기판 처리용 가스를 이용하여 실리콘(폴리실리콘막을 가지는 실리콘 기판)의 드라이 에칭을 10회 행한 경우에, 에칭 속도의 표준 편차가 10 이하인 것이 바람직하고, 5 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0024] IF_7의 함유량의 하한값은, 상기 기판 처리용 가스 전체(100체적%)에 대하여, 체적 기준으로, 예를 들면, 50%(체적%) 이상이며, 바람직하게는 80% 이상이고, 보다 바람직하게는 90% 이상이며, 더 바람직하게는 95% 이상이다. 이에 따라, IF_7에 있어서의 에칭 속도의 속력을 높일 수 있다. 한편, IF_7의 함유량의 상한값은, 상기 기판 처리용 가스 전체(100체적%)에 대하여, 체적 기준으로, 예를 들면, 99.99% 이하여도 되며, 99.9% 이하여도 되고, 99% 이하여도 되며, 98% 이하여도 된다. 이에 따라, IF_7에 있어서의 에칭 속도의 편차를 억제할 수 있다.

[0025] 상기 기판 처리용 가스는, IF_7 및 IF_5 이외에 다른 성분을 함유해도 된다. 다른 성분으로서, 예를 들면 금속 성분 등을 들 수 있다.

[0026] 상기 기판 처리용 가스의 금속 성분(금속 불순물)으로서는, 예를 들면, Fe, Cr, Mn, Co, Ti, Mo, Cu 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일종 이상의 금속, 또는, 이 금속의 산화물, 할로겐화물 혹은 산할로겐화물 등의 금속 화합물 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 기판 처리용 가스는, Fe, Cr, Mn, Co, Ti, Mo, Cu 및 Ni로 이루어지는 군으로부터 선택되는 일종 이상의 금속을 함유하고, 함유되는 금속의 각각의 함유량이, 당해 기판 처리용 가스 전체(100질량%)에 대하여, 질량 기준으로 100ppb(질량ppb) 이하이며, 바람직하게는 80ppb 이하이고, 보다 바람직하게는 50ppb 이하이며, 더 바람직하게는 30ppb 이하이다. 이에 따라, 제품의 제조 안정성이 우수한 고순도의 기판 처리용 가스를 실현할 수 있다. 당해 금속의 함유량의 하한값의 각각은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 질량 기준으로 0.1ppb 이상으로 해도 된다.

[0028] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스에 있어서, 예를 들면, 유도 결합 플라즈마 질량 분석계(ICP-MS)에 의해, 금속 성분이나 가스 성분의 함유량을 측정할 수 있다.

[0029] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 에칭 가스로서의 성능을 조정하기 위해, 적절히, 산화성 가스나 불활성 가스와 병용하여 사용되어도 된다. 에칭 가스 중의 기판 처리용 가스의 함유율은, 예를 들면, 1체적%~100체적%의 범위가 되도록 적절히 조정된다.

[0030] 상기 산화성 가스로서는, O_2, O_3, CO_2, $COCl_2$, COF_2, N_2O, NO, NO_2 등의 산소 함유 가스, HF, F_2, NF_3, Cl_2, Br_2, I_2, YFn(Y=Cl, Br, I, $1 \leq n \leq 5$) 등의 할로겐 가스를 들 수 있다. 이들 중, O_2, COF_2, F_2, NF_3, Cl_2가 바람직하다.

[0031] 또한, 산화성 가스의 첨가량은, 사용하는 에칭 장치의 성능, 형상 및 에칭 조건에 의존하여 적절히 조정된다.

[0032] 상기 불활성 가스로서는, N_2, Ar, Ne, He, Kr 등을 들 수 있다.

[0033] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스는, 에칭 가스로서 이용하는 경우, 예를 들면, 하기의 기판 처리용 가스의 제조 방법으로 제조·회수된 것, 그것을 보관 용기 중에 보관한 것, 가스 공급 시스템 중의 저장 탱크 중에 충전된 것, 에칭 장치 중의 반응 챔버 중에 공급된 것 등일 수 있다.

[0034] 본 실시 형태에 있어서, 드라이 에칭 방법의 처리 대상물로서는, 반도체 소자 등의 구조체에, 실리콘 등의 IF_7과 반응하는 재료를 가지는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 실리콘 단독으로 이루어지는 처리 대상물에 적용 가능하지만, 실리콘층과 실질적으로 IF_7과 반응하지 않는 내(耐)에칭 부재를 포함하는 반도체 소자 등의 구조체에도 적용할 수 있다. 또한, 실리콘 기판의 표면 가공에 이용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 실리콘 기판으로의 트렌치나 홀 형성에 사용할 수 있다.

[0035] 상기 실리콘층으로서는, 반도체 소자 형성에 사용되는 실리콘층이 바람직하며, 예를 들면, 어모퍼스 실리콘막, 폴리실리콘막, 단결정 실리콘막 등을 들 수 있다.

[0036] 또한, 상기 내에칭 부재는, 실리콘층을 소정의 형상으로 가공하기 위한 마스크로 이용하는 경우나, 처리 대상물의 실리콘층을 제거하여, 내에칭 부재 자신을 3차원 구조 등 소정의 형상으로 형성하고, 내에칭 부재를 반도체 소자의 구조체로서 이용하는 경우를 들 수 있다.

[0037] 상기 내에칭 부재를 마스크로서 이용하는 경우, 실리콘층의 표면에 소정 형상으로 패터닝된 마스크를 이용하여, 본 실시 형태의 기판 처리용 가스를 플라즈마리스로 에칭 가스로서 이용하여, 실리콘층을 선택적으로 에칭하는 방법을 적용할 수 있다. 마스크에 이용하는 재료는, 실질적으로 IF_7과 반응하지 않는 재료이면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, SiO_2, SiOC, SiON, SiN, TiN, TiO_2, 포토레지스트, 탄소계 재료, 또한, Ru, Cu, Ni, Co, Hf, Zf 및 그들의 산화물 등의 금속 재료를 들 수 있다.

[0038] 이하, 본 실시 형태의 기판 처리용 가스의 제조 방법에 대하여 상세하게 서술한다.

[0039] 본 실시 형태의 기판 처리용 가스의 제조 방법의 일례로서는, 2 이상의 화합물을 반응시켜 IF_7 함유 가스를 얻는 반응 공정과, 얻어진 IF_7 함유 가스를 정제하여 IF_7 정제 가스를 얻는 정제 공정을 포함할 수 있다. 여기서, IF_7 정제 가스는, IF_7을 정제하여 얻어진 가스를 의미한다.

[0040] 상기 IF_7 함유 가스를 얻는 반응 공정은, 특별히 한정되지 않지만, 제 1 원료나 제 2 원료 등의 2 이상의 화합물을 반응시켜 IF_7 함유 가스를 얻는 공정을 포함하는 것이다. IF_7 함유 가스를 얻는 방법의 구체예로서는, 예를 들면, 제 1 원료로서 IF_5와 제 2 원료로서 F_2를 반응시켜 IF_7 가스를 얻는 제 1 방법이나, 제 1 원료로서 F_2와 제 2 원료로서 I_2를 반응시켜 IF_7 가스를 얻는 제 2 방법 등을 들 수 있다.

[0041] 제 1 방법에 있어서, IF_5(액체) 중에 분산된 I_2(고체)에, IF_7 가스를 반응시켜 IF_5 가스를 얻은 후에, 그 IF_5 가스와 F_2 가스를 반응시켜 IF_7 함유 가스를 얻는 방법을 채용해도 된다. 이에 따라, 소(小)설비로 대량 합성이 가능해진다. 또한, 제 2 방법에 있어서, F_2 가스와 I_2 가스를 직접 반응시키는 기기(氣氣) 합성에 의해, IF_7 함유 가스를 얻는 방법을 채용해도 된다. 또한, 제 1 방법과 제 2 방법 중 어디에 있어서도, F_2 가스 대신에 NF_3

가스, ClF_3 가스 등의 불소화제를 사용할 수도 있다.

[0042] 상기 IF_7 함유 가스의 정제 공정은, 각종 공지의 정제 수단을 사용할 수 있고, 예를 들면, 증류 수단을 사용할 수 있다. 이에 따라, IF_7 함유 가스 중으로부터, 비점의 차이를 이용하여, IF_7을 분리·회수할 수 있다.

[0043] 여기서, IF_7 함유 가스의 (합성)반응 공정, 저장, 수송 중에, 산화성이나 부식성이 높은 불소화 할로겐간 화합물이나 할로겐 분자 원료가 금속 재료와 접촉한 경우, 얻어진 IF_7 함유 가스 중에 불순물(IF_7 이외의 성분)이 혼입한다고 추찰된다. 금속 재료로서는, 예를 들면, 기구나 설비 장치를 구성하는 용기, 밸브, 배관 등의 내부를 구성하는 부재를 들 수 있다.

[0044] IF_7 함유 가스의 불순물의 함유량은, 증류 등의 정제 공정에 의해 적절히 조정 가능하다.

[0045] 상기 증류 수단으로서는, 예를 들면, 회분식 증류, 연속식 증류, 상압 증류, 감압 증류(진공 증류), 단증류 및 정밀 증류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 증류 처리를 실시할 수 있다. 이들을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 또한, 이들을 반복하여 실시해도 된다. 또한, 증류탑을 이용하여, 그 증류 조건을 적절히 제어함으로써, IF_7 함유 가스 중에 있어서의 IF_7과 IF_7 이외의 성분과의 분리성을 높일 수 있다.

[0046] 본 실시 형태에서는, 예를 들면 IF_7의 반응 공정이나 IF_7의 정제 공정 등을 적절히 선택함으로써, 상기 기판 처리용 가스 중에 있어서의, IF_7의 함유량, IF_5의 함유량, 다른 성분의 함유량을 제어하는 것이 가능하다. 이들 중에서도, 예를 들면, 증류 조건이나 증류 순서를 적절히 선택하는 것, 정제 후 IF_7에 정제 후 IF_5를 혼합하는 것 등이, 상기 기판 처리용 가스 중에 있어서의 IF_7의 함유량, IF_5의 함유량, 다른 성분의 함유량을 원하는 수치 범위로 하기 위한 요소로서 들 수 있다.

[0047] 또한, 함불소 성분과 함요오드 성분을 반응시켜 IF_7을 얻는 반응에 있어서, F/I를 6.86 이상 7 미만으로 함으로써, 미량의 IF_5를 포함하는 IF_7을 얻을 수 있어, 본 실시 형태의 기판 처리용 가스를 얻을 수 있다.

[0048] 본 실시 형태의 보관 용기는, 상기의 기판 처리용 가스를 내부에 충전하여 이루어지는 것이다. 보관 용기 중 IF_7이나 IF_5(가스 성분)는 액체로 보관될 수 있다. 이에 따라, 보관성이나 반송성(搬送性)을 높일 수 있다.

[0049] 상기 보관 용기는, 내부 공간을 가지는 금속제 용기와, 금속제 용기에 마련된 가스 성분의 출입구와, 출입구에 마련된 밸브를 구비할 수 있다. 출입구로부터 도입된 가스 성분은, 금속제 용기 내의 내부 공간에 보관된다. 이에 따라, 가스 성분의 취급성을 높일 수 있다.

[0050] 상기 보관 용기의 금속제 용기는, 적어도 내부(IF_7과 접촉하는 내벽)이 내식성 금속제 또는 세라믹제인 것이 바람직하다. 내식성 금속 또는 세라믹으로서, 니켈, 니켈기 합금, 스테인리스강(SUS), 망간강, 알루미늄, 알루미늄기 합금, 티탄, 티탄기 합금, 백금, 또는 알루미나 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 저렴하고 취급 용이성의 관점에서, 금속제 용기는, 니켈, 니켈기 합금 등의 니켈제 또는 SUS제가 보다 바람직하다. 또한, SUS를 사용하는 경우, IF_7의 충전 전에, 불소 화합물 가스나 불소 가스를 유통하여, 표면에 부동태 피막을 형성하는 등의 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 고순도를 유지한 채 IF_7을 보관·반송하는 것이 가능하다.

[0051] **실시예**

[0052] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 이러한 실시예의 기재에 전혀 한정되는 것은 아니다.

[0053] (기판 처리용 가스의 조제)

[0054] <실시예 1~4, 비교예 1, 2>

[0055] IF_7을 증류하여, 고순도 IF_7(순도 99.9% 이상, IF_5 농도는 0.5체적ppm 이하)을 얻었다. 또한, IF_5를 증류하여, 고순도 IF_5(순도 99.9% 이상, IF_7 농도는 0.5체적ppm 이하)를 얻었다.

[0056] 비교예 1의 기판 처리용 가스로서, 얻어진 고순도 IF_7을 그대로 사용했다.

[0057] 실시예 1~4 및 비교예 2의 기판 처리용 가스로서, 표 1에 나타내는 IF_5 농도의 조건으로, 얻어진 고순도 IF_7에 고순도 IF_5를 혼합한 혼합 가스를 얻고, 얻어진 혼합 가스를 사용했다. 표 1 중, IF_5 농도(IF_5의 함유량)는, IF_5와 IF_7과의 합계에 대하여, 체적 기준으로 나타낸다.

[0058] 또한, 실시예 1~4의 기판 처리용 가스에 포함되는 각 금속 성분의 함유량을, 유도 결합 플라즈마 질량 분석계(ICP-MS)에 의해 측정한 결과, Fe, Cr, Mn, Co, Ti, Mo, Cu, Ni의 각 금속 성분의 함유량은, 각각 100질량ppb 이하였다.

[0059] (에칭 속도의 평가)

[0060] 우선, 에칭 장치의 구성에 대하여 설명한다. 반응 챔버에는 시료를 지지하기 위한 스테이지가 구비되어 있다. 시료는, 6인치의 실리콘 기판 상에 실리콘 산화막(20nm)이 형성되고, 추가로 그 위에 폴리실리콘막(30㎛)이 형성된 것을 사용했다. 스테이지에는 스테이지의 온도를 조정 가능한 스테이지 온도 조정기가 구비되어 있다. 반응 챔버에는 가스 도입을 위한 제 1 가스 배관 및 가스 배기를 위한 제 2 가스 배관이 접속되어 있다. 에칭 가스 공급계는, 제 1 밸브를 개재하여 제 1가스 배관에 접속되어 있으며, 전술의 기판 처리용 가스를 반응 챔버에 공급한다. 진공 펌프는 가스 배기를 위해, 제 2 밸브를 개재하여 제 2 가스 배관에 접속되어 있다.

[0061] 반응 챔버 내부의 압력은 반응 챔버 부설의 압력계의 지시값을 기초로, 제 2 밸브에 의해 제어된다.

[0062] 이어서, 에칭 장치의 조작 방법에 대하여 설명한다. 스테이지 상에 시료를 설치하고, 반응 챔버 내 및 제 1 가스 배관 내, 제 2 가스 배관 내를 1.5kPa까지 진공 치환 후, 스테이지의 온도를 소정값(25℃)으로 설정한다. 스테이지의 온도가 소정값에 도달한 것을 확인 후, 제 1 밸브, 제 2 밸브를 개방하고, 에칭 가스 공급계의 압력을 소정 압력(100Pa)으로 하며, 제 1 가스 배관으로부터, 실시예 1~4, 비교예 1, 2의 각각의 기판 처리용 가스를 반응 챔버에 도입한다. 이 때의 기판 처리용 가스의 총 유량을 100sccm로 했다. 기판 처리용 가스를 반응 챔버에 도입할 때, 플라즈마를 발생시키지 않았다.

[0063] 기판 처리용 가스를 도입하고 나서 소정 시간(에칭 처리 시간, 1분) 경과한 후, 기판 처리용 가스의 도입을 정지하고, 반응 챔버 내부를 진공 치환한 후, 시료를 취출하여, 에칭 속도의 측정을 행했다.

[0064] 상기의 폴리실리콘막을 가지는 실리콘 기판(시료)을 이용하여 에칭 전의 폴리실리콘막의 막 두께와 에칭 후의 폴리실리콘막의 막 두께를 각각 5개소 측정하고, 각 측정 개소에 있어서의 에칭량(에칭 전과 에칭 후의 막 두께 차)을 구했다. 각 측정 개소의 에칭량의 평균과 에칭 시간으로부터 에칭 속도(nm/min)를 산출했다.

[0065] 실시예 1~4, 비교예 1, 2의 기판 처리용 가스를 에칭 가스로서 사용하고, 별개의 실리콘 기판을 이용하여 상기의 에칭 속도의 평가를 10회씩 행하여, 그 평균값과 표준 편차를 구했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	IF_5 농도	압력	온도	처리 시간	에칭 속도[nm/min]											
					1회 째	2회 째	3회 째	4회 째	5회 째	6회 째	7회 째	8회 째	9회 째	10회 째	평균	표준 편차
실시예 1	1ppm	100Pa	25℃	1min.	261	265	262	267	260	265	266	255	263	262	262.6	3.5
실시예 2	10ppm	100Pa	25℃	1min.	234	237	232	238	234	230	231	237	236	235	234.4	2.7
실시예 3	800ppm	100Pa	25℃	1min.	221	219	220	215	215	221	221	216	217	214	217.9	2.8
실시예 4	1%	100Pa	25℃	1min.	202	199	204	200	207	202	207	197	201	203	202.2	3.2
비교예 1	<0.5ppm	100Pa	25℃	1min.	258	298	167	287	224	233	202	273	271	217	243.0	41.5
비교예 2	3%	100Pa	25℃	1min.	22	21	30	40	43	24	20	17	35	33	28.5	9.0

[0066]

[0067] 실시예 1~4의 기판 처리용 가스는, 에칭 가스로서, 비교예 1과 비교해, 에칭 속도의 편차가 억제되고 있으며, 비교예 2와 비교해, 에칭 속도의 속력이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0068] 이 출원은, 2018년 3월 29일에 출원된 일본 특허출원 특원2018-065433호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 포함시킨다.