



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148842
(43) 공개일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/311 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/31116 (2013.01)
C09K 13/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7027142
(22) 출원일자(국제) 2022년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/045919
(87) 국제공개번호 WO 2023/157442
국제공개일자 2023년08월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-022024 2022년02월16일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸메 9방
1코
(72) 발명자
스즈키 아츠시
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반
9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
하영욱

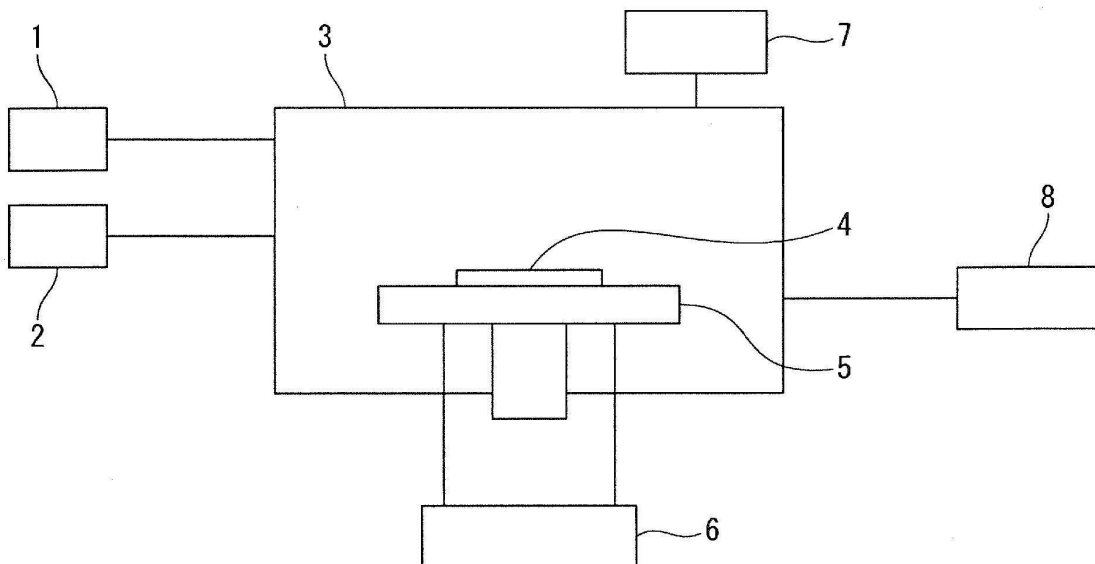
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 에칭 방법

(57) 요약

보잉 및 에칭 스톱이 발생하기 어려운 저온 에칭 방법을 제공한다. 에칭 방법은, 규소를 함유하는 에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재(4)의 온도를 0℃ 이하로 하고, 에칭 화합물을 함유하는 에칭 가스를 피에칭 부재(4)에 접촉시켜서 에칭 대상물을 에칭하는 에칭 공정을 구비한다. 에칭 가스는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 수소 원자, 및 산소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 20℃ 이상인 화합물인 고비점 불순물을 함유하거나 또는 함유하지 않고, 고비점 불순물을 함유하는 경우는, 함유하는 전 종류의 고비점 불순물의 농도의 총합이 500체적ppm 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/3065 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

규소를 함유하는 에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재의 온도를 0℃ 이하로 하고, 에칭 화합물을 함유하는 에칭 가스를 상기 피에칭 부재에 접촉시켜서 상기 에칭 대상물을 에칭하는 에칭 공정을 구비하고,

상기 에칭 가스는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 수소 원자, 및 산소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 20℃ 이상인 화합물인 고비점 불순물을 함유하거나 또는 함유하지 않고, 상기 고비점 불순물을 함유하는 경우는, 함유하는 전 종류의 상기 고비점 불순물의 농도의 총합이 500체적ppm 이하인 에칭 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

함유하는 전 종류의 상기 고비점 불순물의 농도의 총합이 0.01체적ppm 이상 300체적ppm 이하인 에칭 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고비점 불순물이 물, 불화수소, 에탄올, 이소프로판올, 클로로포름, 디클로로메탄, 시클로헥산, 벤젠, 요오드 분자, 및 브롬 분자 중 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 화합물은 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 및 수소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 15℃ 이하인 화합물인 에칭 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 에칭 화합물이 불소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 육불화황, 삼불화질소, 삼불화염소, 칠불화요오드, 삼불화인, 사불화규소, 불소 가스, 트리플루오로요오드메탄, 불화카르보닐, 트리플루오로메틸하이포플루오라이드, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 퍼플루오로카본, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 2 이상 5 이하의 불포화 퍼플루오로카본, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 퍼플루오로카본, 및 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 하이드로플루오로카본 중 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 에칭 화합물이 염소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 삼염화붕소, 염소 가스, 염화수소, 삼불화염소, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 염소화탄화수소, 및 탄소수 2 또는 3의 불포화 염소화탄화수소 중 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 에칭 화합물이 브롬 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 브롬화수소, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 브롬화탄화수소, 및 탄소수 2의 불포화 브롬화탄화수소 중 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 에칭 화합물이 요오드 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 칠불화요오드, 요오드화수소, 트리플루오로요오드메탄, 및 펜타플루오로요오드에탄 중 적어도 1종인 에칭 방법.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 에칭 화합물이 수소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 탄소수 1 이상 4 이하의 쇠상 포화 탄화수소, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 탄화수소, 및 탄소수 3 또는 4의 환상 탄화수소 중 적어도 1종인 에칭 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 에칭 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 소자를 제조할 때에는 플라즈마 에칭에 의해 웨이퍼 상에 배선이 형성되지만, 배선의 미세화가 진행되고 있어, 선폭 20nm 이하의 배선이 요구되도록 되어 오고 있다. 그 때문에, 플라즈마 에칭에 있어서 직경 100nm 이하의 미소한 파티클이 웨이퍼 상에 발생, 잔존하면, 배선이 쇼트되거나, 그 후의 에칭이나 퇴적 공정 등의 장애가 되어, 배선을 형성할 수 없게 되거나 할 염려가 있다. 그 결과, 설계대로의 전기적 특성이 얻어지지 않는 영역이 웨이퍼 내에 생기기 때문에, 반도체 소자의 생산성이 저하한다. 따라서, 플라즈마 에칭에 있어서는 파티클이 발생하기 어려운 것이 바람직하다. 파티클이 발생하기 어려운 플라즈마 에칭법으로서는, 상온 이상의 온도에서 에칭을 행하는 고온 에칭법이 알려져 있다.

[0003] 한편, 반도체 소자를 제조할 때에 사용되는 플라즈마 에칭에는 사이드 에칭률이 낮을 것이 요구되고 있다. 즉, 고어스펙트비의 개구부의 에칭에 있어서, 마스크의 직하의 에칭 대상물층(예를 들면 실리콘 함유층)의 가로 방향의 에칭은 생기기 어려운 것이 바람직하다. 고온 에칭법은, 파티클은 발생하기 어렵지만, 사이드 에칭률이 충분히 낮다고는 할 수 없었다. 사이드 에칭률이 낮은 플라즈마 에칭법으로서는, 0℃ 이하의 온도에서 에칭을 행하는 저온 에칭법이 알려져 있다(예를 들면 특허문헌 1을 참조).

선행기술문헌**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 공보 2019년 제153771호

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 저온 에칭법은, 사이드 에칭률은 낮지만, 에칭 속도가 낮다, 에칭의 선택성이 낮다는 문제가 생기는 경우가 있었다. 이하에 상세히 서술한다.

[0006] 에칭 가스에는 불순물(예를 들면 에칭 가스의 제조 공정에서 유래하는 불순물)이 혼입할 우려가 있고, 혼입한 불순물은 에칭 시에 응축하여, 에칭 속도 및 에칭의 선택성을 저하시킬 우려가 있었다.

[0007] 예를 들면, 홀을 형성하는 에칭 중에 홀 내에서 불순물의 응축이 발생하면, 에칭 가스가 홀의 저부로 유통하는 것이 저해되기 때문에, 에칭 스톱(에칭이 진행되지 않고 정체하는 현상)이 발생해서 에칭 속도가 저하할 우려가 있었다. 또한, 홀을 형성하는 에칭 중에 홀 내에서 불순물의 응축이 발생하면, 응축한 불순물이 에천트가 되어서 바람직하지 않은 화학적 에칭이 진행되기 때문에, 보잉(bowing: 에칭 방향에 대하여 가로 방향으로의 에칭이 진행되어 측벽이 오목형이 되는 현상)이 발생해서 에칭의 선택성이 저하할 우려가 있었다. 특히, 고비점의 불순

물은 저온 예칭에 있어서는 응집이 생기기 쉬우므로, 상기 문제가 생기기 쉬웠다.

[0008] 본 발명은 보잉 및 예칭 스톱이 발생하기 어려운 저온 예칭 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한, 본 발명의 일 양태는 이하의 [1]~[9]와 같다.

[0010] [1] 규소를 함유하는 예칭 대상물을 갖는 피예칭 부재의 온도를 0℃ 이하로 하고, 예칭 화합물을 함유하는 예칭 가스를 상기 피예칭 부재에 접촉시켜서 상기 예칭 대상물을 예칭하는 예칭 공정을 구비하고,

[0011] 상기 예칭 가스는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 수소 원자, 및 산소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 20℃ 이상인 화합물인 고비점 불순물을 함유하거나 또는 함유하지 않고, 상기 고비점 불순물을 함유하는 경우는, 함유하는 전 종류의 상기 고비점 불순물의 농도의 총합이 500체적ppm 이하인 예칭 방법.

[0012] [2] 함유하는 전 종류의 상기 고비점 불순물의 농도의 총합이 0.01체적ppm 이상 300체적ppm 이하인 [1]에 기재된 예칭 방법.

[0013] [3] 상기 고비점 불순물이 물, 불화수소, 에탄올, 이소프로판올, 클로로포름, 디클로로메탄, 시클로헥산, 벤젠, 요오드 분자, 및 브롬 분자 중 적어도 1종인 [1] 또는 [2]에 기재된 예칭 방법.

[0014] [4] 상기 예칭 화합물은 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 및 수소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 15℃ 이하인 화합물인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 예칭 방법.

[0015] [5] 상기 예칭 화합물이 불소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 육불화황, 삼불화질소, 삼불화염소, 칠불화요오드, 삼불화인, 사불화규소, 불소 가스, 트리플루오로요오드메탄, 불화카르보닐, 트리플루오로메틸하이포플루오라이드, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 퍼플루오로카본, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 2 이상 5 이하의 불포화 퍼플루오로카본, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 퍼플루오로카본, 및 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 하이드로플루오로카본 중 적어도 1종인 [4]에 기재된 예칭 방법.

[0016] [6] 상기 예칭 화합물이 염소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 삼염화붕소, 염소 가스, 염화수소, 삼불화염소, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 염소화탄화수소, 및 탄소수 2 또는 3의 불포화 염소화탄화수소 중 적어도 1종인 [4]에 기재된 예칭 방법.

[0017] [7] 상기 예칭 화합물이 브롬 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 브롬화수소, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 브롬화탄화수소, 및 탄소수 2의 불포화 브롬화탄화수소 중 적어도 1종인 [4]에 기재된 예칭 방법.

[0018] [8] 상기 예칭 화합물이 요오드 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 칠불화요오드, 요오드화수소, 트리플루오로요오드메탄, 및 펜타플루오로요오드에탄 중 적어도 1종인 [4]에 기재된 예칭 방법.

[0019] [9] 상기 예칭 화합물이 수소 원자를 분자 내에 갖는 화합물이며, 탄소수 1 이상 4 이하의 쇄상 포화 탄화수소, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 탄화수소, 및 탄소수 3 또는 4의 환상 탄화수소 중 적어도 1종인 [4]에 기재된 예칭 방법.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 보잉 및 예칭 스톱이 발생하기 어렵다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 의한 예칭 방법의 일 실시형태를 설명하는 예칭 장치의 일례의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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 다양한 변경 또는 개량을 가하는 것이 가능하며, 그와 같은 변경 또는 개량을 가한 형태도 본 발명에 포함될 수 있다.

- [0023] 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 규소를 함유하는 에칭 대상물을 갖는 피에칭 부재의 온도를 0℃ 이하로 하고, 에칭 화합물을 함유하는 에칭 가스를 피에칭 부재에 접촉시켜서 에칭 대상물을 에칭하는 에칭 공정을 구비한다. 그리고, 에칭 가스는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 수소 원자, 및 산소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 20℃ 이상인 화합물인 고비점 불순물을 함유하거나 또는 함유하지 않고, 고비점 불순물을 함유하는 경우는, 함유하는 전 종류의 고비점 불순물의 농도의 총합이 500체적ppm 이하이다.
- [0024] 또한, 고비점 불순물 및 에칭 화합물의 비점은 101kPa의 압력하에서의 비점(즉, 대기압하에서의 비점)이지만, 이 이후의 기재에서는 간단히 「비점」이라고 기재하는 경우도 있다.
- [0025] 상기 에칭 화합물을 함유하는 에칭 가스를 피에칭 부재에 접촉시키면, 규소를 함유하는 에칭 대상물과 에칭 가스 중의 상기 에칭 화합물이 반응하기 때문에, 에칭 대상물의 에칭이 진행된다. 이에 대하여, 마스크 등의 비에칭 대상물은 상기 에칭 화합물과 거의 반응하지 않으므로, 비에칭 대상물의 에칭은 거의 진행되지 않는다. 따라서, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의하면, 비에칭 대상물에 비해서 에칭 대상물을 선택적으로 에칭할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 0℃ 이하의 온도에서 에칭을 행하는 저온 에칭법이므로, 낮은 사이드 에칭률로 에칭을 행할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의하면, 에칭 가스가 고비점 불순물을 함유하고 있지 않거나, 또는 함유하고 있어도 극미량이기 때문에, 저온 에칭이어도 고비점 불순물의 응축이 발생하기 어렵다. 따라서, 고비점 불순물의 응축에서 기인하는 불량이 생기기 어렵기 때문에, 에칭 속도 및 에칭의 선택성이 높다.
- [0027] 예를 들면, 홀을 형성하는 에칭 중에 홀 내에서 고비점 불순물의 응축이 발생하기 어려워, 에칭 가스가 홀의 저부로 유통하는 것이 저해되기 어려우므로, 에칭 스톱이 발생하는 경우가 거의 없어, 에칭 속도가 높다. 또한, 응축한 고비점 불순물이 에첸트가 되어서 바람직하지 않은 화학적 에칭이 진행되는 경우가 거의 없으므로, 보잉이 발생하기 어려워 에칭의 선택성이 높다.
- [0028] 따라서, 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 반도체 소자의 제조에 이용할 수 있다. 예를 들면, 규소 화합물로 이루어지는 박막을 갖는 반도체 기판에 대하여, 본 실시형태에 의한 에칭 방법을 적용하여, 규소 화합물로 이루어지는 박막의 에칭을 행하면, 반도체 소자를 제조할 수 있다. 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 에칭 속도 및 에칭의 선택성이 높으므로, 반도체 소자의 생산성이 높다.
- [0029] 또한, 본 발명에 있어서의 에칭이란, 피에칭 부재가 갖는 에칭 대상물의 일부 또는 전부를 제거해서 피에칭 부재를 소정의 형상(예를 들면 삼차원 형상)으로 가공하는 것(예를 들면, 피에칭 부재가 갖는, 규소 화합물로 이루어지는 막상의 에칭 대상물을 소정의 막두께로 가공하는 것)을 의미한다.
- [0030] 이하, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.
- [0031] [에칭 방법]
- [0032] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에는 플라스마를 사용하는 플라스마 에칭, 플라스마를 사용하지 않는 플라스마리스 에칭 중 어느 것이나 이용할 수 있다. 플라스마 에칭으로서, 예를 들면 반응성 이온 에칭(RIE: Reactive Ion Etching), 유도 결합형 플라스마(ICP: Inductively Coupled Plasma) 에칭, 용량 결합형 플라스마(CCP: Capacitively Coupled Plasma) 에칭, 전자 사이클로트론 공명(ECR: Electron Cyclotron Resonance) 플라스마 에칭, 마이크로파 플라스마 에칭을 들 수 있다.
- [0033] 또한, 플라스마 에칭에 있어서는, 플라스마는 피에칭 부재가 설치된 챔버 내에서 발생시켜도 좋고, 플라스마 발생실과 피에칭 부재를 설치하는 챔버를 나누어도 좋다(즉, 원격 플라스마를 이용해도 좋다). 원격 플라스마를 이용한 에칭에 의해, 규소를 함유하는 에칭 대상물을 보다 높은 선택성으로 에칭할 수 있는 경우가 있다.
- [0034] [에칭 화합물]
- [0035] 에칭 가스에 함유되는 에칭 화합물은 규소를 함유하는 에칭 대상물과 반응하여, 에칭 대상물의 에칭을 진행시키는 화합물이다. 에칭 화합물은, 에칭 대상물의 에칭을 진행시키는 화합물이면, 그 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 및 수소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 15℃ 이하인 화합물인 것이 바람직하다.
- [0036] 에칭 화합물의 101kPa의 압력하에서의 비점은 15℃ 이하인 것이 바람직하지만, 10℃ 이하인 것이 보다 바람직하

고, 0℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 예칭 화합물의 예를 이하에 나타낸다.

- [0037] 불소 원자를 분자 내에 갖는 예칭 화합물의 예로서는, 육불화황(SF₆), 삼불화질소(NF₃), 삼불화염소(ClF₃), 칠불화요오드(IF₇), 삼불화인(PF₃), 사불화규소(SiF₄), 불소 가스(F₂), 트리플루오로요오드메탄(CF₃I), 불화카르보닐(COF₂), 트리플루오로메틸하이포플루오라이드(CF₃OF), 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 퍼플루오로카본, 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 2 이상 5 이하의 불포화 퍼플루오로카본, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 하이드로플루오로카본, 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 퍼플루오로카본, 및 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 하이드로플루오로카본을 들 수 있다.
- [0038] 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 퍼플루오로카본의 구체예로서는, 테트라플루오로메탄(CF₄), 헥사플루오로에탄(C₂F₆), 옥타플루오로프로판(C₃F₈)을 들 수 있다.
- [0039] 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 하이드로플루오로카본의 구체예로서는, 플루오로메탄(CH₃F), 디플루오로메탄(CH₂F₂), 트리플루오로메탄(CHF₃), 플루오로에탄(C₂H₅F), 디플루오로에탄(C₂H₄F₂), 트리플루오로에탄(C₂H₃F₃), 테트라플루오로에탄(C₂H₂F₄), 펜타플루오로에탄(C₂HF₅), 플루오로프로판(C₃H₇F), 디플루오로프로판(C₃H₆F₂), 트리플루오로프로판(C₃H₅F₃), 테트라플루오로프로판(C₃H₄F₄), 펜타플루오로프로판(C₃H₃F₅), 헥사플루오로프로판(C₃H₂F₆), 헵타플루오로프로판(C₃H₁F₇)을 들 수 있다.
- [0040] 탄소수 2 이상 5 이하의 불포화 퍼플루오로카본의 구체예로서는, 테트라플루오로에틸렌(C₂F₄), 디플루오로아세틸렌(C₂F₂), 헥사플루오로프로필렌(C₃F₆), 테트라플루오로프로핀(C₃F₄), 옥타플루오로부텐(C₄F₈), 헥사플루오로부틴(C₄F₆), 옥타플루오로펜틴(C₅F₈)을 들 수 있다.
- [0041] 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 하이드로플루오로카본의 구체예로서는, 플루오로에틸렌(C₂H₃F), 디플루오로에틸렌(C₂H₂F₂), 트리플루오로에틸렌(C₂H₁F₃), 플루오로프로필렌(C₃H₅F), 디플루오로프로필렌(C₃H₄F₂), 트리플루오로프로필렌(C₃H₃F₃), 테트라플루오로프로필렌(C₃H₂F₄), 펜타플루오로프로필렌(C₃HF₅), 플루오로프로핀(C₃H₃F), 디플루오로프로핀(C₃H₂F₂), 트리플루오로프로핀(C₃HF₃), 디플루오로부텐(C₄H₆F₂), 트리플루오로부텐(C₄H₅F₃), 펜타플루오로부텐(C₄H₄F₅), 헥사플루오로부텐(C₄H₃F₆), 헵타플루오로부텐(C₄HF₇), 플루오로부틴(C₄H₅F), 디플루오로부틴(C₄H₄F₂), 트리플루오로부틴(C₄H₃F₃), 테트라플루오로부틴(C₄H₂F₄), 펜타플루오로부틴(C₄HF₅)을 들 수 있다.
- [0042] 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 퍼플루오로카본의 구체예로서는, 헥사플루오로시클로프로판(C₃F₆), 옥타플루오로시클로부탄(C₄F₈), 데카플루오로시클로펜탄(C₅F₁₀)을 들 수 있다.
- [0043] 탄소수 3 이상 5 이하의 환상 하이드로플루오로카본의 구체예로서는, 플루오로시클로프로판(C₃H₅F), 디플루오로시클로프로판(C₃H₄F₂), 트리플루오로시클로프로판(C₃H₃F₃), 테트라플루오로시클로프로판(C₃H₂F₄), 펜타플루오로시클로프로판(C₃HF₅), 헵타플루오로시클로부탄(C₄HF₇)을 들 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명에 있어서는, 하이드로플루오로카본이란, 탄화수소가 갖는 수소 원자의 일부가 불소 원자로 치환된 화합물을 의미한다.
- [0045] 염소 원자를 분자 내에 갖는 예칭 화합물의 예로서는, 삼염소화붕소(BCl₃), 염소 가스(Cl₂), 염화수소(HCl), 삼불화염소(ClF₃), 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 염소화탄화수소, 및 탄소수 2 또는 3의 불포화 염소화탄화수소를 들 수 있다.
- [0046] 탄소수 1 이상 3 이하의 쇠상 포화 염소화탄화수소의 구체예로서는, 클로로메탄(CH₃Cl), 클로로디플루오로메탄(CHClF₂), 클로로플루오로메탄(CH₂ClF), 디클로로플루오로메탄(CHCl₂F), 클로로트리플루오로메탄(CClF₃), 디클로로디플루오로메탄(CCl₂F₂), 클로로에탄(C₂H₅Cl), 클로로디플루오로에탄(C₂H₃ClF₂), 클로로테트라플루오로에탄(C₂HClF₄), 클로로펜타플루오로에탄(C₂ClF₅), 디클로로테트라플루오로에탄(C₂Cl₂F₄), 클로로헥사플루오로프로판(C₃HClF₆), 클로로헵타플루오로프로판(C₃ClF₇), 디클로로헥사플루오로프로판(C₃Cl₂F₆)을 들 수 있다.

- [0047] 탄소수 2 또는 3의 불포화 염소화탄화수소의 구체예로서는, 클로로에틸렌(C_2H_3Cl), 클로로플루오로에틸렌(C_2H_2ClF), 클로로디플루오로에틸렌(C_2HClF_2), 클로로트리플루오로에틸렌(C_2ClF_3), 클로로트리플루오로프로필렌($C_3H_2ClF_3$), 클로로테트라플루오로프로필렌(C_3HClF_4), 클로로펜타플루오로프로필렌(C_3ClF_5)을 들 수 있다.
- [0048] 브롬 원자를 분자 내에 갖는 에칭 화합물의 예로서는, 브롬화수소(HBr), 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 브롬화탄화수소, 및 탄소수 2의 불포화 브롬화탄화수소를 들 수 있다.
- [0049] 탄소수 1 이상 3 이하의 쇄상 포화 브롬화탄화수소의 구체예로서는, 브로모메탄(CH_3Br), 브로모디플루오로메탄($CHBrF_2$), 브로모플루오로메탄(CH_2BrF), 브로모트리플루오로메탄($CBrF_3$), 브로모테트라플루오로메탄(C_2HBrF_4), 브로모펜타플루오로메탄(C_2BrF_5), 브로모헥사플루오로프로판(C_3BrF_7)을 들 수 있다.
- [0050] 탄소수 2의 불포화 브롬화탄화수소의 구체예로서는, 브로모플루오로에틸렌(C_2H_2BrF), 브로모디플루오로에틸렌(C_2HBrF_2), 브로모트리플루오로에틸렌(C_2BrF_3)을 들 수 있다.
- [0051] 요오드 원자를 분자 내에 갖는 에칭 화합물의 예로서는, 칠불화요오드, 요오드화수소(HI), 트리플루오로요오드메탄, 및 펜타플루오로요오드메탄(C_2F_5I)을 들 수 있다.
- [0052] 수소 원자를 분자 내에 갖는 에칭 화합물의 예로서는, 탄소수 1 이상 4 이하의 쇄상 포화 탄화수소, 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 탄화수소, 및 탄소수 3 또는 4의 환상 탄화수소를 들 수 있다.
- [0053] 탄소수 1 이상 4 이하의 쇄상 포화 탄화수소의 구체예로서는, 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8), 부탄(C_4H_{10})을 들 수 있다.
- [0054] 탄소수 2 이상 4 이하의 불포화 탄화수소의 구체예로서는, 에틸렌(C_2H_4), 아세틸렌(C_2H_2), 프로필렌(C_3H_6), 프로핀(C_3H_4), 부텐(C_4H_8), 부틴(C_4H_6)을 들 수 있다.
- [0055] 탄소수 3 또는 4의 환상 탄화수소의 구체예로서는, 시클로프로판(C_3H_6), 시클로부탄(C_4H_8), 시클로부텐(C_4H_6)을 들 수 있다.
- [0056] 이들 에칭 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 또한, 구체예로서 상기에 나타난 에칭 화합물의 일부에는 이성체가 존재하는 것이 있지만, 어느 이성체도, 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서의 에칭 화합물로서 사용할 수 있다.
- [0057] [에칭 가스]
- [0058] 에칭 가스는 상기 에칭 화합물을 함유하는 가스이다. 에칭 가스는 상기 에칭 화합물만으로 이루어지는 가스여도 좋고, 상기 에칭 화합물과 희석 가스를 함유하는 혼합 가스여도 좋다. 또한, 상기 에칭 화합물과 희석 가스와 첨가 가스를 함유하는 혼합 가스여도 좋다.
- [0059] 희석 가스의 종류는 불활성 가스이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 질소 가스(N_2), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 및 크세논(Xe)에서 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [0060] 희석 가스의 함유량은 에칭 가스의 총량에 대하여 90체적% 이하인 것이 바람직하고, 50체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 희석 가스의 함유량은 에칭 가스의 총량에 대하여 10체적% 이상인 것이 바람직하다.
- [0061] 에칭 가스 중의 에칭 화합물의 함유량은 에칭 속도를 향상시키는 관점에서, 에칭 가스의 총량에 대하여 5체적% 이상이 바람직하고, 10체적% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 에칭 화합물의 사용량을 억제하는 관점에서, 에칭 가스의 총량에 대하여 90체적% 이하가 바람직하고, 80체적% 이하가 보다 바람직하다.
- [0062] 에칭 가스는 에칭 가스를 구성하는 복수의 성분(에칭 화합물, 희석 가스 등)을 혼합함으로써 얻을 수 있지만, 복수의 성분의 혼합은 챔버 내의 어디에서 행해도 좋다. 즉, 에칭 가스를 구성하는 복수의 성분을 각각 독립적으로 챔버 내에 도입하고, 챔버 내에서 혼합해도 좋고, 에칭 가스를 구성하는 복수의 성분을 혼합해서 에칭 가스를 얻고, 얻어진 에칭 가스를 챔버 내에 도입해도 좋다.
- [0063] [고비점 불순물]
- [0064] 에칭 가스는 고비점 불순물을 함유하거나 또는 함유하지 않지만, 고비점 불순물을 함유하는 경우는, 함유하는

전 종류의 고비점 불순물의 농도의 총합이, 가스화한 에칭 가스의 총량에 대하여 500체적ppm 이하이기 때문에, 전술한 바와 같이 고비점 불순물의 응축에서 기인하는 불량이 생기기 어려워, 에칭 속도 및 에칭의 선택성이 높다. 에칭 가스가 함유하는 전 종류의 고비점 불순물의 농도의 총합은 0.01체적ppm 이상 300체적ppm 이하여도 좋다. 또한, 에칭 가스가 함유하는 전 종류의 고비점 불순물의 각 농도는 어느 것이나 0.01체적ppm 이상이어도 좋다.

[0065] 또한, 본 발명에 있어서는, 고비점 불순물이란, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 수소 원자, 및 산소 원자 중 적어도 1종의 원자를 분자 내에 갖고 또한 101kPa의 압력하에서의 비점이 20℃ 이상인 화합물이다. 에칭 가스 또는 에칭 화합물에는 1종 또는 복수종의 고비점 불순물이 함유되어 있는 경우가 있다.

[0066] 에칭 가스 또는 에칭 화합물에 함유되는 고비점 불순물의 농도는, 예를 들면 가스 크로마토그래피법, 적외 분광 분석법, 자외가시 분광 분석법, 질량 분석법 등 의 방법으로 정량할 수 있다. 여기서, 고비점 불순물을 함유하지 않는다면, 가스 크로마토그래피법, 적외 분광 분석법, 및 질량 분석법의 어느 방법으로도 정량할 수 없는 경우를 의미한다.

[0067] 에칭 가스 또는 에칭 화합물로부터 고비점 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면 흡착제와 접촉시키는 방법, 막으로 분리하는 방법, 증류로 분리하는 방법 등을 들 수 있다. 증류로 분리하는 방법의 구체예를 나타내면, 스테인리스제 실린더에 에칭 가스 또는 에칭 화합물을 봉입하여, 실린더 내압하에서의 에칭 화합물의 비점 이하의 온도로 유지한 상태에서(예를 들면 에칭 화합물이 디플루오로메탄인 경우는 1기압보다 약간 높은 실린더 내압하에서 -50℃로 유지한 상태에서), 후술하는 실시예에 기재하는 방법 등에 의해 기상부를 발출함으로써 고비점 불순물을 분리할 수 있다. 이러한 고비점 불순물을 제거하는 공정에 의해, 에칭 가스가 함유하는 고비점 불순물의 농도의 총합을 500체적ppm 이하로 한 후에, 에칭 가스를 에칭에 제공하면 좋다.

[0068] 고비점 불순물은 비점이 20℃ 이상 200℃ 미만이면, 저온 에칭 중에 응축이 생기기 쉽다.

[0069] 비점이 20℃ 이상 60℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 가스화한 에칭 가스의 총량에 대하여 500체적ppm 이하일 필요가 있고, 50체적ppm 이하인 것이 바람직하고, 1체적ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 비점이 20℃ 이상 60℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 0.01체적ppm 이상이어도 좋다.

[0070] 비점이 20℃ 이상 60℃ 미만인 고비점 불순물의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 불화수소(HF, 비점 20℃), 브롬 분자(Br₂, 비점 58.8℃), 디클로로메탄(CH₂Cl₂, 비점 40℃), 트리클로로트리플루오로에탄(C₂Cl₃F₃, 비점 47.7℃), 디클로로트리플루오로에탄(C₂HCl₂F₃, 비점 27.8℃), 디클로로플루오로에탄(C₂H₃Cl₂F, 비점 32℃), 요오드메탄(CH₃I, 비점 42.4℃), 이산화질소(NO₂, 비점 21.1℃)를 들 수 있다.

[0071] 비점이 60℃ 이상 100℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 가스화한 에칭 가스의 총량에 대하여 500체적ppm 이하일 필요가 있고, 50체적ppm 이하인 것이 바람직하고, 1체적ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 비점이 60℃ 이상 100℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 0.01체적ppm 이상이어도 좋다.

[0072] 비점이 60℃ 이상 100℃ 미만인 고비점 불순물의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 에탄올(CH₃CH₂OH, 비점 78℃), 이소프로판올(C₃H₇OH, 비점 82.4℃), 클로로포름(CHCl₃, 비점 61.2℃), 테트라클로로디플루오로에탄(C₂Cl₄F₂, 비점 92.8℃), 벤젠(C₆H₆, 비점 80℃), 시클로헥산(C₆H₁₂, 비점 81℃), 헥사플루오로벤젠(C₆F₆, 비점 80.5℃), 테트라클로로에틸렌(C₂Cl₄, 비점 87.2℃), 삼염화인(PCl₃, 비점 74℃)을 들 수 있다.

[0073] 비점이 100℃ 이상 200℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 가스화한 에칭 가스의 총량에 대하여 500체적ppm 이하일 필요가 있고, 50체적ppm 이하인 것이 바람직하고, 1체적ppm 이하인 것이 보다 바람직하다. 비점이 100℃ 이상 200℃ 미만인 고비점 불순물의 농도의 총합은 0.01체적ppm 이상이어도 좋다.

[0074] 비점이 100℃ 이상 200℃ 미만인 고비점 불순물의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 물(H₂O, 비점 100℃), 요오드 분자(I₂, 비점 184.3℃), 사브롬화탄소(CBr₄, 비점 190℃), 트리브로모플루오로메탄(CBr₃F, 비점 108℃), 오불화요오드(IF₅, 비점 104℃), 삼브롬화인(PBr₃, 비점 173.2℃)을 들 수 있다.

[0075] 에칭 가스에 고비점 불순물이 함유되는 경우, 함유되는 고비점 불순물의 수는 1종이어도 좋고 2종 이상이어도 좋다. 고비점 불순물을 함유하는 에칭 가스로서, 특히 물, 불화수소, 에탄올, 이소프로판올, 클로로포름, 디클로로메탄, 시클로헥산, 벤젠, 요오드 분자, 및 브롬 분자 중 적어도 1종을 함유하는 에칭 가스를 들 수 있다. 또한, 구체예로서 상기에 나타난 고비점 불순물의 일부에는 이성체가 존재하는 것이 있지만, 어느 이성체도, 본

실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서의 고비점 불순물에 포함된다.

- [0076] 또한, 에칭 가스에는 비점이 20℃ 미만인 화합물이 불순물로서 함유되어 있어도 좋다. 비점이 20℃ 미만인 불순물의 농도의 총합은 가스화한 에칭 가스의 총량에 대하여 1000체적ppm 이하인 것이 바람직하고, 50체적ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1체적ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비점이 20℃ 미만인 불순물의 농도의 총합은 0.01체적ppm 이상이어도 좋다.
- [0077] [에칭 공정의 온도 조건]
- [0078] 본 실시형태에 의한 에칭 방법은 저온 에칭이므로, 피에칭 부재의 온도를 0℃ 이하로 해서 에칭을 행하지만, 피에칭 부재의 온도는 -20℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, -40℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 피에칭 부재의 온도를 상기 범위 내로 해서 에칭을 행하면, 보다 낮은 사이드 에칭률로 에칭을 행할 수 있다.
- [0079] 여기서, 온도 조건의 온도란, 피에칭 부재의 온도이지만, 에칭 장치의 챔버 내에 설치된, 피에칭 부재를 지지하는 스테이지의 온도를 사용할 수도 있다.
- [0080] 에칭을 행할 때에 발생시키는 플라스마와 피에칭 부재 간의 전위차를 구성하는 바이어스 파워에 대해서는, 소망하는 에칭 형상에 따라 0~1000W에서 선택하면 좋고, 선택적으로 에칭을 행하는 경우는 0~1000W 정도가 바람직하다.
- [0081] [에칭 공정의 압력 조건]
- [0082] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 있어서의 에칭 공정의 압력 조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10Pa 이하로 하는 것이 바람직하고, 5Pa 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 압력 조건이 상기 범위 내이면, 플라스마를 안정적으로 발생시키기 쉽다. 한편, 에칭 공정의 압력 조건은 0.05Pa 이상인 것이 바람직하다. 압력 조건이 상기 범위 내이면, 전리 이온이 많이 발생해 충분한 플라스마 밀도가 얻어지기 쉽다.
- [0083] 에칭 가스의 유량은, 챔버의 용적이나 챔버 내를 감압하는 배기 설비의 능력에 따라, 챔버 내의 압력이 일정하게 유지되도록 적절히 설정하면 좋다.
- [0084] [피에칭 부재]
- [0085] 본 실시형태에 의한 에칭 방법에 의해 에칭하는 피에칭 부재는 에칭의 대상인 에칭 대상물을 갖지만, 에칭의 대상이 아닌 비에칭 대상물을 더 갖고 있어도 좋다.
- [0086] 피에칭 부재가 에칭 대상물과 비에칭 대상물을 갖는 경우에는, 피에칭 부재는 에칭 대상물로 형성되어 있는 부분과 비에칭 대상물로 형성되어 있는 부분을 갖는 부재여도 좋고, 에칭 대상물과 비에칭 대상물의 혼합물로 형성되어 있는 부재여도 좋다. 또한, 피에칭 부재는 에칭 대상물, 비에칭 대상물 이외의 것을 갖고 있어도 좋다.
- [0087] 또한, 피에칭 부재의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 판상, 박상, 막상, 분말상,괴상이어도 좋다. 피에칭 부재의 예로서는, 전술한 반도체 기판을 들 수 있다.
- [0088] [에칭 대상물]
- [0089] 에칭 대상물은 규소를 함유하는 재료만으로 형성되어 있는 것이어도 좋고, 규소를 함유하는 재료만으로 형성되어 있는 부분과 다른 재질로 형성되어 있는 부분을 갖는 것이어도 좋고, 규소를 함유하는 재료와 다른 재질의 혼합물로 형성되어 있는 것이어도 좋다. 규소를 함유하는 재료로서는, 예를 들면 산화규소, 질화규소, 폴리실리콘, 실리콘게르마늄(SiGe)을 들 수 있다. 이들 규소를 함유하는 재료는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0090] 산화규소의 예로서는, 이산화규소(SiO_2)를 들 수 있다. 또한, 질화규소란, 규소 및 질소를 임의의 비율로 갖는 화합물을 가리키고, 예로서는 Si_3N_4 를 들 수 있다. 질화규소의 순도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이다.
- [0091] 또한, 에칭 대상물의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 판상, 박상, 막상, 분말상,괴상이어도 좋다. 또한, 에칭 대상물에는 패턴이나 홀 등의 형상이 형성되어 있어도 좋고, 형성되어 있지 않아도 좋다.
- [0092] [비에칭 대상물]
- [0093] 비에칭 대상물은 상기 에칭 화합물과 실질적으로 반응하지 않거나, 또는 상기 에칭 화합물과의 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, 아모르퍼스 카본, 질화티타늄이나, 구리, 니켈, 코발트 등의 금속이나, 이들 금속의 산화물, 질화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 취급성 및 입수 용이성의 관점에서, 포토레지스트, 아모르퍼스 카본이 보다 바람직하다.

[0094] 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 이용하여, 에칭 대상물을 소정의 형상으로 가공한다(예를 들면, 피에칭 부재가 갖는 막상의 에칭 대상물을 소정의 막두께로 가공한다)는 등의 방법에 이용할 수 있으므로, 반도체 소자의 제조에 대하여 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.

[0095] 다음으로, 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 이용하여 에칭을 행하는 플라즈마 에칭 장치이다. 먼저, 도 1의 에칭 장치에 대하여 설명한다.

[0096] 도 1의 에칭 장치는 내부에서 에칭이 행하여지는 챔버(3)와, 챔버(3)의 내부에 플라즈마를 생성하는 플라즈마 발생 장치(도시 생략)와, 에칭하는 피에칭 부재(4)를 챔버(3)의 내부에 지지하는 스테이지(5)와, 스테이지(5)를 개재해서 피에칭 부재(4)를 냉각하는 냉각부(6)와, 피에칭 부재(4)의 온도를 측정하는 온도계(도시 생략)와, 챔버(3)의 내부를 감압하는 진공 펌프(8)와, 챔버(3)의 내부의 압력을 측정하는 압력계(7)를 구비하고 있다.

[0097] 플라즈마 발생 장치의 플라즈마 생성 기구의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니고, 평행판에 고주파 전압을 가하는 것이어도 좋고, 코일에 고주파 전류를 흘리는 것이어도 좋다. 플라즈마 중에서 피에칭 부재(4)에 고주파 전압을 가하면 피에칭 부재(4)에 부(負)의 전압이 가해지고, 플러스 이온이 피에칭 부재(4)에 고속 또한 수직으로 입사하므로, 이방성 에칭이 가능해진다. 도 1의 에칭 장치에 있어서는, 스테이지(5)와 플라즈마 발생 장치의 고주파 전원이 접속되어 있어, 스테이지(5)에 고주파 전압을 인가할 수 있도록 되어 있다.

[0098] 또한, 도 1의 에칭 장치는 챔버(3) 내부에 에칭 가스를 공급하는 에칭 가스 공급부를 구비하고 있다. 이 에칭 가스 공급부는 에칭 화합물의 가스를 공급하는 에칭 화합물 가스 공급부(1)와, 희석 가스를 공급하는 희석 가스 공급부(2)와, 에칭 화합물 가스 공급부(1)와 챔버(3)를 접속하는 배관과, 희석 가스 공급부(2)와 챔버(3)를 접속하는 배관을 갖고 있다. 또한, 희석 가스 공급부(2)와 마찬가지로의 형태로, 첨가 가스를 공급하는 설비를 병설해도 좋다(도시 생략). 또한, 챔버(3) 내에 공급된 에칭 가스 등의 가스는 도시하지 않은 배기용 배관을 통해서 챔버(3) 외로 배출 가능하게 되어 있다.

[0099] 그리고, 에칭 가스로서 에칭 화합물 가스를 사용하는 경우에는, 챔버(3)의 내부를 진공 펌프(8)로 감압한 후에, 에칭 화합물 가스 공급부(1)로부터 에칭 화합물 가스를 송출함으로써, 배관을 통해서 에칭 화합물 가스를 챔버(3)에 공급하면 좋다.

[0100] 또한, 에칭 가스로서 에칭 화합물 가스와 불활성 가스 등의 희석 가스의 혼합 가스를 사용하는 경우에는, 챔버(3)의 내부를 진공 펌프(8)로 감압한 후에, 에칭 화합물 가스 공급부(1)로부터 에칭 화합물 가스를 송출함과 아울러, 희석 가스 공급부(2)로부터 희석 가스를 송출하면 좋다. 이것에 의해, 챔버(3) 내에 있어서 에칭 화합물 가스와 희석 가스가 혼합되어서 에칭 가스가 된다.

[0101] 본 실시형태에 의한 에칭 방법은, 도 1의 에칭 장치와 같은, 반도체 소자 제조 공정에 사용되는 일반적인 플라즈마 에칭 장치를 이용하여 행할 수 있고, 사용 가능한 에칭 장치의 구성은 특별히 한정되지 않는다.

[0102] 예를 들면, 챔버(3)의 온도 조절 기구의 구성은 피에칭 부재(4)의 온도를 임의의 온도로 조절할 수 있으면 되므로, 도 1의 에칭 장치와 같이 외부에 부착된 냉각부(6)로 챔버(3)의 외측으로부터 스테이지(5)를 냉각하는 구성이어도 좋고, 스테이지(5)를 냉각하는 냉각부를 스테이지(5) 상에 직접 구비하는 구성이어도 좋다.

[0103] 실시예

[0104] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 고비점 불순물을 다양한 농도로 함유하는 에칭 화합물의 가스를 조제했다. 에칭 화합물의 가스의 조제예를 이하에 설명한다.

[0105] (조제예 1)

[0106] 망간강제의 용량 1L의 실린더(밀폐 가능한 원통형 용기)를 5개 준비했다. 그것들 실린더를 순서대로 실린더 A, 실린더 B, 실린더 C, 실린더 D, 실린더 E라고 부른다. 실린더 A에는 디플루오로메탄(압력 101kPa에서의 비점:

-52℃) 500g을 충전하고, -50℃로 냉각함으로써 액화시켜, 100kPa보다 약간 높은 압력 상태에서 액상부와 기상부를 형성시켰다. 실린더 B, C, D, E는 진공 펌프로 내부를 1kPa 이하로 감압한 후에 -196℃로 냉각했다.

[0107] 실린더 A의 기상부가 존재하고 있는 상측 출구로부터 디플루오로메탄의 가스 400g을 발출하고, 감압 상태의 실린더 B로 이송했다. 실린더 A에 남은 디플루오로메탄 100g을 샘플 1-1로 한다. 그 후, 실린더 A에 잔존하고 있는 디플루오로메탄의 가스를 상측 출구로부터 발출하고, 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 불순물의 농도의 측정은, 불화수소와 물에 대해서는 적외 분광 분석법으로, 디클로로메탄과 트리플루오로메탄에 대해서는 가스 크로마토그래피법으로 행했다.

표 1

	불화수소	물	디클로로메탄	트리플루오로메탄
	비점 20℃	비점 100℃	비점 40℃	비점 -82℃
샘플 1-1	9523	5329	8492	1
샘플 1-2	1225	483	1103	17
샘플 1-3	203	68	174	187
샘플 1-4	54	8	32	983
샘플 1-5	6	1	4	5822

*)수치의 단위는 체적ppm이다.

[0108]

[0109] 다음으로, 실린더 B의 온도를 -50℃로 승온해서 액상부와 기상부를 형성시키고, 실린더 B의 기상부가 존재하고 있는 상측 출구로부터 디플루오로메탄의 가스 300g을 발출하고, 감압 상태의 실린더 C로 이송했다. 실린더 B에 남은 디플루오로메탄 100g을 샘플 1-2로 한다. 그 후, 실린더 B에 잔존하고 있는 디플루오로메탄의 가스를 상측 출구로부터 발출하고, 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0110] 또한, 실린더 C의 온도를 -50℃로 승온해서 액상부와 기상부를 형성시키고, 실린더 C의 기상부가 존재하고 있는 상측 출구로부터 디플루오로메탄의 가스 200g을 발출하고, 감압 상태의 실린더 D로 이송했다. 실린더 C에 남은 디플루오로메탄 100g을 샘플 1-3으로 한다. 그 후, 실린더 C에 잔존하고 있는 디플루오로메탄의 가스를 상측 출구로부터 발출하고, 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0111] 또한, 실린더 D의 온도를 -50℃로 승온해서 액상부와 기상부를 형성시키고, 실린더 D의 기상부가 존재하고 있는 상측 출구로부터 디플루오로메탄의 가스 100g을 발출하고, 감압 상태의 실린더 E로 이송했다. 실린더 D에 남은 디플루오로메탄 100g을 샘플 1-4로 한다. 그 후, 실린더 D에 잔존하고 있는 디플루오로메탄의 가스를 상측 출구로부터 발출하고, 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0112] 또한, 실린더 E 내의 디플루오로메탄 100g을 샘플 1-5로 한다. 실린더 E의 기상부가 존재하고 있는 상측 출구로부터 디플루오로메탄의 가스를 발출하고, 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0113] (조제예 2)

[0114] 에칭 화합물로서 염소 가스(압력 101kPa에서의 비점: -34℃)를 사용한 점과, 액화 온도를 -30℃로 한 점 이외에는, 조제예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 샘플 2-1~2-5를 조제했다. 그리고, 각각의 샘플에 함유되는 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 불순물의 농도의 측정은, 염화수소와 물에 대해서는 적외 분광 분석법으로, 디클로로메탄과 클로로포름에 대해서는 가스 크로마토그래피법으로 행했다.

표 2

	디클로로메탄	클로로포름	물	염화수소
	비점 40℃	비점 61℃	비점 100℃	비점 -85℃
샘플 2-1	6411	1582	10437	1
샘플 2-2	1252	288	1003	5
샘플 2-3	203	64	105	37
샘플 2-4	33	15	12	403
샘플 2-5	7	4	2	2873

*) 수치의 단위는 체적ppm이다.

[0115]

[0116]

(조제예 3)

[0117]

에칭 화합물로서 브롬화수소(압력 101kPa에서의 비점: -66℃)를 사용한 점과, 액화 온도를 -60℃로 한 점 이외에는, 조제예 1과 마찬가지로 조작을 행하여, 샘플 3-1~3-5를 조제했다. 그리고, 각각의 샘플에 함유되는 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법과 질량 분석법으로 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 불순물의 농도의 측정은, 물에 대해서는 적외 분광 분석법으로, 이산화탄소에 대해서는 가스 크로마토그래피법으로, 브롬 분자에 대해서는 질량 분석법으로 행했다.

표 3

	브롬	물	이산화탄소
	비점 58.5℃	비점 100℃	비점 -78.5℃
샘플 3-1	12048	11092	4
샘플 3-2	1921	1021	21
샘플 3-3	224	98	98
샘플 3-4	36	10	873
샘플 3-5	8	1	5729

*) 수치의 단위는 체적ppm이다.

[0118]

[0119]

(조제예 4)

[0120]

에칭 화합물로서 트리플루오로요오드메탄(압력 101kPa에서의 비점: -23℃)을 사용한 점과, 액화 온도를 -20℃로 한 점 이외에는, 조제예 1과 마찬가지로 조작을 행하여, 샘플 4-1~4-5를 조제했다. 그리고, 각각의 샘플에 함유되는 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 적외 분광 분석법과 질량 분석법으로 측정했다. 결과를 표 4에 나타낸다. 또한, 불순물의 농도의 측정은, 물, 불화수소, 요오드화수소에 대해서는 적외 분광 분석법으로, 요오드 분자에 대해서는 질량 분석법으로 행했다.

표 4

	요오드	물	불화수소	요오드화수소
	비점 184.3°C	비점 100°C	비점 20°C	비점 -35°C
샘플 4-1	14032	5031	4288	51
샘플 4-2	1014	783	1108	134
샘플 4-3	114	94	210	382
샘플 4-4	9	11	61	1082
샘플 4-5	1	2	15	3243

*)수치의 단위는 체적ppm이다.

[0121]

[0122]

(조제예 5)

[0123]

에칭 화합물로서 프로필렌(압력 101kPa에서의 비점: -48°C)을 사용한 점과, 액화 온도를 -45°C로 한 점 이외에는, 조제예 1과 마찬가지로의 조제를 행하여, 샘플 5-1~5-5를 조제했다. 그리고, 각각의 샘플에 함유되는 고비점 불순물 등의 각종 불순물의 농도를 적외 분광 분석법과 가스 크로마토그래피법으로 측정했다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 불순물의 농도의 측정은, 물에 대해서는 적외 분광 분석법으로, 벤젠, 시클로헥산, 에탄에 대해서는 가스 크로마토그래피법으로 행했다.

표 5

	벤젠	시클로헥산	물	에탄
	비점 80°C	비점 81°C	비점 100°C	비점 -89°C
샘플 5-1	9374	8203	12076	3
샘플 5-2	1052	983	1186	13
샘플 5-3	114	108	110	121
샘플 5-4	14	9	13	913
샘플 5-5	3	2	3	5722

*)수치의 단위는 체적ppm이다.

[0124]

[0125]

(실시예 1)

[0126]

반도체 웨이퍼의 표면 상에, 두께 1000nm의 질화규소막을 형성하고, 또 그 위에 두께 500nm의 레지스트막을 형성했다. 노광 및 현상을 행함으로써 레지스트막에 직경 200nm의 홀을 형성하고, 이것을 시험체로 했다. 그리고, 에칭 가스를 사용해 시험체의 에칭을 행했다.

[0127]

에칭 장치로서는, 삼크 가부시키가이샤제의 ICP 에칭 장치 RIE-230iP를 사용했다. 구체적으로는, 샘플 1-5의 디플루오로메탄을 유량 10mL/min으로, 아르곤을 유량 40mL/min으로 각각 독립적으로 챔버 내에 도입하고, 챔버 내에서 혼합해 에칭 가스를 조제했다.

[0128]

다음으로, 고주파 전압을 500W로 인가하여, 챔버 내에서 에칭 가스를 플라즈마화했다. 그리고, 압력 3Pa, 시험체의 온도 -50°C, 바이어스 파워 100W의 에칭 조건으로, 챔버 내의 시험체의 에칭을 1분간 행했다.

[0129]

에칭이 종료하면, 시험체의 온도를 20°C로 함과 아울러, 아르곤을 유량 40mL/min으로 챔버 내에 도입하여, 시험체의 표면을 퍼지했다.

[0130]

퍼지가 종료하면, 챔버 내로부터 시험체를 인출해서 절단하고, 그 단면을 주사형 전자현미경으로 관찰해서 질화규소막의 두께를 측정하고, 질화규소막의 에칭 속도를 산출했다. 또한, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부를 확인했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 84nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 또한, 보잉 및 에칭 스톱의 발생의 유무에 대해서는, 단면의 주사형 현미경에 의한 관찰 결과로부터 판정했다.

표 6

	에칭 화합물	샘플 번호	고비점 불순물 농도 (체적ppm)	온도 (°C)	에칭 속도 (nm/min)	보잉	에칭 스톱
실시예 1	CH ₂ F ₂	1-5	2	-50	84	없음	없음
실시예 2	CH ₂ F ₂	1-5	2	-5	80	없음	없음
참고예 1	CH ₂ F ₂	1-5	2	25	79	없음	없음
실시예 3	CH ₂ F ₂	1-4	19	-50	87	없음	없음
실시예 4	CH ₂ F ₂	1-3	89	-50	91	없음	없음
비교예 1	CH ₂ F ₂	1-2	562	-50	83	발생	없음
비교예 2	CH ₂ F ₂	1-1	4669	-50	33	발생	발생
비교예 3	CH ₂ F ₂	1-1	4669	-5	81	발생	미량 발생
비교예 4	CH ₂ F ₂	1-1	4669	25	74	발생	없음
실시예 5	Cl ₂	2-5	3	-50	121	없음	없음
실시예 6	Cl ₂	2-4	12	-50	118	없음	없음
실시예 7	Cl ₂	2-3	74	-50	119	없음	없음
비교예 5	Cl ₂	2-2	509	-50	47	없음	발생
비교예 6	Cl ₂	2-1	3686	-50	32	없음	발생
실시예 8	HBr	3-5	2	-50	63	없음	없음
실시예 9	HBr	3-4	9	-50	67	없음	없음
실시예 10	HBr	3-3	64	-50	64	없음	없음
비교예 7	HBr	3-2	588	-50	28	없음	발생
비교예 8	HBr	3-1	4628	-50	21	없음	발생
실시예 11	CF ₃ I	4-5	4	-50	71	없음	없음
실시예 12	CF ₃ I	4-4	16	-50	74	없음	없음
실시예 13	CF ₃ I	4-3	84	-50	81	없음	없음
비교예 9	CF ₃ I	4-2	581	-50	33	발생	발생
비교예 10	CF ₃ I	4-1	4670	-50	18	발생	발생
실시예 14	C ₃ H ₆ +CF ₄	5-5	2	-50	137	없음	없음
실시예 15	C ₃ H ₆ +CF ₄	5-4	7	-50	133	없음	없음
실시예 16	C ₃ H ₆ +CF ₄	5-3	66	-50	134	없음	없음
비교예 11	C ₃ H ₆ +CF ₄	5-2	644	-50	42	없음	발생
비교예 12	C ₃ H ₆ +CF ₄	5-1	5931	-50	39	없음	발생

[0131]

[0132] (실시예 2)

[0133] 시험체의 온도를 -5°C로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 80nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0134] (참고예 1)

[0135] 시험체의 온도를 25°C로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 79nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0136] (실시예 3)

[0137] 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 1-4의 디플루오로메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 87nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0138] (실시예 4)

[0139] 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 1-3의 디플루오로메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 91nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0140] (비교예 1)

[0141] 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 1-2의 디플루오로메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의

확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 질화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 에칭 속도는 83nm/min이었다.

(비교예 2)

샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 1-1의 디플루오로메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 질화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 또한, 에칭 속도는 33nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

(비교예 3)

시험체의 온도를 -5℃로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 질화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 에칭 속도는 81nm/min이었다.

(비교예 4)

시험체의 온도를 25℃로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 질화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 에칭 속도는 74nm/min이었다.

(실시예 5)

두께 1000nm의 질화규소막 대신에 두께 1000nm의 폴리실리콘막을 형성한 점과, 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 2-5의 염소 가스를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 121nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

(실시예 6)

2-5의 염소 가스 대신에 샘플 2-4의 염소 가스를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 118nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

(실시예 7)

2-5의 염소 가스 대신에 샘플 2-3의 염소 가스를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 119nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

(비교예 5)

2-5의 염소 가스 대신에 샘플 2-2의 염소 가스를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 47nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

(비교예 6)

2-5의 염소 가스 대신에 샘플 2-1의 염소 가스를 사용한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 32nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

- [0158] (실시예 8)
- [0159] 두께 1000nm의 질화규소막 대신에 두께 1000nm의 폴리실리콘막을 형성한 점과, 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 3-5의 브롬화수소를 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 63nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0160] (실시예 9)
- [0161] 3-5의 브롬화수소 대신에 샘플 3-4의 브롬화수소를 사용한 점 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 67nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0162] (실시예 10)
- [0163] 3-5의 브롬화수소 대신에 샘플 3-3의 브롬화수소를 사용한 점 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 64nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0164] (비교예 7)
- [0165] 3-5의 브롬화수소 대신에 샘플 3-2의 브롬화수소를 사용한 점 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 28nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.
- [0166] (비교예 8)
- [0167] 3-5의 브롬화수소 대신에 샘플 3-1의 브롬화수소를 사용한 점 이외에는, 실시예 8과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 폴리실리콘막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 21nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.
- [0168] (실시예 11)
- [0169] 두께 1000nm의 질화규소막 대신에 두께 1000nm의 산화규소막을 형성한 점과, 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에 샘플 4-5의 트리플루오로요오드메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 산화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 71nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0170] (실시예 12)
- [0171] 4-5의 트리플루오로요오드메탄 대신에 샘플 4-4의 트리플루오로요오드메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 산화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 74nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0172] (실시예 13)
- [0173] 4-5의 트리플루오로요오드메탄 대신에 샘플 4-3의 트리플루오로요오드메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 산화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 81nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.
- [0174] (비교예 9)
- [0175] 4-5의 트리플루오로요오드메탄 대신에 샘플 4-2의 트리플루오로요오드메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 산화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 81nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 산화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 또한, 에칭 속도는 33nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

[0176] (비교예 10)

[0177] 4-5의 트리플루오로요오드메탄 대신에 샘플 4-1의 트리플루오로요오드메탄을 사용한 점 이외에는, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 산화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 산화규소막 중 레지스트막의 직하부에서 구멍의 직경이 커지는 보잉의 발생이 관측되고, 가로 방향의 에칭이 진행된 것이 확인되었다. 또한, 에칭 속도는 18nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

[0178] (실시예 14)

[0179] 샘플 1-5의 디플루오로메탄 대신에, 샘플 5-5의 프로필렌과 순도 99.99체적%의 테트라플루오로메탄의 혼합물을 사용한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 상세하게 설명하면, 샘플 5-5의 프로필렌을 유량 10mL/min으로, 테트라플루오로메탄을 유량 10mL/min으로, 아르곤을 유량 30mL/min으로 각각 독립적으로 챔버 내에 도입하고, 챔버 내에서 혼합해 에칭 가스를 조제했다.

[0180] 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 137nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0181] (실시예 15)

[0182] 샘플 5-5의 프로필렌 대신에 샘플 5-4의 프로필렌을 사용한 점 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 133nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0183] (실시예 16)

[0184] 샘플 5-5의 프로필렌 대신에 샘플 5-3의 프로필렌을 사용한 점 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 보잉 및 에칭 스톱이 발생하지 않고, 에칭 속도 134nm/min으로 정상적으로 에칭이 진행된 것이 확인되었다.

[0185] (비교예 11)

[0186] 샘플 5-5의 프로필렌 대신에 샘플 5-2의 프로필렌을 사용한 점 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 42nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

[0187] (비교예 12)

[0188] 샘플 5-5의 프로필렌 대신에 샘플 5-1의 프로필렌을 사용한 점 이외에는, 실시예 14와 마찬가지로의 조작을 행하여, 시험체의 에칭을 행했다. 질화규소막의 에칭 속도와, 보잉 및 에칭 스톱이 발생했는지 여부의 확인 결과를 표 6에 나타낸다. 표 6에 나타내는 바와 같이, 에칭 속도는 39nm/min으로, 에칭 스톱의 발생이 확인되었다.

부호의 설명

- | | |
|-------------------------|--------------|
| [0189] 1: 에칭 화합물 가스 공급부 | 2: 희석 가스 공급부 |
| 3: 챔버 | 4: 피에칭 부재 |
| 5: 스테이지 | 6: 냉각부 |
| 7: 압력계 | 8: 진공 펌프 |

도면

도면1

