

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年12月8日 (08.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/117082 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/3065 [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009865
- (22) 国際出願日: 2005年5月30日 (30.05.2005)
- (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2004-161002 2004年5月31日 (31.05.2004) JP
特願2004-161148 2004年5月31日 (31.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞ヶ関1-3-1 Tokyo (JP). 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関屋章 (SEKIYA, Akira) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 杉本達也 (SUGIMOTO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 山田俊郎 (YAMADA, Toshiro) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 間瀬貴信 (MASE, Takanobu)
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI, Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田3丁目6番1号 さんしんヒロセビル5階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DRY ETCHING GASES AND METHOD OF DRY ETCHING

(54) 発明の名称: ドライエッチングガスおよびドライエッチング方法

(57) Abstract: A dry etching gas comprising a C₄₋₆ fluorine compound which has an ether bond or carbonyl group and one or more fluorine atoms in the molecule and is constituted only of carbon, fluorine, and oxygen atoms and in which the ratio of the number of fluorine atoms to the number of carbon atoms (F/C) is 1.9 or lower (provided that the compound is neither a fluorine compound having one cyclic ether bond and one carbon-carbon double bond nor a saturated fluorine compound having one carbonyl group); a mixed dry etching gas comprising the dry etching gas and at least one gas selected from the group consisting of rare gases, O₂, O₃, CO, CO₂, CHF₃, CH₂F₂, CF₄, C₂F₆, and C₃F₈; and a method of dry etching which comprises converting either of these dry etching gases into a plasma and processing a semiconductor material with the plasma. The dry etching gases can be safely used, are reduced in influence on the global environment, and can highly selectively dry-etch a semiconductor material at a high dry etching rate to form a satisfactory pattern shape. The dry etching method employs either of these dry etching gases.

(57) 要約: 本発明は、分子内に、エーテル結合またはカルボニル基、およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比 (F/C) が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物 (ただし、環状エーテル結合が1個で炭素間二重結合が1個である含フッ素化合物、およびカルボニル基が1個である含フッ素飽和化合物を除く。) からなるドライエッチングガス; 希ガス、O₂、O₃、CO、CO₂、CHF₃、CH₂F₂、CF₄、C₂F₆及びC₃F₈からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、前記ドライエッチングガスからなる混合ドライエッチングガス; これらのドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工するドライエッチング方法; 等である。本発明によれば、安全に使用でき、地球環境に及ぼす影響が小さく、半導体材料に対して高選択的かつ高ドライエッチングレートでパターン形状の良好なドライエッチングを実現できるドライエッチングガス、及びこのドライエッチングガスを用いるドライエッチング方法等が提供される。

WO 2005/117082 A1

明 細 書

ドライエッチングガスおよびドライエッチング方法

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体装置の製造分野において有用なドライエッチングガス、およびこのドライエッチングガスを用いるドライエッチング方法に関する。

背景技術

- [0002] 近年、VLSI(大規模集積回路)、ULSI(超大規模集積回路)などに見られるように、半導体装置の高集積化および高性能化がますます進展している。これに伴い、半導体装置の製造に用いられるドライエッチングガスに対する技術的要求がますます厳しくなっている。

従来、ドライエッチングガスとしては、四フッ化炭素、オクタフルオロシクロブタンなどの飽和フルオロカーボン類が主に用いられてきた。しかし、これらのガスは大気中の寿命が数千年以上と極めて長く、地球温暖化への悪影響が指摘されており、その使用が制限されつつある。そのため、それらの代替物としてヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン、ヘキサフルオロ-2-ブチン、オクタフルオロシクロペンテンなどの分子内に炭素-炭素二重結合あるいは炭素-炭素三重結合を有する含フッ素化合物などが開発されてきている。

- [0003] しかしながら、これらの含フッ素化合物をシリコン酸化物に代表されるシリコン化合物層のドライエッチングに適用した場合、ドライエッチング条件によってはマスクとして機能するフォトリソグラフィやポリシリコンなどの保護膜に対する選択性が低くなる場合があった。特に、100ナノメートル以下のサイズのパターンに対してはマスクとして使用するレジストの問題もあり、高選択的に高アスペクト比を有するパターン形成を高速で行うことが困難であった。

- [0004] また、酸素原子を含有するフッ素化合物をドライエッチングに適用することも試みられている。例えば、特開平10-27781号公報、特開平11-140441号公報、特開平10-223614号公報、国際公開第2002/66452号パンフレットには、エーテル結合を有するドライエッチング用フッ素化合物として、六フッ化プロペンオキシド(C₃F₆O)

O)やヘキサフルオロメチルビニルエーテル(C_3F_6O)、オクタフルオロエチルビニルエーテル(C_4F_8O)、デカフルオロプロピルビニルエーテル($C_5F_{10}O$)、環状エーテル構造およびフッ素原子を有するヘテロ五員環化合物が提案されている。また、特開平6-163476号公報、特開平10-27781号公報、特表2004-536448号公報には、ヘキサフルオロアセトン(CF_3COCF_3)やトリフルオロアセチルフルオリド(CF_3COF)、パーフルオロシクロペンタン(ヘテロ飽和環状化合物)をドライエッチングガスとして用いることが提案されている。

しかしながら、これらの文献に記載されたドライエッチングガスには、レジストに対する選択性が十分でないという問題がある。

- [0005] また、特開平2002-134479号公報では、ドライエッチングガスとして、オクタフルオロシクロブタン(C_4F_8)やオクタフルオロシクロペンテン(C_5F_8)を用い、これらのドライエッチングガスに一酸化炭素を添加することにより、高アスペクト比を達成する技術が開示されている。しかしながら、この技術は工業的にコスト高であるという問題点を有していた。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、このような従来技術の実情に鑑みてなされたものであり、安全に使用でき、地球環境に及ぼす影響が小さく、半導体材料に対して高選択的かつ高ドライエッチングレートでパターン形状の良好なドライエッチングを実現することができるドライエッチングガス、およびこのドライエッチングガスを用いるドライ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] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の分子構造を有する含フッ素化合物をドライエッチングガスとして使用することにより、高ドライエッチングレートかつ選択性の高いドライエッチングが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0008] すなわち、本発明は、

(1)分子内に、エーテル結合またはカルボニル基、およびフッ素原子を有し、炭素原

- 子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物(ただし、環状エーテル結合が1個で炭素間二重結合が1個である含フッ素化合物、およびカルボニル基が1個である含フッ素飽和化合物を除く。)からなるドライエッチングガス、
- (2)前記炭素数4~6の含フッ素化合物が、炭素間不飽和結合を有するものである(1)に記載のドライエッチングガス、
- (3)前記炭素数4~6の含フッ素化合物が、環状エーテル構造を有するものである(1)に記載のドライエッチングガス、
- (4)希ガス、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 および C_3F_8 からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、(1)に記載のドライエッチングガスからなる混合ドライエッチングガス、
- (5)(1)に記載のドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工することを特徴とするドライエッチング方法、
- (6)前記半導体材料が、シリコン酸化物であることを特徴とする(5)に記載のドライエッチング方法、
- (7)(4)に記載の混合ドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工することを特徴とするドライエッチング方法、
- (8)前記半導体材料が、シリコン酸化物であることを特徴とする(7)に記載のドライエッチング方法、
- (9)(5)または(7)に記載のドライエッチング方法に従って半導体材料を加工する工程を有するドライエッチングされた半導体材料の製造方法、
- (10)(9)に記載のドライエッチングされた半導体材料の製造方法により得られたドライエッチングされた半導体材料、
- (11)(10)に記載のドライエッチングされた半導体材料を用いてなる半導体装置、を提供するものである。

発明の効果

- [0009] 本発明のドライエッチングガスを用いてドライエッチングを行うと、強固な原子間結合を有するフルオロカーボン膜の形成が促され、高耐プラズマ性の重合体膜が半導

体材料(被エッチング基体)上に形成されると推定される。そのため、高い選択性を持ちつつ、アスペクト比の高いドライエッチングを行うことができる。特に、コンタクトホール形成においては形状の良好なホールを形成することができる。

また、本発明のドライエッチングガスは安全に使用でき、しかも、大気中での寿命がさほど長くなく、地球環境に及ぼす影響が小さいものである。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 1)ドライエッチングガス

本発明のドライエッチングガスは、(A)分子内にエーテル結合(—O—)とフッ素原子とを有する含フッ素化合物(以下、「含フッ素化合物A」という。)、又は(B)分子内にカルボニル基とフッ素原子とを有する含フッ素化合物(以下、「含フッ素化合物B」という。)からなることを特徴とする。

[0011] なお、含フッ素化合物Aと含フッ素化合物Bとはそれぞれ単独で又は混合して用いることができる。また、以下に列挙するいずれの化合物もそれぞれ単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。

[0012] (A)含フッ素化合物A

含フッ素化合物Aとは具体的には、分子内にエーテル結合およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物(ただし、環状エーテル結合が1個で炭素間二重結合が1個である含フッ素化合物を除く。)である。

[0013] また、含フッ素化合物Aとしてより具体的には、

(A-1)分子内にエーテル結合およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物であって、エーテル結合が直鎖状エーテル構造を形成してなるものである含フッ素化合物、

(A-2)分子内にエーテル結合およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物であって、エーテル結合がオキ

サイドエーテル結合である含フッ素化合物、

(A-3) 分子内に1個のエーテル結合、複数の炭素間二重結合、およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物であって、エーテル結合が環状エーテル構造を形成してなるものである含フッ素化合物、

(A-4) 分子内に1個のエーテル結合、炭素間三重結合、およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物であって、エーテル結合が環状エーテル構造を形成してなるものである含フッ素化合物、及び

(A-5) 分子内に、複数のエーテル結合、およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物であって、エーテル結合が環状エーテル構造を形成してなるものである含フッ素化合物が挙げられる。

- [0014] なお、オキサイドエーテル結合とは、エチレンオキサイドに代表されるように、隣接する2個の炭素原子同士が直接結合すると共に、1個の酸素原子を介して両炭素原子が結合している場合の結合形式をいう。環状エーテル構造を形成するエーテル結合とはオキサイドエーテル結合以外の環状エーテル構造を形成するエーテル結合をいい、環状エーテル構造を形成するエーテル結合とオキサイドエーテル結合とは一般に異なるものであると解されている。
- [0015] このような含フッ素化合物Aとしては、地球温暖化に対する寄与が小さいことから、(a)炭素間不飽和結合、(b)環状エーテル構造、又は(c)オキサイドエーテル結合を有することが好ましい。
- [0016] (a)炭素間不飽和結合は二重結合又は三重結合のいずれでもよいが、前記と同様の観点より、(a-1)複数の炭素間二重結合、又は(a-2)炭素間三重結合を有する化合物がより好ましい。
- [0017] 炭素間二重結合又は炭素間三重結合が複数存在する場合、その個数としては、通

常、2～3個程度である。一方、(b)環状エーテル構造又は(c)オキサドエーテル結合が複数存在する場合、その個数としては、通常、2～3個程度である。なお、エーテル結合が直鎖状エーテル構造を形成してなるものである場合も同様である。環状エーテル構造又は直鎖状エーテル構造という場合、エーテル結合を1個含む当該構造単位を1個と数える。

[0018] 含フッ素化合物Aは、例えば、前記国際公開第2002/66452号パンフレットに記載される、分子内に環状エーテル構造とフッ素原子とを有するヘテロ五員環化合物に比して、半導体材料に対して高選択的かつ高ドライエッチングレートでパターン形状の良好なドライエッチングを実現することができるという利点を有する。かかる効果の観点から、含フッ素化合物Aとしては、好ましくは(A-1)～(A-5)の化合物、より好ましくは(A-2)～(A-5)の化合物、さらに好ましくは(A-3)又は(A-4)の化合物である。

[0019] また、含フッ素化合物Aの炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)は、1.9以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、特に好ましくは1.5以下である。

炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が大きすぎると、ドライエッチングを行った際、炭素-フッ素結合からなる保護膜が被エッチング基体上に形成されるのに必要な前駆体であるCF₂やCFラジカル種の生成比率が低くなり、アスペクト比が低下するおそれがある。

[0020] 上記(a-1)の化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロビニル)エーテル、テトラフルオロフラン、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-ジオキシンなどの炭素数4の化合物;2,3,4,4,5,6-ヘキサフルオロ-4H-ピラン、1,1,2,3,4-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメキシ-1,3-ブタジエン、2-ジフルオロメチレン-4-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソールなどの炭素数5の化合物;ビス(ペンタフルオロアシルエーテル)、2,5-ビス(トリフルオロメチル)フラン、2,3-ビス(トリフルオロメチル)フラン、2,3-ビス(トリフルオロメキシ)-1,1,4,4-テトラフルオロ-1,3-ブタジエン、ビス(トリフルオロビニル)-テトラフルオロエチレングリコールなどの炭素数6の化合物;などが挙げられる。

- [0021] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物または炭素数5の化合物が好ましく、ビス(トリフルオロビニル)エーテル、テトラフルオロフラン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジオキシン、2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサフルオロ-4H-ピラン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメキシ-1, 3-ブタジエン、または2-ジフルオロメチレン-4-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソールがより好ましく、ビス(トリフルオロビニル)エーテル、またはテトラフルオロフランがさらに好ましく、ビス(トリフルオロビニル)エーテルが特に好ましい。
- [0022] 以上の化合物は、いずれも公知の化合物であり、例えば、有機合成化学に関する一般的な成書[例えば、Chemistry of Organic Fluorine Compounds(著者: Milos Hudlicky、出版社: JOHN WILLY & SONS INC、発行年: 1976年)、Chemistry of Organic Fluorine Compounds II(著者: Milos Hudlicky、Attila E. Pavlath、出版社: American Chemical Society、発行年: 1995年)]を参照して適宜合成することができる。また、ビス(トリフルオロビニル)エーテルについては、オランダ特許6605656号(Chemical Abstracts, Vol. 66, 65088s)に記載の方法により、製造・入手するのが好適である。
- [0023] 上記(a-2)の化合物の具体例としては、3, 3, 3-トリフルオロ-1-(トリフルオロメキシ)-1-プロピンなどの炭素数4の化合物; 3, 3, 3-トリフルオロ-1-(ペンタフルオロエトキシ)-1-プロピン、3, 3, 3-トリフルオロプロピニル-トリフルオロビニルエーテルなどの炭素数5の化合物; 1, 4-ビス(トリフルオロメキシ)-1, 1, 4, 4-テトラフルオロ-2-ブチン、ビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピニル)エーテルなどの炭素数6の化合物; などが挙げられる。
- [0024] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物または炭素数5の化合物が好ましく、3, 3, 3-トリフルオロ-1-(トリフルオロメキシ)-1-プロピン、3, 3, 3-トリフルオロ-1-(ペンタフルオロエトキシ)-1-プロピン、又は3, 3, 3-トリフルオロプロピニル-トリフルオロビニルエーテルがより好ましく、3, 3, 3-トリフルオロ-1-(トリフルオロメキシ)-1-プロピン、又は3, 3, 3-トリフルオロ-1-(ペンタフルオロエトキシ)-1-プロピンが特に好ま

しい。

- [0025] (a-2)の化合物も(a-1)の化合物と同様にいずれも公知の化合物であり、(a-1)の化合物と同様にして適宜合成することができる。また、3, 3, 3-トリフルオロ-1-(トリフルオロメキシ)-1-プロピンについては、文献Journal of Chemical Society, 1978, Vol. 43, p. 43に記載の方法により、製造・入手するのが好適である。
- [0026] 上記(b)の化合物の具体例としては、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジオキシン、テトラフルオロフラン、2, 4, 5-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、2, 2, 3, 3, 5, 6-ヘキサフルオロ-2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキシンなどの炭素数4の化合物; 2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサフルオロ-4H-ピラン、2-ジフルオロメチレン-4-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、2, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロ-2, 5-ジヒドロ-5-(トリフルオロメチル)-フラン、2, 2, 3, 3, 4-ペンタフルオロ-2, 3-ジヒドロ-5-(トリフルオロメチル)-フラン、2-(ジフルオロメチレン)-4, 4, 5-トリフルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジフルオロ-4, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、2-ジフルオロメチレン-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソール、4, 5-ジフルオロ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソールなどの炭素数5の化合物; 2-ペンタフルオロエトキシ-ペンタフルオロ-(3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン)、2-トリフルオロメキシ-ヘプタフルオロ-(3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン)、4-トリフルオロメキシ-ヘプタフルオロ-(5, 6-ジヒドロ-2H-ピラン)、2, 3-ビス(トリフルオロメキシ)フラン、2, 5-ビス(トリフルオロメキシ)フランなどの炭素数6の化合物; などが挙げられる。
- [0027] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物又は炭素数5の化合物が好ましく、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジオキサン、テトラフルオロフラン、2, 4, 5-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、2, 2, 3, 3, 5, 6-ヘキサフルオロ-2, 3-ジヒドロ-1, 4-ジオキシン、2, 3, 4, 4, 5, 6-ヘキサフルオロ-4H-ピラン、2-ジフルオロメチレン-4-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、2, 2, 3,

4, 5-ペンタフルオロ-2, 5-ジヒドロ-5-(トリフルオロメチル)-フラン、2, 2, 3, 3, 4-ペンタフルオロ-2, 3-ジヒドロ-5-(トリフルオロメチル)-フラン、2-(ジフルオロメチレン)-4, 4, 5-トリフルオロ-5-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジフルオロ-4, 5-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソール、又は4, 5-ジフルオロ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソールがより好ましく、テトラフルオロフランが特に好ましい。

[0028] 上記(c)の化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチル)オキシレン、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンモノオキサイドなどの炭素数4の化合物;ヘキサフルオロシクロペンタジエンモノオキサイド、ヘキサフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイド、ペンタフルオロエチル-トリフルオロメチルオキシレン、オクタフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイド、オクタフルオロ-1-ペンテン-4, 5-エポキサイド、オクタフルオロ-1-ペンテン-3, 4-エポキサイドなどの炭素数5の化合物;ビス(ペンタフルオロエチル)オキシレン、ヘプタフルオロプロピル-トリフルオロメチルオキシレンなどの炭素数6の化合物;などが挙げられる。

[0029] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物または炭素数5の化合物が好ましく、ビス(トリフルオロメチル)オキシレン、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンモノオキサイド、ヘキサフルオロシクロペンタジエンモノオキサイド、ヘキサフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイド、ペンタフルオロエチル-トリフルオロメチルオキシレン、オクタフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイド、オクタフルオロ-1-ペンテン-4, 5-エポキサイド、又はオクタフルオロ-1-ペンテン-3, 4-エポキサイドがより好ましく、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンモノオキサイド、又はオクタフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイドが特に好ましい。

[0030] 上記(c)の化合物もいずれも公知の化合物であり、前記(a-1)の化合物等と同様にして適宜合成することができる。また、オクタフルオロ-2-ペンテン-4, 5-エポキサイドについては、フランス特許1479871号に記載の方法により製造・入手するのが好適である。

[0031] (B)含フッ素化合物B

含フッ素化合物Bとは具体的には、分子内にカルボニル基およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物(ただし、カルボニル基が1個である含フッ素飽和化合物を除く。)である。

[0032] また、含フッ素化合物Bとしてより具体的には、

(B-1)分子内に1個のカルボニル基、炭素間不飽和結合及びフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物、及び

(B-2)分子内に、複数のカルボニル基、及びフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物が挙げられる。

[0033] このような含フッ素化合物Bとしては、地球温暖化に対する寄与が小さいことから、(m)炭素間不飽和結合、又は(n)複数のカルボニル基を有することが好ましい。

[0034] (m)炭素間不飽和結合は二重結合又は三重結合のいずれでもよく、二重結合又は三重結合は単数であっても複数であってもよい。含フッ素化合物B中の炭素間不飽和結合の数としては特に限定はないが、通常、1~3個程度である。一方、含フッ素化合物B中にカルボニル基が複数存在する場合、その数としては特に限定はないが、通常、2個程度である。

[0035] 含フッ素化合物Bは、例えば、前記特表2004-536448号公報に記載されるパーフルオロシクロペンタノンに比して、半導体材料に対して高選択的かつ高ドライエッチングレートでパターン形状の良好なドライエッチングを実現することができるという利点を有する。かかる効果の観点から、含フッ素化合物Bとしては、好ましくは(B-1)又は(B-2)の化合物、より好ましくは(B-2)の化合物である。

[0036] また、含フッ素化合物Bの炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)は、1.9以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.3以下である。

炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が大きすぎると、ドライエッチングを

行った際、炭素-フッ素結合から成る保護膜が被エッチング基体上に形成されるのに必要な前駆体である CF_2 やCFラジカル種の生成比率が低くなり、アスペクト比が低下するおそれがある。

- [0037] 上記(m)の化合物の具体例としては、テトラフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロメチルビニルケトン、ビス(トリフルオロメチル)ケテン、テトラフルオロジケテンおよびヘキサフルオロメチルアクリレートなどの炭素数4の化合物;テトラフルオロシクロペンタジエン、ヘキサフルオロ-2-シクロペンテン、ヘキサフルオロ-3-シクロペンテン、ヘキサフルオロジビニルケトン、ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン、オクタフルオロ-3-ペンテン-2-オン、オクタフルオロイソプロペニルアセテート、オクタフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロシクロペンテン-1, 3-ジオン、トリフルオロメチルトリフルオロアセチルケテンおよびオクタフルオロメチルエチルケテンなどの炭素数5の化合物;オクタフルオロ-2-シクロヘキセン、オクタフルオロ-3-シクロヘキセン、オクタフルオロ-4-ヘキシン-3-オン、オクタフルオロ-3-ヘキシン-2-オン、デカフルオロ-3-ヘキセン-2-オン、およびデカフルオロ-4-ヘキセン-3-オンなどの炭素数6の化合物;などが挙げられる。
- [0038] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物または炭素数5の化合物が好ましく、テトラフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロメチルビニルケトン、テトラフルオロシクロペンタジエン、ヘキサフルオロ-2-シクロペンテン、ヘキサフルオロ-3-シクロペンテン、ヘキサフルオロジビニルケトン、またはヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンがより好ましく、ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンまたはテトラフルオロシクロブテンが特に好ましい。
- [0039] 以上の化合物はいずれも公知の化合物であり、含フッ素化合物Aと同様にして適宜合成することができる。また、テトラフルオロシクロブテンについては、Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1977, Vol. 235, 103記載の方法により、また、ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンについては、Synthesis, 1984, Vol. 11, 924に記載の方法により製造・入手するのが好適である。
- [0040] 前者では、市販のヘキサフルオロシクロブテンとベンジルアルコールなどのアルコ

ールとを、塩基の存在下に付加-脱離させて対応するアルコキシド体を合成し、さらに加熱処理を行うことにより、テトラフルオロシクロブテノンを得ることができる。

後者では、トリフルオロ酢酸エチルとトリフェニルメチルホスホニウムブロミドを塩基存在下に反応させることにより、トリフルオロアセチルメチレントリフェニルホスホネートを合成し、ついで、トリフルオロアセチルクロリドと反応させた後に高真空下、高温処理を施すことで目的のヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンを収率良く得ることができる。

- [0041] 上記(n)の化合物の具体例としては、テトラフルオロシクロ-1, 2-ブタンジオン及びヘキサフルオロ-2, 3-ブタンジオンなどの炭素数4の化合物;ヘキサフルオロ-1, 3-シクロペンタンジオン、ヘキサフルオロブタン-2-オン-3-ケテン、オクタフルオロ-2, 3-ペンタンジオン及びオクタフルオロ-2, 4-ペンタンジオンなどの炭素数5の化合物;オクタフルオロ-1, 3-シクロヘキサンジオン、オクタフルオロ-1, 4-シクロヘキサンジオン、デカフルオロ-2, 3-ヘキサンジオン、デカフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン及びデカフルオロ-2, 5-ヘキサンジオンなどの炭素数6の化合物などが挙げられる。
- [0042] これらの中でも、炭素原子数に対するフッ素原子数の比を小さくできることから、炭素数4の化合物又は炭素数5の化合物が好ましく、テトラフルオロシクロ-1, 2-ブタンジオン、ヘキサフルオロ-2, 3-ブタンジオン、オクタフルオロ-2, 3-ペンタンジオン、又はオクタフルオロ-2, 4-ペンタンジオンがより好ましく、テトラフルオロシクロ-1, 2-ブタンジオン又はヘキサフルオロ-2, 3-ブタンジオンが特に好ましい。
- [0043] 以上の化合物はいずれも公知の化合物であり、前記と同様にして適宜合成することができる。また、テトラフルオロシクロ-1, 2-ブタンジオンについては、米国特許3052710号記載の方法により、また、ヘキサフルオロ-2, 3-ブタンジオンについては、Journal of Organic Chemistry, 1965, Vol30, 2472に記載の方法により製造・入手するのが好適である。
- [0044] 前者では、テトラフルオロエチレンに、ナトリウムメキシドなどのメキシドを反応させてトリフルオロメキシエチレンを合成し、この化合物を高温下に2量化させて1, 2-ジメキシヘキサフルオロシクロブタンを得る。次いで、このものを濃硫酸で処理する

ことにより、目的とするテトラフルオロシクロ-1, 2-ブタンジオンを得ることができる。

後者では、2, 3-ジクロロヘキサフルオロ-2-ブテンをクロム酸で処理することにより、目的のヘキサフルオロ-2, 3-ブタンジオンを得ることができる。

[0045] 本発明のドライエッチングガスは、前記含フッ素化合物A及び／又は含フッ素化合物Bを合計量で、通常50容量%以上、好ましくは90容量%以上、より好ましくは95容量%以上、さらに好ましくは99容量%以上、特に好ましくは99.9容量%以上含有する。

[0046] 本発明のドライエッチングガスは、本発明の目的を阻害しない範囲で別種のドライエッチングガスや他の希釈ガスを含有することもできる。

[0047] 2) 混合ドライエッチングガス

本発明の混合ドライエッチングガスは、希ガス、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 および C_3F_8 からなる群から選ばれる少なくとも1種のガス(混合用ガス)と、本発明のドライエッチングガスとからなる。

本発明において、前記混合用ガスは一種単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。

[0048] 希ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノンおよびクリプトンが挙げられる。混合用ガスとして希ガスを用いる場合、その使用量は、本発明のドライエッチングガスに対して容量比で2~200が好ましく、5~150がより好ましい。希ガスを加えることにより、プラズマ中で発生するエッチング種の濃度制御やイオンエネルギーの制御が可能となる。希ガスは一種単独で、または二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0049] 混合用ガスとして、 O_2 および／または O_3 を用いる場合、その使用量は、本発明のドライエッチングガスに対して容量比で0.1~50が好ましく、0.5~30が特に好ましい。 O_2 および／または O_3 を加えることにより、プラズマ化して半導体材料を加工する際のエッチングストップが緩和できる。

[0050] 混合用ガスとして、 CO および／または CO_2 を用いる場合、その量は、本発明のドライエッチングガスに対して容量比で5~150が好ましく、10~100が特に好ましい。 CO および／または CO_2 を加えることにより、プラズマ化して半導体材料を加工する際にレジストやポリシリコンなどのマスクに対する選択性を向上させることができる。

- [0051] 混合用ガスとして、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 および C_3F_8 の少なくとも1種のガスを用いる場合、その量は、本発明のドライエッチングガスに対して容量比で、0.01～1が好ましく、さらには0.1～0.5が特に好ましい。 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 および C_3F_8 の少なくとも1種のガスを加えることにより、プラズマ化して半導体材料を加工する際に、ドライエッチング時のパターン形状が良好となり、エッチングレートが向上する。これらのガスは一種単独で、または二種以上を組み合わせる用いてもよい。
- [0052] 3)ドライエッチング方法
- 本発明のドライエッチング方法は、本発明のドライエッチングガスまたは混合ドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工することを特徴とする。
- [0053] 本発明のドライエッチングガスは、通常ボンベなどの容器に充填されて運搬され、ドライエッチング設備(ドライエッチングチャンバー)に接続・設置される。そして、該ボンベのバルブを開くことにより、本発明のドライエッチングガスが、プラズマの作用を受けるドライエッチングチャンバー内に導入され、エッチングガスにプラズマが作用し、ドライエッチングが進行する。
- [0054] ドライエッチングガスをプラズマ化する際のプラズマ発生装置としては、例えば、ヘリコン波方式、高周波誘導方式、平行平板タイプ、マグネトロンタイプ、マイクロ波タイプなどの装置が挙げられるが、高密度領域のプラズマ発生が容易な点でヘリコン波方式、高周波誘導方式またはマイクロ波方式の装置が好適に使用される。
- [0055] 本発明のドライエッチング方法におけるプラズマ密度は、 10^{10} イオン/cm³以上であることが好ましく、 10^{10} ～ 10^{13} イオン/cm³であることがより好ましい。プラズマ密度を 10^{10} ～ 10^{13} イオン/cm³とすることにより、高いドライエッチング速度および高選択性を確保することができ、微細なパターンを形成することが可能である。
- [0056] ドライエッチングに際しては、本発明のドライエッチングガスを、真空中に脱気したエッチングチャンバー内に、圧力が0.0013～1300Paにあるように導入することが好ましく、0.13～1.3Paになるように導入することがより好ましい。
- [0057] また、ドライエッチングに際して、半導体材料(被エッチング基体)の到達温度は、0～300℃であることが好ましく、60～250℃であることがより好ましく、80～200℃であることが特に好ましい。ドライエッチングの処理時間は、通常は0.5分～100分で

あるが、本発明の方法によれば高速ドライエッチングが可能なので、処理時間を2～10分として生産性を向上させることができる。

[0058] 本発明のドライエッチング方法が適用される半導体材料としては、シリコン酸化物、TEOS、BPSG、PSG、SOG、有機低誘電率材料であるHSQ (Hydrogen silsesquioxane)系膜、MSQ (Methyl silsesquioxane)系膜、PCB系膜、SiOC系膜およびSiOF系膜などが好適であり、シリコン酸化物が特に好適である。なお、上記HSQ系膜、MSQ系膜、PCB系膜、SiOC系膜およびSiOF系膜は、ポーラス系膜であっても良い。

[0059] ドライエッチングガスは、前記ドライエッチングチャンバー内へ導入する前後に、他の希釈ガスなどを混合して用いるのが好ましい。本発明においては、本発明の混合ドライエッチングガスを用いるのが特に好ましい。混合ドライエッチングガスとしては、予めドライエッチングガスに混合用ガスを添加してボンベなどの容器に充填しておいたものを用いてもよいが、ドライエッチング操作を行う直前、すなわちドライエッチングガスをドライエッチングチャンバー内に導入する前後に混合用ガスを添加して製造したものを用いるのが、コスト面などから好ましい。

用いる混合用ガスの添加割合およびその添加効果などは上記混合ドライエッチングガスの項で説明したのと同様である。

[0060] 本発明の前記ドライエッチング方法によれば、高選択的かつ高ドライエッチングレートでパターン形状の良好なドライエッチングが施された半導体材料を得ることができる。

[0061] 4)ドライエッチングされた半導体材料の製造方法、半導体材料および半導体装置
本発明のドライエッチングされた半導体材料の製造方法は、本発明のドライエッチング方法に従って半導体材料を加工する工程を有する。本発明の製造方法は、公知の半導体材料の製造過程におけるドライエッチング工程を本発明のドライエッチング方法に従って行うことにより実施することができる。

また本発明は、本発明の製造方法により得られたドライエッチングされた半導体材料をも提供する。本発明の半導体材料によれば、例えば、ホール等のパターン形状が良好であるので、金属配線不良という欠点が少なくなり、歩留まり向上という点で優

れた半導体装置の製造が可能になる。さらに、本発明のドライエッチングされた半導体材料を用いてなる半導体装置を提供する。当該装置の製造は、本発明の半導体材料を用い、公知の半導体装置の製造方法に従って行うことができる。

実施例

[0062] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」は「重量部」を表す。

[0063] なお、化合物の純度および収率は、下記に示すGC(ガスクロマトグラフィー)分析によって求めた。

測定機器: 日立製作所製G-5000

カラム: Neutrabond-1(長さ60m、内径0.25mm、膜厚1.5 μ m)

カラム温度: 10分間40 $^{\circ}$ Cに固定、その後10分間で240 $^{\circ}$ Cに昇温

インジェクション温度: 200 $^{\circ}$ C

キャリアーガス: 窒素(流量1mL/分)

検出器: FID、サンプル量: 1 μ l

内部標準物質: n-ブタン

[0064] [製造例1]ビス(トリフルオロビニル)エーテルのドライエッチング用サンプルの調製
(1-a) FOCCF₂CF₂OCF(CF₃)COFの合成

この化合物は、オランダ特許6605656号(Chemical Abstracts, Vol. 66, 650 88s)の記載にしたがって合成した。

SUS316製オートクレーブを十分に乾燥し、アルゴン雰囲気下に置いた。このオートクレーブ内に、フッ化セシウム5部、乾燥ジエチルグリコールジメチルエーテル50部およびジフルオロマロン酸ジフルオリド(シンクエスト社製)を90部仕込み、反応器をドライアイス/アセトン浴に浸して-78 $^{\circ}$ Cに冷却した。

そこへ、ヘキサフルオロプロペンオキシド(シンクエスト社製)98部をシリンダーからゆっくりとオートクレーブ内に供給した。反応混合物を-78 $^{\circ}$ Cで3時間攪拌した。反応混合物は2層に分離しており、オートクレーブの底バルブから下層のみを分取した。分取した下層(フルオロカーボン層)を、理論段数35段の蒸留塔(東科精機(株)製

、KS型蒸留塔)を用いて常圧精留を行ったところ、目的物の酸フルオリド($\text{FOCCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$)を122部得た。ジフルオロマロン酸ジフルオリドを基準とした収率は63%であった。

[0065] (1-b)ビス(トリフルオロビニル)エーテルの合成

SUS316製の反応器を良く乾燥し、アルゴン雰囲気下に置いた。この反応器内に、乾燥した炭酸ナトリウム150部、および上記(1-a)で得た酸フルオリド($\text{FOCCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$)100部を仕込んだ。この反応器を電気炉内に置き、ゆっくりと昇温して最終的に220℃まで加熱した。生成するガスをドライアイス/アセトン浴に浸したガラストラップで捕集したところ、目的物であるビス(トリフルオロビニル)エーテルを20部得た。原料である酸フルオリドを基準とした収率は35%であった。

[0066] (1-c)ビス(トリフルオロビニル)エーテルの精製

ガラス製丸底フラスコに、上記製造例(1-a)および(1-b)を繰り返して得た捕集物120部(ビス(トリフルオロビニル)エーテル:純度89重量%)を、理論段数35段の蒸留塔(東科精機(株)製、KS型蒸留塔)を用いて常圧精留を行った。蒸留塔塔頂部の冷媒温度は-10~-15℃に、留分トラップは-78℃に保った。この精留により、純度99.5重量%のビス(トリフルオロビニル)エーテルを43部得た。

次に、得られた純度99.5重量%のビス(トリフルオロビニル)エーテル40部をステンレス製シリンダーに移し、バルブを介して真空ラインに繋ぎ込み、ステンレス製シリンダーを液体窒素で冷却して凍結脱気を5回実施して、ドライエッチング評価用サンプル1[ビス(トリフルオロビニル)エーテル:純度99.99重量%]を調製した。

[0067] [製造例2]ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンのドライエッチング用サンプルの調製

(2-a)トリフルオロアセチルメチレントリフェニルホスホランの合成

この化合物は、文献(Synthesis, 1984, Vol. 11, 924)の記載にしたがって合成した。

三方活栓を付したガラス反応器を良く乾燥し、アルゴン雰囲気下に置いた。この反応器内に、メチルトリフェニルホスホニウムブロミド(東京化成工業(株)製)250部と乾燥ジエチルエーテル2500部を仕込み、反応器を-78℃に冷却した。そこへ、1.9

Mのフェニルリチウムのシクロヘキサノージエチルエーテル溶液(関東化学(株)製)392部をゆっくりと滴下して、1時間攪拌した。さらに、トリフルオロ酢酸エチルエステル(東京化成工業(株)製)66部を乾燥ジエチルエーテルに溶解させた溶液を -78°C でゆっくりと滴下して、1.5時間攪拌した。その後、ゆっくりと温度を室温まで上昇させ、室温にてさらに5時間攪拌した。反応器を氷水浴に浸して、4.8重量%の臭化水素酸1500部を加え、生成した沈殿物をろ取した。その沈殿物を塩化メチレン450部に溶解し、2重量%の炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、飽和食塩水で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターを使用して塩化メチレンを留去したところ固形分が得られた。

得られた固形分をベンゼンから再結晶して、トリフルオロアセチルメチレントリフェニルホスホランを146部得た。メチルトリフェニルホスホニウムブロミドを基準とした収率は70%であった。

[0068] (2-b)ビス(トリフルオロアセチル)メチレントリフェニルホスホランの合成

三方活栓、バブラーおよびコンデンサーを付したガラス反応器をアルゴン雰囲気下に置いた。この反応器に上記(2-a)で得たトリフルオロアセチルメチレントリフェニルホスホラン146部と乾燥トルエン2500部を仕込み、反応混合物を攪拌しながら 110°C に加熱した。そこへトリフルオロアセチルクロリド(アルドリッチ社製)68部をバブラーを介してバブリングさせながら反応器内に導入し、 110°C で4時間攪拌した。反応器を室温まで冷却してさらに1時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを使用して反応混合物から溶媒を留去し、得られた固形分をメタノール/水(容量比9:1)から再結晶したところ、ビス(トリフルオロアセチル)メチレントリフェニルホスホランを固体として165部得た。トリフルオロアセチルメチレントリフェニルホスホランを基準とした収率は89%であった。

[0069] (2-c)ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンの合成

得られたビス(トリフルオロアセチル)メチレントリフェニルホスホラン165部をSUS304製容器に仕込み、内部を267Paまで真空ポンプを使って減圧した。その容器を電気炉に入れて、 200°C まで徐々に加温した。生成するガスをドライアイス/アセトン浴に浸したガラストラップで捕集したところ、目的物であるヘキサフルオロ-3-ペン

チン-2-オンを48部(純度92重量%)得た。ビス(トリフルオロアセチル)メチレントリフェニルホスホランを基準とした収率は72%であった。

[0070] (2-d)ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンの精製

ガラス製丸底フラスコに、前記製造例(2-a)~(2-c)を繰り返して得た補集物264部(ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン:純度92重量%)を、理論段数35段の蒸留塔(東科精機(株)製、KS型蒸留塔)を用いて常圧精留を行った。蒸留塔塔頂部の冷媒温度は15~20°Cに、留分トラップは-78°Cに保った。この精留により、純度99.6重量%のヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オンを121部(沸点65°C)得た。

次いで、得られた純度99.6重量%のヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン100部をステンレス製シリンダーに移し、バルブを介して真空ラインに繋ぎ込み、ステンレス製シリンダーを液体窒素で冷却して凍結脱気を4回実施して、ドライエッチング評価用サンプル2(ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン:純度99.99重量%)を調製した。

[0071] [製造例3]テトラフルオロシクロブテノンのドライエッチング用サンプルの調製

(3-a)ベンジルオキシペンタフルオロ-1-シクロブテンの合成

ガラス製反応器に、ベンジルアルコール80部とヘキサフルオロシクロブテン(シンクエスト社製)100部を仕込み、反応器を氷水浴に浸した。内容物を攪拌しながら、粉末状の水酸化カリウム41部を少量ずつ添加し、氷水浴に浸したまま1時間攪拌した。反応器を室温まで昇温し、さらに室温で3時間攪拌を継続した。内容物を氷水300部に開け、有機層を分取した。分取した有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧蒸留にて精製して、ベンジルオキシペンタフルオロ-1-シクロブテンを93部得た。ヘキサフルオロシクロブテン基準の収率は62%であった。

[0072] (3-b)テトラフルオロシクロブテノンの合成

SUS316製容器に、(3-a)で得たベンジルオキシペンタフルオロ-1-シクロブテン90部を仕込んだ。この容器を電気炉に入れて、200°Cまで徐々に加温した。生成するガスをフッ化ナトリウムペレットを充填したチューブを介してドライアイス/アセトン浴に浸したガラストラップで捕集したところ、目的物であるテトラフルオロシクロブテノ

ンを液状物として36部得た(純度93重量%)。ベンジルオキシペンタフルオロ-1-シクロブテン基準の収率は71%であった。

[0073] (3-c) テトラフルオロシクロブテノンの精製

ガラス製丸底フラスコに、上記製造例(3-a)および(3-b)を繰り返して得た補集物143部(テトラフルオロシクロブテン:純度93重量%)を、理論段数35段の蒸留塔(東科精器(株)製、KS型蒸留塔)を用いて常圧精留を行った。蒸留塔塔頂部の冷媒温度は15~20°Cに、留分トラップは0°Cに保った。この精留により、純度99.4重量%のテトラフルオロシクロブテノンを68部(沸点45°C)得た。

次に、得られた純度99.4重量%テトラフルオロシクロブテノンの60部をステンレス製シリンダーに移し、バルブを介して真空ラインに繋ぎ込み、ステンレス製シリンダーを液体窒素で冷却して凍結脱気を5回実施して、ドライエッチング評価用サンプル3(テトラフルオロシクロブテン:純度99.99重量%)を調製した。

[0074] [実施例1]

5-ノルボルネン-2-メタノール、無水マレイン酸および t -ブチルメタクリレートから得られた三元系共重合体(共重合比=1:1:1(モル比)、分子量5,500)10部、および酸発生剤であるトリフェニルトリフルオロメタンスルホネート0.2部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70部に溶解し、孔径100nmのフィルターにてろ過して、レジスト溶液を調製した。

このレジスト溶液を厚さ2 μ mのシリコン酸化膜を形成した8インチのシリコン基板上にスピコート法により塗布し、ホットプレート上で120°Cでプリバークを行って膜厚450nmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜に、ArFエキシマレーザー露光装置(露光波長193nm)によりコンタクトホールのパターンを持ったマスクを介して露光した。その後、130°Cにてポストバークを行い、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて25°Cで60秒間現像し、乾燥して孔径100nmのコンタクトホールを形成した。

このコンタクトホールパターンの形成された基板を、マイクロ波プラズマエッチング装置のチャンバー内にセットし、系内をポンプにて真空にした。ドライエッチングガスとして、製造例1で得たドライエッチング評価用サンプル1(ビス(トリフルオロビニル)エー

テル、 $F/C=1.5$)を50sccmの速度で導入し、さらに、不活性ガスとしてArを900sccm、酸素ガスを60sccmの速度で供給し、系内の圧力を1.0Paに維持した。そして、マイクロ波電源パワー1200W(2.45GHz)、基板バイアスパワー1000W(800KHz)の条件のもとに、 10^{11} イオン/cm³密度のプラズマ濃度下でドライエッチングを行った。

[0075] シリコン酸化膜のドライエッチング速度は、中央部576nm/min、エッジ部484nm/minであり、レジストのドライエッチング速度は、中央部48nm/min、エッジ部61nm/minであった。ドライエッチングの選択比は中央部12、エッジ部7.9であり、形成されたコンタクトホール形状も良好であった。これらの結果を第1表に示す。

[0076] [実施例2]

ドライエッチングガスとして製造例2で得たドライエッチング評価用サンプル2(ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン、 $F/C=1.2$)を用いた以外は、実施例1と同様にしてドライエッチングを行い、ドライエッチング速度と選択比を求め、コンタクトホールの形状観察を行った。結果を第1表に示す。

[0077] [実施例3]

ドライエッチングガスとして製造例3で得たドライエッチング評価用サンプル3(テトラフルオロシクロブテン、 $F/C=1.0$)を用いた以外は、実施例1と同様にしてドライエッチングを行い、ドライエッチング速度と選択比を求め、コンタクトホールの形状観察を行った。結果を第1表に示す。

[0078] [比較例1]

ドライエッチングガスとして市販のヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン(純度99.9重量%、関東電化工業(株)製、 $F/C=1.5$)を用いた以外は、実施例1と同様にしてドライエッチングを行い、ドライエッチング速度と選択比を求め、コンタクトホールの形状観察を行った。結果を第1表に示す。

[0079] [比較例2]

ドライエッチングガスとして市販のヘキサフルオロプロペンオキシド(純度97重量%、シンクェスト社製、 $F/C=2.0$)を用いた以外は、実施例1と同様にしてドライエッチングを行い、ドライエッチング速度と選択比を求め、コンタクトホールの形状観察を行

った。結果を第1表に示す。

[0080] [比較例3]

ドライエッチングガスとして市販のヘキサフルオロアセトン(純度97重量%、シンクエ
スト社製、F/C=2.0)を精留し、純度99.9重量%に精製して用いた以外は、実施
例1と同様にしてドライエッチングを行い、ドライエッチング速度と選択比を求め、コン
タクトホール形状観察を行った。結果を第1表に示す。

[0081] 用いたドライエッチングガスは、次のとおりである。

S1:ビス(トリフルオロビニル)エーテル

S2:ヘキサフルオロ-3-ペンチン-2-オン

S3:テトラフルオロシクロブテノン

R1:ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエン

R2:ヘキサフルオロプロペンオキシド

R3:ヘキサフルオロアセトン

[0082] また、エッチング速度の単位は、nm/minであり、選択比は、(シリコン酸化膜に対
するエッチング速度)/(レジストに対するエッチング速度)を表す。

[0083] [表1]

第 1 表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ドライエッチングガス			S1	S2	S3	R1	R2	R3
エ ッ チ ン グ 速 度	シリコン 酸化膜	中央部	576	594	552	510	376	392
		エッジ部	484	530	481	405	298	308
	レジスト	中央部	48	40	43	44	67	64
		エッジ部	61	55	58	62	75	70
選択比		中央部	12.0	14.9	12.8	11.6	5.6	6.1
		エッジ部	7.9	9.6	8.3	6.5	4.0	4.4
コンタクトホール の形状		中央部	良好	良好	良好	不良	不良	不良
		エッジ部	良好	良好	良好	不良	不良	不良

[0084] 第1表より、本実施例のドライエッチングガスを用いた場合、エーテル結合およびカ

ルボニル基を有さないヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエンを用いた比較例1、 $F/C = 2.0$ のヘキサフルオロプロペンオキシドを用いた比較例2、 $F/C = 2.0$ のヘキサフルオロアセトンを用いた比較例3に比べて、ドライエッチング速度、選択性に優れるとともに、良好な形状のコンタクトホールを得られることがわかる。

請求の範囲

- [1] 分子内に、エーテル結合またはカルボニル基、およびフッ素原子を有し、炭素原子、フッ素原子および酸素原子のみから構成され、かつ、炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)が1.9以下である、炭素数4~6の含フッ素化合物(ただし、環状エーテル結合が1個で炭素間二重結合が1個である含フッ素化合物、およびカルボニル基が1個である含フッ素飽和化合物を除く。)からなるドライエッチングガス。
- [2] 前記炭素数4~6の含フッ素化合物が、炭素間不飽和結合を有するものである請求項1に記載のドライエッチングガス。
- [3] 前記炭素数4~6の含フッ素化合物が、環状エーテル構造を有するものである請求項1に記載のドライエッチングガス。
- [4] 希ガス、 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CF_4 、 C_2F_6 および C_3F_8 からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、請求項1に記載のドライエッチングガスからなる混合ドライエッチングガス。
- [5] 請求項1に記載のドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工することを特徴とするドライエッチング方法。
- [6] 前記半導体材料が、シリコン酸化物であることを特徴とする請求項5に記載のドライエッチング方法。
- [7] 請求項4に記載の混合ドライエッチングガスをプラズマ化して、半導体材料を加工することを特徴とするドライエッチング方法。
- [8] 前記半導体材料が、シリコン酸化物であることを特徴とする請求項7に記載のドライエッチング方法。
- [9] 請求項5または7に記載のドライエッチング方法に従って半導体材料を加工する工程を有するドライエッチングされた半導体材料の製造方法。
- [10] 請求項9に記載のドライエッチングされた半導体材料の製造方法により得られたドライエッチングされた半導体材料。
- [11] 請求項10に記載のドライエッチングされた半導体材料を用いてなる半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁷ H01L21/3065		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁷ H01L21/3065		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2002/066452 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 August, 2002 (29.08.02), Page 5, line 1 to page 19, line 40 (Family: none)	1-11
Y	JP 2004-512668 A (Applied Materials, Inc.), 22 April, 2004 (22.04.04), Par. Nos. [0019] to [0055] & WO 2001/068939 A1	1-11
A	JP 2003-234299 A (Research Institute of Innovative Technology for the Earth), 22 August, 2003 (22.08.03), Par. Nos. [0002] to [0073] & US 2004-173569 A1 & WO 2003/069659 A1	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 July, 2005 (13.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-55680 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Par. Nos. [0002] to [0014] & WO 2004/008515 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ H01L21/3065		
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)) Int.Cl. ⁷ 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 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005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 請求の範囲の番号
Y	WO 2002/066452 A1 (旭硝子株式会社) 2002.08.29, 第5頁第1行-第19頁第40行 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2004-512668 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2004.04.22, 段落【0019】-【0055】 & WO 2001/068939 A1	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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矛盾するものではなく、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 13.07.2005	国際調査報告の発送日 02.08.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 菅野 智子 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4R 3339

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-234299 A (財団法人地球環境産業技術研究機構) 2003. 08. 22, 段落番号【0002】 - 【0073】 & US 2004-173569 A1 & WO 2003/069659 A1	1-11
A	JP 2004-55680 A (日本ゼオン株式会社) 2004. 02. 19, 段落番号【0002】 - 【0014】 & WO 2004/008515 A1	1-11