

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/141664

発行日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)

(43) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 L 21/302 (2006.01) H O 1 L 21/302 2 O 1 A 5 F O O 4

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 59 頁)

出願番号	特願2015-505280 (P2015-505280)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/001302	(74) 代理人	100087723 弁理士 藤谷 修
(22) 国際出願日	平成26年3月7日 (2014. 3. 7)	(74) 代理人	100165962 弁理士 一色 昭則
(11) 特許番号	特許第6021131号 (P6021131)	(72) 発明者	林 俊雄 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(45) 特許公報発行日	平成28年11月9日 (2016. 11. 9)	(72) 発明者	田嶋 聡美 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 国立大 学法人名古屋大学内
(31) 優先権主張番号	特願2013-47427 (P2013-47427)		
(32) 優先日	平成25年3月10日 (2013. 3. 10)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

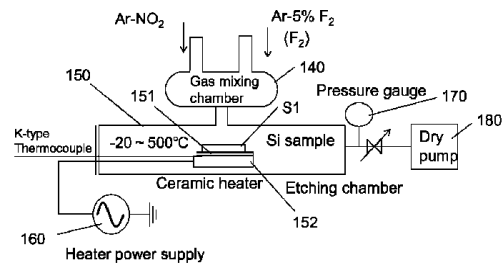
(54) 【発明の名称】 エッチング方法およびエッチング装置

(57) 【要約】

【課題】 プラズマ発生装置を用いることなく、取り扱いが容易で比較的安価に入手できるガスを用いて Si 結晶等にドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置を提供することである。

【解決手段】 エッチング装置 100 は、Si 部材 S1 をドライエッチングするためのものである。エッチング装置 100 は、Si 部材 S1 をエッチングするための反応室 150 と、反応室 150 に F₂ ガスを含む第 1 のガスを供給するための第 1 のガス供給部 111 と、反応室 150 に NO₂ ガスを含む第 2 のガスを供給するための第 2 のガス供給部 112 と、を有する。そして、反応室 150 の内圧を 10 Pa 以上 10000 Pa 以下の範囲内として、第 1 のガスと第 2 のガスとの混合気体を Si 部材 S1 に導くことにより、エッチングを実施する。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S i 部材をドライエッチングするエッチング方法において、

F_2 および NO_x を含む混合気体の圧力を $10 Pa$ 以上 $10000 Pa$ 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、

前記 S i 部材の温度を -20 以上 500 以下の範囲内の温度とし、

前記 S i 部材をエッチングすること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエッチング方法において、

10

F_2 および NO_2 を含む混合気体をプラズマ状態にしないで前記 S i 部材に導くことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のエッチング方法において、

F_2 および NO_2 を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、

前記 S i 部材の温度を 180 以上 500 以下の範囲内の温度とすること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 4】

請求項 2 または請求項 3 に記載のエッチング方法において、

20

$F_2 + NO_2 \rightarrow F + FNO_2$

の反応を生じさせることにより、少なくとも F 原子を発生させ、

F 原子を前記 S i 部材に反応させること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のエッチング方法において、

F_2 および NO を含む混合気体をプラズマ状態にしないで前記 S i 部材に導くことを特徴とするエッチング方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のエッチング方法において、

30

F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、

前記 S i 部材の温度を 20 以上 60 以下の範囲内の温度とすること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のエッチング方法において、

F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、

前記 S i 部材の温度を 60 より高く 180 以下の範囲内の温度とすること

を特徴とするエッチング方法。

40

【請求項 8】

請求項 5 に記載のエッチング方法において、

F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、

前記 S i 部材の温度を 180 より高く 500 以下の範囲内の温度とすること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 9】

請求項 5 から請求項 8 までのいずれか 1 項に記載のエッチング方法において、

$F_2 + NO \rightarrow F + FNO$

の反応を生じさせることにより、少なくとも F 原子を発生させ、

50

F原子を前記Si部材に反応させることを特徴とするエッチング方法。

【請求項10】

請求項1から請求項9までのいずれか1項に記載のエッチング方法において、
F₂およびNO_xを混合させる混合箇所から前記Si部材までの距離が、5mm以上70mm以下の範囲内であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項11】

請求項1から請求項10までのいずれか1項に記載のエッチング方法において、前記Si部材は、

Si単結晶、Si多結晶、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜のいずれかの材質であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項12】

請求項1から請求項11までのいずれか1項に記載のエッチング方法において、

F₂およびNO_xを含む混合気体は、
Ar、He、Ne、Xe、Kr、N₂のいずれか1種類以上のガスを含むことを特徴とするエッチング方法。

【請求項13】

Si部材をドライエッチングするためのエッチング装置において、

Si部材をエッチングするための反応室と、
前記反応室にF₂ガスを含む第1のガスを供給するための第1のガス供給部と、
前記反応室にNO_xガスを含む第2のガスを供給するための第2のガス供給部と、
を有し、

前記反応室の内圧を10Pa以上10000Pa以下の範囲内とするものであることを特徴とするエッチング装置。

【請求項14】

請求項13に記載のエッチング装置において、

プラズマ発生装置を有していないことを特徴とするエッチング装置。

【請求項15】

請求項13または請求項14に記載のエッチング装置において、

前記第2のガス供給部は、
NO₂ガスを含む第2のガスを前記反応室に供給するものであり、
前記反応室の内圧を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするものであることを特徴とするエッチング装置。

【請求項16】

請求項15に記載のエッチング装置において、前記反応室では、

$F_2 + NO_2 \rightarrow F + FNO_2$
の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくともF原子と前記Si部材とを反応させることを特徴とするエッチング装置。

【請求項17】

請求項13または請求項14に記載のエッチング装置において、

前記第2のガス供給部は、
NOガスを含有する第2のガスを前記反応室に供給するものであり、
前記反応室の内圧を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするものであることを特徴とするエッチング装置。

【請求項18】

10

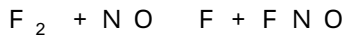
20

30

40

50

請求項 17 に記載のエッチング装置において、
前記反応室では、



の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくとも F 原子と前記 Si 部材とを反応させること

を特徴とするエッチング装置。

【請求項 19】

請求項 13 から請求項 18 までのいずれか 1 項に記載のエッチング方法において、

F_2 および NO_x を混合させる混合箇所から前記 Si 部材までの距離が、5 mm 以上 70 mm 以下の範囲内であること

を特徴とするエッチング方法。

【請求項 20】

請求項 13 から請求項 19 までのいずれか 1 項に記載のエッチング装置において、
前記 Si 部材は、

Si 単結晶、Si 多結晶、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜のいずれかの材質であること

を特徴とするエッチング装置。

【請求項 21】

請求項 13 から請求項 20 までのいずれか 1 項に記載のエッチング装置において、
前記反応室よりガスの流れの上流側の位置に、

前記第 1 のガス供給部から供給される第 1 のガスと、前記第 2 のガス供給部から供給される第 2 のガスと、を混合するガス混合室を有すること

を特徴とするエッチング装置。

【請求項 22】

請求項 13 から請求項 21 までのいずれか 1 項に記載のエッチング装置において、
エッチングの対象である Si 部材を載置する載置台を有し、

前記載置台よりガスの流れの上流側の位置に、

整流板を有すること

を特徴とするエッチング装置。

【請求項 23】

請求項 22 に記載のエッチング装置において、

前記整流板は、

前記反応室に向かうほど穴径の大きいテーパ形状の貫通孔を有すること

を特徴とするエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エッチング方法およびエッチング装置に関する。さらに詳細には、Si 単結晶、Si 多結晶、アモルファスシリコン等をドライエッチングするエッチング方法およびエッチング装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エッチング技術は、半導体デバイスの製造における種々の工程で実施される。例えば、MOS デバイスにおける電極形成工程や、太陽電池における表面の粗面化工程や、MEMS における犠牲層エッチング工程等が挙げられる。このようにシリコンを対象とするエッチング技術は、多岐の技術分野に応用されている。

【0003】

エッチングの種類には、ウェットエッチングとドライエッチングがある。ドライエッチングには、プラズマを用いてイオンやラジカルを発生させる反応性イオンエッチングがある。例えば、特許文献 1 には、 SF_6 ガスと塩素ガスとの混合ガスをプラズマ化して多結

10

20

30

40

50

晶 Si をドライエッチングする技術が開示されている。

【0004】

また、ドライエッチングには、プラズマを用いないケミカルドライエッチングがある。例えば、特許文献2には、XeF₂ ガスを用いてシリコン基板をケミカルドライエッチングする技術が開示されている（特許文献2の段落[0002]等参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-367957号公報

【特許文献2】特開2000-21849号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、MOSデバイスの製造工程において、ゲート電極を反応性イオンエッチングにより形成する場合には、その電極の周囲に、イオンダメージが残留する。また、大面積基板をエッチングする場合のプラズマ発生領域では、プラズマ密度が局所的に高い。つまり、ウエハに対してプラズマ密度の高い箇所とプラズマ密度の低い箇所とが生じてしまう。そのため、ウエハの平面に均一にエッチングを実施するのが困難である。また、プラズマを用いたエッチング方法を用いるためには、もちろん、設備にプラズマ発生装置を設ける必要がある。そのため、設備が複雑化、大型化しやすい。そして、設備が高価なものになってしまう。

20

【0007】

一方、プラズマを用いないケミカルドライエッチングで用いられるガスは、取扱いが容易でないことが多い。そもそも、これらのガスは、非常に高い反応性を有している。例えば、XeF₂ ガスは、腐食性、毒性を有しており、沸点が114 と高く、取り扱いが容易ではない。また、キセノン(Xe)は希少である。そのため、ガスそのものが高価なものになってしまう。また、ClF₃ がエッチングガスとして用いられることがある。ClF₃ ガスは、支燃性、腐食性、毒性を有している。そして、ClF₃ ガスも高価である。

【0008】

本発明は、前述した従来の技術が有する問題点を解決するためになされたものである。すなわちその課題とするところは、プラズマ発生装置を用いることなく、取り扱いが容易で比較的安価に入手できるガスを用いてSi結晶等にドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の態様におけるエッチング方法は、Si部材をケミカルドライエッチングする方法である。F₂ およびNO_x を含む混合気体の圧力を10Pa以上10000Pa以下の範囲内としてSi部材に導き、Si部材の温度を-20 以上500 以下の範囲内の温度とする。そして、この条件下で、Si部材をエッチングする。

【0010】

このエッチング方法は、Si単結晶やSi多結晶等のSi結晶や、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜をドライエッチングするための方法である。また、この方法はガスエッチング方法であり、供給するガスをプラズマ状態にしない。そのため、プラズマ発生領域でプラズマ密度が局所的に高くなってしまいうプラズマエッチングと異なり、ウエハに対して均一なエッチングが可能である。すなわち、大口径のシリコンウエハのエッチングに好適である。さらには、比較的安価なガスを用いてエッチングを実施することができる。そして、エッチングにより生じる凹部の形状も変わる。そのため、温度範囲を好適に選択することによって、太陽電池の粗面化処理、半導体デバイスにおけるプラズマダメージのない加工、MEMSの犠牲層エッチング処理等、種々の工程に適用することができる。なお、NO_x は、NOまたはNO₂ を指す。

40

50

【0011】

第2の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_2 を含む混合気体をプラズマ状態にしないで Si 部材に導く。そのため、高価なプラズマ発生装置を設ける必要がない。

【0012】

第3の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_2 を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として Si 部材に導き、 Si 部材の温度を 180 以上 500 以下の範囲内の温度とする。これにより、高精度な加工を行うことができる。

【0013】

第4の態様におけるエッチング方法では、 $F_2 + NO_2 \rightarrow F + FNO_2$ の反応を少なくとも生じさせることにより、少なくとも F 原子を発生させ、 F 原子を Si 部材に反応させる。

【0014】

第5の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO を含む混合気体をプラズマ状態にしないで Si 部材に導く。そのため、高価なプラズマ発生装置を設ける必要がない。

【0015】

第6の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として Si 部材に導き、 Si 部材の温度を 20 以上 60 以下の範囲内の温度とする。この温度範囲のときに、 Si 部材に粗い形状の凹部を形成することができる。そのため、広範囲を粗面化するのに適している。例えば、太陽電池の表面の粗面化に適用することができる。

【0016】

第7の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として Si 部材に導き、 Si 部材の温度を 60 より高く 180 以下の範囲内の温度とする。この温度範囲のときに、平坦な形状の凹部を形成することができる。また、エッチングレートは十分に遅い。そのため、比較的高精度なエッチングを実施することができる。例えば、半導体素子のゲート電極加工をする際に適用することができる。また、 $MOSFET$ のゲート近傍に生ずるダメージ層を除去するために適用することもできる。

【0017】

第8の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO を含む混合気体の圧力を $100 Pa$ 以上 $1000 Pa$ 以下の範囲内として Si 部材に導き、 Si 部材の温度を 180 より高く 500 以下の範囲内の温度とする。この温度範囲のときに、なだらかな凹面を有する凹部を形成することができる。例えば、 $MEMS$ を形成する際に適用することができる。

【0018】

第9の態様におけるエッチング方法では、 $F_2 + NO \rightarrow F + FNO$ の反応を少なくとも生じさせることにより、少なくとも F 原子を発生させ、 F 原子を Si 部材に反応させる。

【0019】

第10の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_x を混合させる混合箇所から Si 部材までの距離が、 $5 mm$ 以上 $70 mm$ 以下の範囲内である。 F_2 および NO_x を混合させる混合箇所から Si 部材までの距離とは、 F_2 および NO_x を混合させる混合箇所から Si 部材のうち最も近い箇所までの距離のことをいう。

【0020】

第11の態様におけるエッチング方法では、 Si 部材は、 Si 単結晶、 Si 多結晶、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜のいずれかの材質である。

【0021】

第12の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_x を含む混合気体は、 Ar 、 He 、 Ne 、 Xe 、 Kr 、 N_2 のいずれか1種類以上のガスを含む。

10

20

30

40

50

【0022】

第13の態様におけるエッチング装置は、Si部材をドライエッチングするための装置である。このエッチング装置は、Si部材をエッチングするための反応室と、反応室にF₂ガスを含む第1のガスを供給するための第1のガス供給部と、反応室にNO_xガスを含む第2のガスを供給するための第2のガス供給部と、を有する。そして、このエッチング装置では、反応室の内圧を10Pa以上10000Pa以下の範囲内とする。

【0023】

第14の態様におけるエッチング装置は、プラズマ発生装置を有していない。そのため、高価なプラズマ発生装置を設ける必要がない。

【0024】

第15の態様におけるエッチング装置では、第2のガス供給部は、NO₂ガスを含む第2のガスを反応室に供給するものであり、反応室の内圧を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするものである。

【0025】

第16の態様におけるエッチング装置は、反応室では、F₂ + NO₂ → F + FNO₂ の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくともF原子とSi部材とを反応させる。

【0026】

第17の態様におけるエッチング装置では、第2のガス供給部は、NOガスを含む第2のガスを反応室に供給するものであり、反応室の内圧を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするものである。

【0027】

第18の態様におけるエッチング装置は、反応室では、F₂ + NO → F + FNO の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくともF原子とSi部材とを反応させる。

【0028】

第19の態様におけるエッチング装置では、F₂ およびNO_x を混合させる混合箇所からSi部材までの距離が、5mm以上70mm以下の範囲内である。

【0029】

第20の態様におけるエッチング装置では、Si部材は、Si単結晶、Si多結晶、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜のいずれかの材質である。

【0030】

第21の態様におけるエッチング装置は、反応室よりガスの流れの上流側の位置に、第1のガス供給部から供給される第1のガスと、第2のガス供給部から供給される第2のガスと、を混合するガス混合室を有する。

【0031】

第22の態様におけるエッチング装置は、エッチングの対象であるSi部材を載置する載置台を有する。載置台よりガスの流れの上流側の位置に、整流板を有する。

【0032】

第23の態様におけるエッチング装置では、整流板は、反応室に向かうほど穴径の大きいテーパ形状の貫通孔を有する。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、プラズマ発生装置を用いることなく、取り扱いが容易で比較的安価に入手できるガスを用いてSi結晶等にドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置が提供されている。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】第1の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図2】第1の実施形態に係るエッチング装置の反応室の周辺の構成を示す図である。

【図3】第1の実施形態に係るエッチング方法によりエッチングを実施したシリコン基板の電子顕微鏡による断面写真である。

10

20

30

40

50

【図4】第1の実施形態に係るエッチング方法について温度依存性を比較した電子顕微鏡写真である。

【図5】分子軌道法計算による $F_2 + NO_2$ の反応におけるエネルギー変化を示すグラフである。

【図6】 NO_2 の立体的構造を模式的に示した図である。

【図7】 NO_2 および F_2 の反応を模式的に示した図である。

【図8】 NO の立体的構造および NO と F_2 との反応を模式的に示した図である。

【図9】第2の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図10】第2の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図(その1)である。

10

【図11】第2の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図(その2)である。

【図12】第2の実施形態に係るエッチング装置の隔壁の断面構造を示す図である。

【図13】第3の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図14】第3の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図である。

【図15】第4の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図16】第4の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図である。

【図17】第4の実施形態に係るエッチング装置の隔壁の断面構造を示す図である。

20

【図18】第5の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図19】圧力を600Paで基板温度を27で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図20】圧力を600Paで基板温度を110で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図21】圧力を600Paで基板温度を300で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図22】基板温度を異なる温度としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の断面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図23】基板温度とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

30

【図24】基板温度を異なる温度としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の表面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図25】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図26】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比とエッチングしたシリコン基板の底面の平均自乗粗さとの関係を示すグラフである。

【図27】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図28】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その1)である。

40

【図29】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その2)である。

【図30】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その3)である。

【図31】 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その4)である。

【図32】反応室の内部を異なる圧力としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の断面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図33】MEMSの犠牲層をエッチングした場合を示す電子顕微鏡写真(その1)である。

50

【図34】MEMSの犠牲層をエッチングした場合を示す電子顕微鏡写真(その2)である。

【図35】粒子の衝突回数とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図36】 F_2 とNOとを用いた場合と F_2 と NO_2 とを用いた場合とでエッチングした箇所を比較する電子顕微鏡写真である。

【図37】 F_2 とNOとを用いた場合と F_2 と NO_2 とを用いた場合とについてエッチングレートの温度依存性を示すグラフである。

【図38】エッチングにより粗面化したシリコン基板の反射率を示すグラフである。

【図39】エッチングにより粗面化した表面において光取り込み効率を向上させる効果を説明するための図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、具体的な実施形態について、Si結晶等にケミカルドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置を例に挙げて図を参照しつつ説明する。

【0036】

(第1の実施形態)

本実施形態では、 $F_2 + NO_2 \rightarrow F + FNO_2$ の反応により生じるF原子をSi部材に反応させることにより、Si部材をエッチングすることの特徴がある。ここで、Si部材とは、Si単結晶と、Si多結晶と、アモルファスシリコンと、シリコン窒化膜と、シリコン炭化膜と、を含む材質から成るものである。そして、Si部材は、MOSや太陽電池等の半導体、電子素子として、もしくは、MEMS等の機械部品に用いられる。

20

【0037】

1. エッチング装置

図1は、本実施形態のエッチング装置100の全体の概略を示す概略構成図である。エッチング装置100は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、第3のガス供給部113と、マスフローコントローラ121、122、123と、圧力調整バルブ131、132と、ガス混合室140と、反応室150と、を有している。また、その他に、ガスを排出するガス排出部や、種々の弁を有している。なお、エッチング装置100は、プラズマ発生装置を有していない。

【0038】

第1のガス供給部111は、 F_2 ガスを含む第1のガスを反応室150に供給するためのものである。第1のガスは、 F_2 ガスとArガスとの混合気体である。この混合気体における F_2 ガスの混合比は、体積比で5%である。第1のガスは、低圧ガス管で供給される。

30

【0039】

第2のガス供給部112は、 NO_2 ガスを含む第2のガスを反応室150に供給するためのものである。第2のガスは、 NO_2 ガスである。第2のガスは、低圧ガス管で供給される。

【0040】

第3のガス供給部113は、Arガスを第2のガスに混合させるためのものである。そのため、この混合の後には、第2のガスは、 NO_2 ガスとArガスとの混合気体になっている。これらのガスは、低圧ガス管で供給される。

40

【0041】

マスフローコントローラ121は、第1のガス供給部111から供給される F_2 ガスを含む第1のガスの流量を制御するためのものである。マスフローコントローラ122は、第2のガス供給部112から供給される NO_2 ガスを含む第2のガスの流量を制御するためのものである。マスフローコントローラ123は、第3のガス供給部113から供給されるArガスの流量を制御するためのものである。

【0042】

圧力調整バルブ131は、ガス混合室140に送出するガスの圧力を調整するためのも

50

のである。圧力調整バルブ 1 3 2 は、ガス排出部に送出するガスの圧力を調整するためのものである。

【 0 0 4 3 】

ガス混合室 1 4 0 は、F₂ ガスを含む第 1 のガスと、NO₂ ガスを含む第 2 のガスとを、混合させるためのものである。そのため、ガス混合室 1 4 0 は、反応室 1 5 0 よりガスの流れの上流側の位置に配置されている。ガス混合室 1 4 0 の材質として、耐熱ガラスや石英管、ステンレス管が挙げられる。このガス混合室 1 4 0 の内部の温度および圧力は、反応室 1 5 0 のものとほぼ同じである。ガス混合室 1 4 0 の内部では、後述する反応式により、F 原子が生成される。

【 0 0 4 4 】

反応室 1 5 0 は、ガス混合室 1 4 0 で生成された混合気体により Si 部材をエッチングするためのものである。反応室 1 5 0 の材質として、耐熱ガラスや石英管、ステンレス管が挙げられる。反応室 1 5 0 の詳細については後述する。

【 0 0 4 5 】

2 . 反応室

図 2 に示すように、反応室 1 5 0 は、載置台 1 5 1 と、ヒーター 1 5 2 と、を有している。載置台 1 5 1 は、エッチングの対象である Si 部材 S 1 を載置するための台である。また、載置台 1 5 1 には、温度計が取り付けられている。これにより、Si 部材 S 1 の温度を測定することができるようになっている。ヒーター 1 5 2 は、Si 部材 S 1 を加熱するためのものである。Si 部材 S 1 の温度をフィードバックすることにより、ヒーター 1 5 2 は、Si 部材 S 1 の温度をほぼ一定に保持することができる。

【 0 0 4 6 】

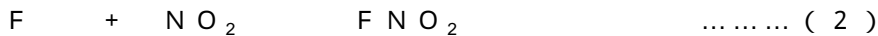
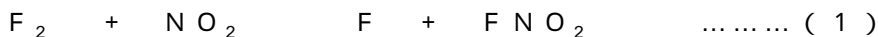
また、エッチング装置 1 0 0 は、図 2 に示すように、電圧印加部 1 6 0 を有している。電圧印加部 1 6 0 は、ヒーター 1 5 2 に電力を供給するためのものである。そして、反応室 1 5 0 には、圧力計 1 7 0 が設けられている。圧力計 1 7 0 は、反応室 1 5 0 の内圧を測定するためのものである。また、反応室 1 5 0 には、ドライポンプ 1 8 0 が設けられている。

【 0 0 4 7 】

3 . ガス混合室および反応室で生じる化学反応

3 - 1 . ガス混合室での反応

ここで、ガス混合室 1 4 0 で生じる化学反応について説明する。ガス混合室 1 4 0 では、次に示す式 (1) および式 (2) の化学反応が生じる。



式 (1) の反応速度定数 : k 1

式 (2) の反応速度定数 : k 2

【 0 0 4 8 】

このように、F₂ ガスとNO₂ ガスとが混合することにより、式 (1) に示すように、F 原子が生成される。そして、式 (2) に示すように、生成された F 原子はNO₂ と再結合し、F 原子は減少する。そのため、これらの反応のいずれが支配的であるかによって、F 原子の濃度は異なる値をとる。

【 0 0 4 9 】

なお、従来においては、k 2 が k 1 に比べて十分に大きいとの認識が強かった。すなわち、F 原子はほとんど生成されないと考えられていた (D. D. Ebbing and S. D. Gammon, General Chemistry, Brooks/Cole Pub. Co; 9th Enhanced ed. P555.)。したがって、F₂ ガスとNO₂ ガスとを混合することにより、エッチングを実施できるとは到底考えられなかった。

【 0 0 5 0 】

本実施形態では、後述するように、低圧下でF₂ ガスとNO₂ ガスとを混合する。低圧下での各粒子の平均自由行程は、高圧下での各粒子の平均自由行程に比べて長い。また、

10

20

30

40

50

本実施形態では、 F_2 と NO_2 とを少なくとも含む混合気体をガス混合室 140 に継続して供給し続けることとしている。そのため、式(1)の反応によって生じる F 原子がガス混合室 140 の内部に一定数存在し得るであろうと考えられる。

【0051】

3-2. 反応室での反応

反応室 150 の内部においても、上記の式(1)および式(2)の反応は生じている。そして、反応室 150 の内部に一定数存在し得るであろう F 原子を用いて Si 部材 S1 にエッチングを実施する。このとき Si 部材 S1 の Si 原子との反応に寄与する粒子は、F 原子のみとは限らない。ただし、F 原子が主にエッチングに寄与すると考えられる。

【0052】

4. エッチング方法

4-1. パターン形成工程

まず、Si 部材 S1 にマスクパターンを形成する。例えば、パワーデバイスを製造する場合には、トレンチを形成しない箇所にマスクを配置する。マスクの材質として、例えば SiO_2 が挙げられる。

【0053】

4-2. ガス供給工程

本実施形態のエッチング方法について説明する。まず、反応室 150 の載置台 151 の上に Si 部材 S1 を載置する。次に、反応室 150 を真空引きして反応室 150 の内圧を下げる。それとともに、ヒーター 152 を設定値まで加熱する。そして、第 1 のガス供給部 111 から第 1 のガスを供給するとともに、第 2 のガス供給部 112 から第 2 のガスを供給するとともに、第 3 のガス供給部 113 から Ar ガスを供給する。

【0054】

4-3. エッチング粒子生成工程

そして、前述の式(1)に示した反応により、F 原子を発生させる。また、その他の粒子も生成される。これらの反応は、主にガス混合室 140 で生じる。このときガス混合室 140 の混合気体中には、 F_2 と、 NO_2 と、F と、 FNO_2 と、Ar と、が存在し得る。また、反応室 150 においても、同様の反応が継続し、同様の粒子が存在し得る。

【0055】

4-4. エッチング工程

次に、反応室 150 の内部で、この混合気体を Si 部材 S1 に導く。そして、F 原子が Si 部材 S1 と反応する。これにより、Si 部材 S1 のエッチングが進行する。これにより、Si 部材 S1 のマスクで覆われていない部分を除去する。ここで、反応室 150 の内部の圧力は、10 Pa 以上 10000 Pa 以下の範囲内である。また、反応室 150 の内部の圧力は、100 Pa 以上 1000 Pa 以下の範囲内であるとなおよい。なお、反応室 150 の内部の圧力とは、反応室 150 の内部に占める混合気体の全圧のことである。そのため、Ar ガスを供給していれば、その圧力をも含む。そして、Si 部材 S1 の温度は、-20 以上 500 以下の範囲内とする。この圧力および温度の範囲内では、混合気体は気体のままである。混合気体をプラズマ状態にすることはしない。

【0056】

4-5. その他の工程

また、その他の工程を実施してもよい。

【0057】

5. 実験 A ($F_2 + NO_2$ のエッチング可能性)

5-1. Si 部材

本実験では、Si 部材 S1 として、シリコン基板を用いた。このシリコン基板のサイズは、幅 6 mm 長さ 15 mm であった。また、シリコン基板は p 型半導体である。そして、その電気抵抗率は 10 Ω cm であった。

【0058】

5-2. 実験条件

10

20

30

40

50

Ar ガスに F_2 ガスを体積比で 5 % の割合で混合した混合気体を 109.1 sccm 供給した。これにより、 F_2 ガスを反応室に 5.4 sccm 供給することとなる。一方、 NO_2 を 10 sccm だけ反応室に供給した。反応室の内部の圧力を 600 Pa とした。シリコン基板の温度を 300 とした。エッチングを実施した時間は 5 分間であった。なお、マスクにより設定した開口幅を 8 μm とした。また、ガス混合室と反応室との間の距離は 20 mm であった。

【0059】

5 - 3 . 実験結果

図 3 は、そのシリコン基板の電子顕微鏡による顕微鏡写真である。エッチングにより削られた凹部の深さは 0.75 μm であった。エッチングレートは、0.15 $\mu m / min$ であった。図 3 に示すように、Si 部材の微細な加工が可能である。

10

【0060】

6 . 実験 B ($F_2 + NO_2$ の温度依存性)

また、シリコン基板の温度以外の実験条件を、前述の実験 A と同じとして実験を行った。図 4 (a) は、前述の図 3 の一部を拡大した拡大図である。図 4 (b) は、シリコン基板の温度を 180 とした場合を示す図である。図 4 (b) におけるシリコン基板の温度以外の条件は、図 4 (a) と同じである。シリコン基板の温度を 180 とした場合であっても、エッチングを実施することができる。シリコン基板の温度を 180 とした場合には、エッチングレートは、20 nm / min 程度であった。

20

【0061】

7 . F_2 と NO_2 の反応性

7 - 1 . 分子軌道法計算

ここで、 F_2 と NO_2 との反応性について調べるために、分子軌道法を用いて計算を行った。そのために、Gaussian プログラム (B3LYP / 6 - 311 + G (d)) を用いた。図 5 は、その結果を示すグラフである。図 5 の横軸は、反応段階 (Reaction Steps) である。図 5 の縦軸は、エネルギーである。

【0062】

図 5 では、図 5 中の左側から右側にいくにしたがって、 F_2 と NO_2 とが反応して、F と FNO_2 とが生成される化学反応 (式 (1) 参照) が徐々に進行している様子を示している。つまり、図 5 は、 F_2 分子のうちの一方の F 原子 (f 1) が NO_2 に取り込まれ、他方の F 原子 (f 2) が放出される描像をエネルギー計算により示したものである。

30

【0063】

図 5 には、図 5 中の左側の領域 R 1 と、図 5 中の右側の領域 R 2 とがある。領域 R 1 は、図 5 中の横軸 (Reaction Steps) が 0 以上 17 以下の範囲内の領域である。領域 R 2 は、図 5 中の横軸 (Reaction Steps) が 17 以上の領域である。領域 R 1 は、 F_2 分子のうちの一方の F 原子 (f 1) が NO_2 に取り込まれる過程のエネルギー変化を示している。領域 R 2 は、 F_2 分子のうちの一方の F 原子 (f 1) が NO_2 に取り込まれた後に、他方の F 原子 (f 2) が FNO_2 から放出される過程のエネルギー変化を示している。したがって、領域 R 1 と領域 R 2 とでは、異なる計算を行っている。

40

【0064】

まず、領域 R 1 での計算について説明する。領域 R 1 では、 NO_2 分子の座標を固定する。そして、N 原子の位置を原点として、 F_2 分子のうちの 1 個の F 原子 (f 1) と N 原子 (原点) との間の距離を変分パラメータにとる。そして、この F 原子 (f 1) と N 原子との距離を 3 (図 5 の横軸 (Reaction Steps) が 0 の場合) から 0.1 きざみで変えて、系全体 ($NO_2 + F_2$) のエネルギーを計算する。各場合の計算において、 $NO_2 + F_2$ の分子構造を変化させて、その系でのエネルギーの最小値を、図 5 の縦軸の値としてプロットした。

【0065】

系全体のエネルギーが最小値をとるときに、 F_2 分子のうちの F 原子 (f 1) が NO_2

50

分子のうちの N 原子と結合したことを示唆している。

【 0 0 6 6 】

次に、領域 R 2 での計算について説明する。領域 R 2 では、F 原子 (f 1) が N 原子と結合しているものと仮定する。そのため、この領域 R 2 では、N 原子と F 原子 (f 1) との間の距離は、一定のままである。そして、この結合状態の下で、残りの F 原子 (f 2) の座標を動かすのである。したがって、領域 R 2 では、F 原子 (f 2) と F 原子 (f 1) との間の距離が変分パラメータである。そして、領域 R 1 の場合と同様に、分子構造を変化させて、その系でのエネルギーの最小値を、図 5 の縦軸の値としてプロットした。

【 0 0 6 7 】

このように、図 5 の領域 R 1 では、横軸 (Reaction Steps) の値が大きくなるほど、N 原子と F 原子 (f 1) との間の距離を 0 . 1 ずつ近づけている。一方、図 5 の領域 R 2 では、横軸 (Reaction Steps) の値が大きくなるほど、F 原子 (f 1) と F 原子 (f 2) との間の距離を 0 . 1 ずつ遠ざけている。

10

【 0 0 6 8 】

図 5 に示すように、F₂ と NO₂ とが反応することにより、F 原子と FNO₂ とが生成されるとともに、0 . 9 5 e V のエネルギーが発生する。つまり、式 (1) の反応は、発熱反応である。そして、領域 R 2 でのエネルギー変化がほとんどみられないことから、FNO₂ からの F 原子の離脱は、F₂ が NO₂ に結合した際に生じた 0 . 9 5 e V 程度の余剰エネルギーのごく一部を消費しているにすぎず、容易に行われていると考えられる。

【 0 0 6 9 】

7 - 2 . NO₂ と NO との相違点

ここで、比較のために、NO について説明する。F₂ と NO とは、次式に示す反応を起こす。

20



式 (3) の反応速度定数 : k₃

【 0 0 7 0 】

そして、図 5 で示したような計算を、NO に対しても行った。その結果、F - F の結合エネルギーは 1 . 8 e V であった。F - NO の結合エネルギーは 2 . 3 e V であった。F - NO₂ の結合エネルギーは 2 . 4 e V であった。このように、F - NO₂ の結合エネルギーは F - NO の結合エネルギーとほぼ同じである。また、F 原子を放出しやすいという傾向も似通っている。しかし、実際に F₂ と NO₂ とを反応させた場合には、F₂ と NO とを反応させた場合に比べて、F 原子の濃度が小さい。

30

【 0 0 7 1 】

従来においては、次のような解釈がなされていた。すなわち、式 (2) の反応速度定数 k₂ が大きいためであると考えられていたのである。つまり、式 (2) の再結合反応により、F 原子のほとんどが FNO₂ となり、その結果 F 原子の濃度は小さくなる。そのため、F₂ と NO₂ とをチャンパーに供給することにより、エッチングを実施することは非常に困難であると考えられていたのである。

【 0 0 7 2 】

しかし、本発明者らは、次に示すように、NO と NO₂ との立体的構造の違いにより、反応速度定数 k₁ が小さいのであると考えた。

40

【 0 0 7 3 】

図 6 に NO₂ の立体的構造を示す。図 6 に示すように、NO₂ では、2 つの O 原子が N 原子に対してやや角度をもって結合している。この結合角は、1 3 4 . 3 ° である。そして、図 6 の矢印 J 1 に示す方向から F₂ 分子が衝突した場合に、式 (1) の反応を起こす。図 6 の矢印 J 2、J 3 に示す方向から F₂ 分子が衝突した場合には、式 (1) の反応は起こらない。図 7 に NO₂ と F₂ との反応を模式的示した図を示す。

【 0 0 7 4 】

図 8 に NO の立体的構造と F₂ との反応を模式的に示した図を示す。図 8 に示すように、NO では N 原子と O 原子とが直線状に配置されている。そして、図 8 の矢印に示す方向

50

から F_2 分子が衝突した場合に、式 (3) の反応を起こす。図 8 に示すように、NO のほうが、 NO_2 に比べて、反応を起こす立体角が大きい。そのため、N 原子の波動関数と F 原子の波動関数とは、NO の場合に、より重なりやすい。

【0075】

このように、 NO_2 と NO とで、 F_2 との反応性は大きく異なっている。その相違点の原因は、従来考えられていたような式 (2) による F 原子の再結合反応のせいではなく、 NO_2 の立体的形状に起因すると、発明者らは考えたのである。言い換えると、式 (2) の反応速度定数 k_2 は、定常状態では大きいものの、ガス流を流し続けるとともに、常に新たな F_2 および NO_2 の供給がなされる本実施形態のような非平衡状態では、それほど大きいわけではないと推測される。このことから、プラズマを用いなくても、 F_2 と NO_2 とを反応させて F 原子を発生させることができると推測できる。

10

【0076】

7-3. エッチング性

以上説明したように、再結合反応 (式 (2)) の反応速度定数 k_2 は、常に新たな F_2 および NO_2 を供給している場合には、必ずしも大きくはない。そして、低圧下では、高圧下に比べて、平均自由行程が長い。これら 2 つの理由により、本実施形態のエッチング装置 100 を用いたエッチング方法では、 F_2 と NO_2 とを反応させてエッチング可能な程度に F 原子が発生する。これは、従来では考えられなかったことである。

【0077】

8. 変形例

20

8-1. ガス混合室

本実施形態では、エッチング装置 100 にガス混合室 140 を設けることとした。しかし、ガス混合室 140 はなくても構わない。Si 部材のエッチング対象箇所に供給する前に、第 1 のガスと第 2 のガスとが混合する空間があれば、エッチングを実施することができる。

【0078】

8-2. 第 3 のガス供給部無し

第 3 のガス供給部 113 は無くてもよい。第 2 のガス供給部 112 に、 NO_2 ガスと Ar ガスとの混合気体を入れておけばよい。その場合であっても、ガス混合室 140 に供給されるガスは、同じである。第 1 のガスの圧力と、第 2 のガスの圧力とが、同じであれば、Ar ガスはなくてもよい。

30

【0079】

8-3. 冷却装置

本実施形態では、反応室 150 にヒーター 152 を設けることとした。しかし、ヒーター 152 を設ける代わりに、もしくはヒーター 152 とともに、冷却装置を設けてもよい。これにより、Si 部材を低い温度にした条件下でエッチングを施すことができるからである。

【0080】

8-4. マスクのパターン

本実施形態では、 SiO_2 のマスクを作製することとした。しかし、太陽電池の表面の粗面化処理を行う際には、このようなマスクを形成する必要がない。このように、マスクを必要としない場合がある。

40

【0081】

8-5. エッチングレート

本実施形態では、反応室 150 の内部の圧力を、10 Pa 以上 10000 Pa 以下の範囲内とするとともに、Si 部材 S1 の温度を、-20 以上 500 以下の範囲内とした。ここで、反応室 150 の内部の圧力を 1000 Pa 以下、Si 部材 S1 の温度を、300 以下とした場合には、エッチングレートは本実施形態に比べて遅い。例えば、数 nm/min 程度である。そのため、例えば、反応室 150 の内部の圧力を 100 Pa 以上 1000 Pa 以下の範囲内とするとともに、Si 部材 S1 の温度を 180 以上 500 以

50

下の範囲内とするとよい。特に、S i 部材 S 1 の温度を 1 8 0 以上 3 0 0 以下の範囲内であるとなおよい。

【 0 0 8 2 】

8 - 6 . F₂ の生成

本実施形態では、F₂ を含む第 1 のガスを供給することとした。しかし、少なくとも I F₃ や I F₅、I F₇、X e F₂ を含むソースを加熱して、F₂ ガスを発生させてもよい。また、H F を含む液体から電気分解により F₂ を発生させてもよい。すなわち、その場合には、第 1 のガス供給部 1 1 1 は、F₂ 発生部を有することとなる。

【 0 0 8 3 】

9 . 本実施形態のまとめ

以上詳細に説明したように、本実施形態に係るエッチング方法は、F₂ を含む第 1 のガスと N O₂ を含む第 2 ガスとを混合させた混合気体として、S i 部材の表面に導く方法である。また、エッチングの際の雰囲気圧力は、1 0 P a 以上 1 0 0 0 0 P a 以下の範囲内であり、大気圧に比べて十分に小さい。そのため、エッチングに用いられる F 原子の寿命および濃度が、十分であると考えられる。したがって、プラズマを用いることなく、比較的入手しやすい安価なガスを用いて、S i 部材に高精度な低速エッチングを実施することのできるエッチング方法およびエッチング装置が実現されている。

【 0 0 8 4 】

なお、本実施形態は単なる例示にすぎない。したがって当然に、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能である。例えば、F₂ 等に混合させる不活性ガスは、A r ガスに限らない。例えば、H e、N e、X e、K r を用いることができる。また、N₂ であってもよい。また、これらの不活性ガスを 2 種類以上用いてもよい。

【 0 0 8 5 】

(第 2 の実施形態)

第 2 の実施形態について説明する。本実施形態は、第 1 の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第 1 の実施形態のエッチング装置 1 0 0 と共通する事項については、記載を省略する。

【 0 0 8 6 】

1 . エッチング装置

図 9 は、本実施形態のエッチング装置 2 0 0 の概略構成を示す図である。図 9 に示すように、エッチング装置 2 0 0 は、第 1 のガス供給部 1 1 1 と、第 2 のガス供給部 1 1 2 と、マスフローコントローラ 1 2 1、1 2 2 と、ガス供給ユニット 2 3 0 と、ガス混合室 2 4 0 と、反応室 2 5 0 と、を有している。

【 0 0 8 7 】

ガス供給ユニット 2 3 0 は、F₂ を含む第 1 のガスと N O₂ を含む第 2 のガスとをガス混合室 2 4 0 に供給するためのものである。ガス供給ユニット 2 3 0 は、2 段構成となっている。図 1 0 に第 1 段目 2 3 1 を、図 1 1 に第 2 段目 2 3 2 を示す。図 1 0 の第 1 段目 2 3 1 は、第 1 のガスをガス混合室 2 4 0 に供給する。図 1 1 の第 2 段目 2 3 2 は、第 2 のガスをガス混合室 2 4 0 に供給する。

【 0 0 8 8 】

図 1 0 に示すように、第 1 段目 2 3 1 は、ガス導入口 2 3 3 と、複数のガス噴出口 2 3 5 と、を有している。複数のガス噴出口 2 3 5 は、リング状に離散的に並んで配置されている。それぞれのガス噴出口 2 3 5 は、ガス混合室 2 4 0 の中心に向かって開口している。ガス混合室 2 4 0 の内側に向かって開口していれば、必ずしも中心に向かっていなくともよい。

【 0 0 8 9 】

図 1 1 に示すように、第 2 段目 2 3 2 は、ガス導入口 2 3 4 と、複数のガス噴出口 2 3 6 と、を有している。複数のガス噴出口 2 3 6 は、リング状に離散的に並んで配置されている。それぞれのガス噴出口 2 3 6 は、ガス混合室 2 4 0 の中心に向かって開口している。ガス混合室 2 4 0 の内側に向かって開口していれば、必ずしも中心に向かっていなくとも

10

20

30

40

50

もよい。

【0090】

ガス混合室240は、ガス供給ユニット230から第1のガスおよび第2のガスを供給されることにより、F原子を生成するためのものである。また、ガス混合室240にも、ガス混合室240の内部のガスを排出するための排気口245が設けられている。

【0091】

ガス混合室250と反応室250との間には、隔壁254が設けられている。隔壁254は、図12に示すように、多数の貫通孔254aを設けられた多孔板である。貫通孔254aには、テーパ形状が設けられている。つまり、貫通孔254aでは、ガス混合室240から反応室250に向かうにつれて穴径が大きくなっている。この貫通孔254aから、F原子等がSi部材に吹き付けられることとなる。このように、隔壁254は、F原子等の流れを整流する整流板である。

10

【0092】

反応室250は、載置台251と、排気口255と、を有している。そして、整流板の役割を果たす隔壁254は、載置台251よりガスの流れの上流側の位置に配置されている。また、反応室250は、図2に示したヒーター152と、圧力計170と、を有している。排気口255は、反応室250からガスを排出するためのものである。

【0093】

2. 変形例

2-1. ガス供給ユニット

本実施形態では、ガス供給ユニット230は、第1のガス噴出部233と、第2のガス噴出部234と、を有する、2段構造となっていた。しかし、これらをさらに複数回繰り返し設けた構成としてもよい。例えば、4段構成のガス供給ユニットである。もちろん、6段以上の構成であってもよい。

20

【0094】

(第3の実施形態)

第3の実施形態について説明する。本実施形態は、第2の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第2の実施形態のエッチング装置200と共通する事項については、記載を省略する。

【0095】

1. エッチング装置

図13は、本実施形態のエッチング装置300の概略構成を示す図である。図13に示すように、エッチング装置300は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、マスフローコントローラー121、122と、ガス供給ユニット330と、ガス混合室340と、反応室350と、を有している。

30

【0096】

ガス供給ユニット330は、 F_2 を含む第1のガスと NO_2 を含む第2のガスをガス混合室340に供給するためのものである。ガス供給ユニット330は、図14に示すように、ガス導入口331、332と、第1室333と、第2室334と、噴出口335、336と、を有している。

40

【0097】

第1室333は、導入口331から供給される第1のガスが供給される領域である。第2室334は、導入口332から供給される第2のガスが供給される領域である。そして、第1室333は、テーパ形状の噴出口335によりガス混合室340と連通している。第2室334は、噴出口336によりガス混合室340と連通している。このため、第1のガスおよび第2のガスは、図13および図14の下向きに吹き付けられつつ、互いに混合することとなる。

【0098】

(第4の実施形態)

第4の実施形態について説明する。本実施形態は、第3の実施形態とエッチング装置の

50

構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第3の実施形態のエッチング装置300と共通する事項については、記載を省略する。

【0099】

1. エッチング装置

図15は、本実施形態のエッチング装置400の概略構成を示す図である。図15に示すように、エッチング装置400は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、マスフローコントローラ121、122と、ガス供給ユニット430と、ガス混合室440と、反応室450と、隔壁460と、を有している。

【0100】

ガス供給ユニット430は、 F_2 を含む第1のガスをガス混合室340に供給するためのものである。ガス供給ユニット430は、図16に示すように、ガス導入口431と、ガス室432と、噴出口433と、を有している。ガス室432は、噴出口433を介してガス混合室440と連通している。噴出口433は、テーパ形状になっている。

【0101】

図17に示すように、隔壁460は、ガス混合室440と、反応室450との間の位置に配置されている。隔壁460には、流路461と、導入口462と、ガス室463と、噴出口464と、を有している。流路461は、第1のガスをガス混合室440に供給するためのものである。ガス室463は、第2のガスをガス混合室440に供給するためのものである。

【0102】

(第5の実施形態)

第5の実施形態について説明する。本実施形態は、第4の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第4の実施形態のエッチング装置400と共通する事項については、記載を省略する。

【0103】

1. エッチング装置

図18は、本実施形態のエッチング装置500の概略構成を示す図である。図18に示すように、エッチング装置500は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、マスフローコントローラ121、122と、ガス供給ユニット570と、反応室550と、を有している。

【0104】

ガス供給ユニット570は、第1のガスおよび第2のガスを別々に反応室550に供給するためのものである。ガス供給ユニット570は、トーチ型の形状をしている。ガス供給ユニット570は、第1のガス室571と、第2のガス室572と、を有している。第1のガス室571は、第1のガスを反応室550に向けて噴射するためのものである。第1のガス室571の開口部571aの形状は、円形である。第2のガス室572は、第2のガスを反応室550に向けて噴射するためのものである。第2のガス室572の開口部572aの形状は、リング形状である。そして、開口部572aは、開口部571aを囲むように配置されている。

【0105】

このため、第2のガスは、第1のガスを囲むように噴射される。そして、反応室550で第1のガスと第2のガスとは混合する。そして、式(1)等に示した化学反応が生じる。開口部571a、572aの開口幅は、ある程度狭い。そのため、反応室550の内部における局所的な部分に向けて混合気体を照射することとなる。

【0106】

2. 利用分野

本実施形態のエッチング装置500は、Si部材の局所的なエッチングに用いることができる。そのために、載置台551は、並進や回転等の移動ができるようになっているとよい。

【0107】

10

20

30

40

50

(第6の実施形態)

第6の実施形態に係る洗浄装置について説明する。本実施形態の洗浄装置は、第5の実施形態のエッチング装置500を洗浄装置として用いるものである。そのため、装置の構成は、エッチング装置500と同様である。

【0108】

ここで、化学気相成長法によるSi多結晶等の成膜をする際には、ウェハの裏面にガスが廻り込みウェハ周辺に付着して後工程に大きな支障をきたす場合がある。このウェハの裏面のSi多結晶を除去するため、ウェットエッチングが実施されることが多い。しかし、この場合には、多くの洗浄工程、廃液処理が必要である。

【0109】

そのため、本実施形態では、エッチング装置500を用いて、ウェハの裏面をケミカルドライエッチングする。

【0110】

また、その他、Si部材を作製する装置の部品等に形成されるSi部材の被膜を除去することもできる。

【0111】

また、シリコン基板の洗浄に用いることができる。さらに、開口部571aをリング状にして、開口部571a、572aの口径を大きいものとすることにより、シリコン基板を裏返すことなく、シリコン基板の裏面のクリーニングを実施することができる。

【0112】

(第7の実施形態)

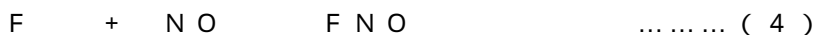
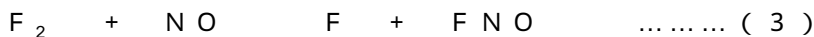
第7の実施形態について説明する。第1の実施形態では、エッチングガスとして、F₂とNO₂との混合ガスを用いた。本実施形態では、エッチングガスとして、F₂とNOとの混合ガスを用いる。したがって、第1の実施形態と異なる点について説明する。なお、本実施形態のエッチングを実施するにあたって、第1の実施形態から第5の実施形態まで説明したエッチング装置100、200、300、400、500を用いればよい。そして、NO₂ガスを供給する代わりに、NOガスを供給すればよい。

【0113】

1. ガス混合室および反応室で生じる化学反応

1-1. ガス混合室での反応

ここで、ガス混合室140で生じる化学反応について説明する。ガス混合室140では、次に示す式(3)および式(4)の化学反応が生じる。



式(3)の反応速度定数: k₃ (cm³/molecules·s)

式(4)の反応速度定数: k₄ (cm³/molecules·s)

【0114】

このように、F₂ガスとNOガスとが混合することにより、式(3)に示すように、F原子が生成される。そして、式(4)に示すように、生成されたF原子はNOと再結合し、F原子は減少する。そのため、これらの反応のいずれが支配的であるかによって、F原子の濃度は異なる値をとる。すなわち、F原子の濃度が、どのような値であるかは、必ずしも明らかではない。

【0115】

なお、従来においては、k₃とk₄とは、次に示すように、ほぼ同程度であると考えられていた(Kolb, C. E.; J. Chem. Phys. 1976, 64, 3087-3090.)。

k₃ = k₄ = 7.04 × 10⁻¹³ exp(-1150/T) (5)

T: 温度(K)

したがって、F₂ガスとNOガスとを混合することにより、F原子は生じるものの、NOと再結合してしまうため、F原子の濃度はそれほど高くないと考えられていた。すなわち

10

20

30

40

50

、エッチングを実施するにはそれほど適していないと考えられていた。

【0116】

本実施形態では、後述するように、低圧下で F_2 ガスとNOガスを混合する。低圧下での各粒子の平均自由行程は、高圧下での各粒子の平均自由行程に比べて長い。また、本実施形態では、 F_2 とNOとを少なくとも含む混合気体をガス混合室140に継続して供給し続けることとしている。そのため、式(3)の反応によって生じるF原子がガス混合室140の内部に一定数存在し得るであろうと考えられる。

【0117】

1-2. 反応室での反応

反応室150の内部においても、上記の式(3)および式(4)の反応は生じている。そして、反応室150の内部に一定数存在し得るであろうF原子を用いてSi部材S1にエッチングを実施する。このときSi部材S1のSi原子との反応に寄与する粒子は、F原子のみとは限らない。ただし、F原子が主にエッチングに寄与すると考えられる。

10

【0118】

2. エッチング方法

2-1. パターン形成工程

まず、Si部材S1にマスクパターンを形成する。例えば、半導体デバイスを製造する場合には、トレンチを形成しない箇所にマスクを配置する。マスクの材質として、例えば SiO_2 が挙げられる。

【0119】

2-2. ガス供給工程

本実施形態のエッチング方法について説明する。まず、反応室150の載置台151の上にSi部材S1を載置する。次に、反応室150を真空引きして反応室150の内圧を下げる。それとともに、ヒーター152を設定値まで加熱する。そして、第1のガス供給部111から第1のガスを供給するとともに、第2のガス供給部112から第2のガスを供給するとともに、第3のガス供給部113からArガスを供給する。

20

【0120】

2-3. エッチング粒子生成工程

そして、前述の式(3)に示した反応により、F原子を発生させる。また、その他の粒子も生成される。これらの反応は、主にガス混合室140で生じる。このときガス混合室140の混合気体中には、 F_2 と、NOと、Fと、FNOと、Arと、これらのイオンと、電子、その他の粒子が存在し得る。また、反応室150においても、同様の反応が生じ、同様の粒子が存在し得る。

30

【0121】

2-4. エッチング工程

次に、反応室150の内部で、この混合気体をSi部材S1に導く。そして、F原子がSi部材S1と反応する。これにより、Si部材S1のエッチングが進行する。これにより、Si部材S1のマスクで覆われていない部分を除去する。ここで、反応室150の内部の圧力は、10Pa以上10000Pa以下の範囲内である。また、反応室150の内部の圧力は、100Pa以上1000Pa以下の範囲内であるとなおよい。なお、反応室150の内部の圧力とは、反応室150の内部に占める混合気体の全圧のことである。そのため、Arガスを供給していれば、その圧力をも含む。そして、Si部材S1の温度は、-20以上500以下の範囲内とする。この圧力および温度の範囲内では、混合気体は気体のままである。混合気体をプラズマ状態にすることはない。

40

【0122】

2-5. その他の工程

また、その他の工程を実施してもよい。

【0123】

3. 実験C ($F_2 + NO$ の温度依存)

3-1. Si部材

50

本実験では、Si部材S1として、シリコン基板を用いた。このシリコン基板のサイズは、幅6mm長さ15mmであった。また、シリコン基板はp型半導体である。そして、その電気抵抗率は10 Ω cmであった。

【0124】

3-2. 実験条件

本実験では、表1に示す実験条件により、エッチングを実施した。ArガスにF₂ガスを体積比で5%の割合で混合した混合気体を109.1sccm供給した。これにより、F₂ガスを反応室に2.7sccm供給することとなる。一方、NOを5sccmだけ反応室に供給した。反応室の内部の圧力を600Paとした。エッチングを実施した時間は5分間であった。なお、SiO₂から成るマスクにより設定した開口幅を8 μ m角とした。また、ガス混合室と反応室との間の距離は20mmであった。本実験では、上記のような条件で、シリコン基板の温度を変えてエッチングを実施した。

【0125】

[表1]

F ₂ ガス	2.7sccm
NOガス	5sccm
反応室の内圧(全圧)	600Pa
エッチング時間	5分間
マスクの開口幅	8 μ m角
基板温度	27 ~ 300

【0126】

3-3. 実験結果

3-3-1. エッチングの形状

図19から図22は、本実験におけるエッチングを施したシリコン基板の断面を示す顕微鏡写真である。顕微鏡として、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

【0127】

図19は、基板温度が27の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図19に示すように、この場合には、比較的深くて粗い形状の凹部が形成された。このときのエッチングレートは、5 μ m/min程度である。そして、アスペクト比は、3程度であった。

【0128】

図20は、基板温度が110の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図20に示すように、この場合には、平坦な形状の凹部が形成された。エッチングレートは、0.7 μ m/min程度である。そして、アスペクト比は、ほぼ1であった。

【0129】

図21は、基板温度が300の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図21に示すように、この場合には、なだらかな凹面を有する凹部が形成された。また、結晶面方位性が観察された。

【0130】

図22に示すように、基板温度が27から300の範囲内で、シリコン基板にエッチングを施すことができた。また、基板温度により、エッチングの断面形状は異なっている。図22に示すように、基板温度が27、40、50、60の場合には、比較的深くて粗い形状の凹部が形成された。このように、基板温度が20以上60以下の範囲内では、粗い形状の凹部が形成される。そのため、広範囲を粗面化するのに適している。

【0131】

図22に示すように、基板温度が65、85、110、180の場合には、平坦な形状の凹部が形成された。基板温度が60より高く180以下の範囲内では、平坦な形状の凹部が形成される。

【0132】

10

20

30

40

50

図 2 2 に示すように、基板温度が 2 3 0 、 3 0 0 の場合には、なだらかな凹面を有する凹部が形成された。基板温度が 1 8 0 より高く 5 0 0 以下の範囲内では、なだらかな凹面を有する凹部が形成される。

【 0 1 3 3 】

3 - 3 - 2 . エッチングレート

図 2 3 にエッチングレートを示す。図 2 3 の横軸は、温度の逆数の 1 0 0 0 倍である。なお、図 2 3 中の情報に、その横軸の値に対応する温度を示す。図 2 3 の縦軸は、エッチングレートである。図 2 3 に示すように、室温近傍の粗いエッチングを行う温度領域 T 1 では、エッチングレートは速い。そして、基板温度が上昇するにしたがって、エッチングレートは減少し、基板温度が 6 0 程度で極小値をとる。そして、さらに基板温度が 6 0 より高い領域では、基板温度が高いほど、エッチングレートは速い傾向となっている。

10

【 0 1 3 4 】

このような傾向は、反応室 1 5 0 の内部で、F 原子の濃度が温度に依存することを示唆している。なお、反応室 1 5 0 の内部の温度は、シリコン基板の温度とほぼ等しい。また、反応室 1 5 0 の内部では、F 原子の他に、F N O 等その他の粒子がエッチャントとして機能するためであると考えられる。

【 0 1 3 5 】

温度領域 T 1 では、粗い形状の凹部が形成される。そのため、広範囲を粗面化するのに適している。例えば、太陽電池の表面の粗面化に適用することができる。温度領域 T 2 では、平坦な形状の凹部を形成することができる。また、エッチングレートは十分に遅い。そのため、比較的高精度なエッチングを実施することができる。例えば、半導体素子のトレンチを形成する際に適用することができる。また、M O S F E T のゲート近傍に生ずるダメージ層を除去するために適用することもできる。温度領域 T 2 では、なだらかな凹面を有する凹部を形成することができる。例えば、M E M S を形成する際に適用することができる。

20

【 0 1 3 6 】

なお、表 2 に、温度と、図 2 3 の横軸に示す 1 0 0 0 / T の値と、エッチングレートとをまとめた表を示す。ここでエッチングレートは、シリコン基板の板面に対して垂直な方向の値である。

【 0 1 3 7 】

30

[表 2]

温度 ()	1 0 0 0 / T (K ⁻¹)	エッチングレート (垂直方向) (μ m / m i n)
2 7	3 . 3	4 . 3 7
4 0	3 . 2	2 . 6 0
5 1	3 . 1	1 . 2 1
6 0	3 . 0	0 . 7 2
8 5	2 . 8	0 . 5 0
1 1 0	2 . 6	0 . 6 8
1 8 0	2 . 2	1 . 3 4
2 3 0	2 . 0	1 . 8 8
3 0 0	1 . 7	2 . 7 7

40

【 0 1 3 8 】

なお、基板温度を 2 7 とした場合と、基板温度を 2 3 0 とした場合におけるシリコン基板の表面状態を図 2 4 に示す。

【 0 1 3 9 】

3 - 3 - 3 . 比較例

表 1 の条件で、F₂ ガスのみを供給した場合 (比較例 1) 、 N O ガスのみを供給した場合 (比較例 2) のいずれの場合であっても、シリコン基板にエッチングは施されなかった。なお、これらの場合の基板温度は、室温であった。

50

【 0 1 4 0 】

4 . 実験 D (F_2 + NO の流量依存)

4 - 1 . Si 部材

実験 C と同様のシリコン基板を用いた。

【 0 1 4 1 】

4 - 2 . 実験条件

表 3 に示す実験条件で実験を行った。基板温度を 27 とした。そして、NO ガスの供給量を 0 s c c m から 8 s c c m まで変化させることにより、 F_2 ガスの供給量と、NO ガスの供給量との比を変化させた。これら以外の条件については、表 1 に示した実験 C と同様である。

10

【 0 1 4 2 】

[表 3]

F_2 ガス	2 . 7 s c c m
NO ガス	0 ~ 8 s c c m
反応室の内圧 (全圧)	6 0 0 P a
エッチング時間	5 分間
マスクの開口幅	1 5 μ m 角
基板温度	2 7

【 0 1 4 3 】

4 - 3 . 実験結果

実験結果を図 2 5 に示す。図 2 5 の横軸は、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比である。図 2 5 の縦軸は、エッチングレートである。図 2 5 のグラフに示すように、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を 1 . 0 以上 2 . 0 以下の範囲内とした場合に、エッチングレートが速かった。この範囲内でのエッチングレートの値は、5 μ m / m i n 程度であった。つまり、この範囲内の場合に、好適なエッチングを実施することができる。なお、NO ガスを供給しない場合 (0 s c c m) には、シリコン基板をエッチングすることはできなかった。

20

【 0 1 4 4 】

図 2 6 は、 F_2 と NO との流量比と、エッチングされた面の粗さとの関係を示すグラフである。図 2 6 の横軸は、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比である。図 2 6 の縦軸は、エッチング箇所の平均自乗粗さ (n m) である。図 2 6 に示すように、NO の供給量を増加させるにつれて、エッチング箇所の粗さは粗い傾向となる。そして、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比が 1 . 5 のときに最大値をとる。そのときの平均自乗粗さは、1 2 n m 程度である。さらに NO の供給量を増加させると、エッチング箇所の粗さの値は小さくなる。なお、図 2 6 中の破線は、F 原子の計算値を示している。

30

【 0 1 4 5 】

図 2 7 は、エッチングを実施したシリコン基板の断面を示す走査型顕微鏡写真である。NO の流量を 1 s c c m とした場合 (C 1) と、NO の流量を 4 s c c m とした場合 (C 2) とを示す。NO の流量を 4 s c c m とした場合には、表 4 に示す 3 種類の異なるエッチピット H 1、H 2、H 3 を観測することができた。複数種類のエッチピットが形成されている様子を図 2 8 に示す。図 2 8 は、エッチングを実施したシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 3) である。NO の流量は 4 s c c m である。

40

【 0 1 4 6 】

図 2 9 は、NO の流量を 1 s c c m とした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 4) である。この場合には、エッチピット H 1 と、H 3 とが主に発生している。図 3 0 は、NO の流量を 3 s c c m とした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 5) である。この場合には、エッチピット H 1、H 3 に加えて、多数のエッチピット H 2 が形成されている。図 3 1 は、NO の流量を 8 s c c m とした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 6) である。この場合には、エッチピット H 1 は発現しているが、エッチピット H 2、H 3 については消失している。

50

【 0 1 4 7 】

[表 4]

エッチピットの種類	ピット径	
H 1	5 0 n m 以上	1 0 0 n m 以下
H 2	3 0 0 n m 以上	6 0 0 n m 以下
H 3	2 μ m 以上	5 μ m 以下

【 0 1 4 8 】

5 . 実験 E (F₂ + N O の圧力依存)

5 - 1 . S i 部材

実験 C と同様のシリコン基板を用いた。

10

【 0 1 4 9 】

5 - 2 . 実験条件

表 5 に示す実験条件で実験を行った。また、A r ガスに F₂ ガスを体積比で 1 0 % の割合で混合した混合気体を供給した。表 5 に示すように、基板温度を 2 7 とした。エッチング時間を 5 分間とした。マスクの開口幅を 8 μ m 角とした。この条件の下、反応室内の圧を、2 0 0 P a と、4 0 0 P a と、6 0 0 P a と、8 0 0 P a と、してエッチングを行った。

【 0 1 5 0 】

[表 5]

F ₂ ガス	5 . 4 s c c m
N O ガス	1 6 s c c m
反応室内の圧 (全圧)	1 0 0 P a - 1 0 0 0 P a
エッチング時間	5 分間
マスクの開口幅	8 μ m 角
基板温度	2 7

20

【 0 1 5 1 】

5 - 3 . 実験結果

図 3 2 にその結果を示す。図 3 2 (a) は、2 0 0 P a のときの走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (b) は、4 0 0 P a のときの走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (c) は、6 0 0 P a のときの走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (d) は、8 0 0 P a のときの走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (e) は、図 3 2 (a) を拡大した走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (f) は、図 3 2 (b) を拡大した走査型顕微鏡写真である。図 3 2 (g) は、図 3 2 (c) を拡大した走査型顕微鏡写真である。

30

【 0 1 5 2 】

図 3 2 に示すように、エッチングにより、半球形の凹部が形成された。また、反応室の圧力が高くなるほど、エッチングにより生じた凹部の大きさは大きい。すなわち、圧力が高いほどエッチングレートは高い。また、圧力が高いほど、エッチングされた凹部の内側の表面粗さは細かい。

【 0 1 5 3 】

6 . 実験 F (M E M S の犠牲層のエッチング)

図 3 3 (a) は、M E M S の犠牲層をエッチングしたときの走査型顕微鏡写真である。図 3 3 (b) は、図 3 3 (a) の拡大写真である。図 3 3 (a) に示すように、微細構造を有する M E M S の犠牲層を好適にエッチングすることができた。

40

【 0 1 5 4 】

図 3 4 (a) は、M E M S の犠牲層をエッチングしたときの走査型顕微鏡写真である。図 3 4 (b) は、図 3 4 (a) の拡大写真である。このときの M E M S の温度を 2 7 とした。このように、ほぼ常温であっても、好適にエッチングすることができる。

【 0 1 5 5 】

7 . 実験 G (F₂ + N O における衝突回数)

図 3 5 は、ガス粒子の衝突回数とエッチングレートとの関係を示すグラフである。ここ

50

で、反応室の内圧と、ガスの混合箇所からシリコン基板までの距離 (d) と、から、平均自由行程と、衝突回数 (n) と、を計算した。そして、その衝突回数となる距離 (d) および圧力のときのエッチングレートをプロットした。

【0156】

7-1. 衝突回数とエッチングレート

図35に示すように、領域(I)では、エッチングレートは、衝突回数 n に比例して増大する。領域(II)では、エッチングレートは、 $1/d^2$ で減少する。領域(III)では、エッチングレートは、著しく減少する。

【0157】

図35の結果について、本発明者らは、次のように考察している。領域(I)では、式(3)の反応により、F原子が増加していると考えられる。領域(II)では、衝突を重ねて増加したF原子が、式(4)の反応により、減少していると考えられる。領域(III)では、Siの表面にNOおよびFNOが吸着したために、F原子によるSiのエッチングが抑制されていると考えられる。

【0158】

7-2. 反応室の内圧とエッチングレート

反応室の内圧と衝突回数とは比例関係にある。したがって、図35の上部に、ガスの混合箇所からの距離が30mmのときの反応室の内圧を表示してある。図35に示すように、反応室の内圧が100Pa以上1000Pa以下の範囲内では、ある程度のエッチングを実施することができる。

【0159】

7-3. ガスの混合箇所からの距離とエッチングレート

ガスの混合箇所からの距離と衝突回数とは比例関係にある。したがって、図35の上部に、反応室の内圧を600Paとしたときのガスの混合箇所からシリコン基板までの距離を表示している。図35に示すように、ガスの混合箇所からの距離が5mm以上70mm以下の範囲内では、ある程度のエッチングを実施することができる。また、ガスの混合箇所からの距離が5mm以上50mm以下の範囲内であるとなおよい。

【0160】

8. NOとNO₂との比較

ここで、第2のガスとしてNOを用いた実験とNO₂を用いた実験とを比較する。図36は、NOを用いたエッチング箇所とNO₂を用いたエッチング箇所とを同一縮尺で比較した顕微鏡写真である。図36(a)、(b)のいずれの場合も、基板温度は300度であり、反応室の内圧は600Paであった。このように、第2のガスとしてNOを用いた場合とNO₂を用いた場合とで、エッチングレートは大きく異なっている。

【0161】

図37に、基板温度とエッチングレートとの関係を示す。第2のガスとしてNOを用いた場合には、基板温度が20度以上300度以下の広い範囲でエッチングを実施することができた。

【0162】

一方、第2のガスとしてNO₂を用いた場合には、基板温度が180度以上300度以下の範囲でエッチングを実施することができた。このように、第2のガスとしてNOを用いた場合のエッチングレートは、NO₂を用いた場合のエッチングレートの30倍程度である。

【0163】

9. 応用分野

以上説明したように、図23の温度領域T1では、粗いエッチングを実施することができるため、太陽電池の表面の粗面化に適用することが好ましい。例えば、図38に示すように、本実施形態の粗面化により、太陽電池の反射率は非常に小さくなる。そのため、図39に示すように、粗面化された表面から反射された光のうちの一部は、他の粗面化された表面に再度入射することができる。これにより、より多くの光が太陽電池の内部に吸収

10

20

30

40

50

される。このように総合してみると、平坦なSi表面に比べて粗面化したSi表面では、太陽電池の外部から照射される光は、太陽電池の内部により多く吸収される。

【0164】

図23の温度領域T2では、平坦で低速なエッチングを実施することができるため、半導体デバイスのゲート近傍に発生するダメージ層をエッチングにより除去するために適用することが好ましい。図23の温度領域T3では、ゆるやかな凹面を形成することができるため、MEMSの製造に用いることが好ましい。

【0165】

10. 変形例

第1の実施形態で説明した変形例について同様に適用することができる。

10

【0166】

11. 本実施形態のまとめ

以上詳細に説明したように、本実施形態に係るエッチング方法は、F₂を含む第1のガスとNOを含む第2ガスを混合させた混合気体として、Si部材の表面に導く方法である。また、エッチングの際の雰囲気圧力は、10Pa以上10000Pa以下の範囲内であり、大気圧に比べて十分に小さい。そのため、エッチングに用いられるF原子の寿命および濃度が、十分であると考えられる。したがって、プラズマを用いることなく、比較的手続きしやすい安価なガスを用いて、Si部材に種々のエッチングを実施することのできるエッチング方法およびエッチング装置が実現されている。

【0167】

20

なお、本実施形態は単なる例示にすぎない。したがって当然に、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能である。例えば、F₂等に混合させる不活性ガスは、Arガスに限らない。例えば、He、Ne、Xe、Krを用いることができる。また、N₂であってもよい。また、これらの不活性ガスを2種類以上用いてもよい。

【符号の説明】

【0168】

100、200、300、400、500...エッチング装置

111...第1のガス供給部

112...第2のガス供給部

113...第3のガス供給部

30

121、122、123...マスフローコントローラー

131、132...圧力調整バルブ

140...ガス混合室

150...反応室

151...載置台

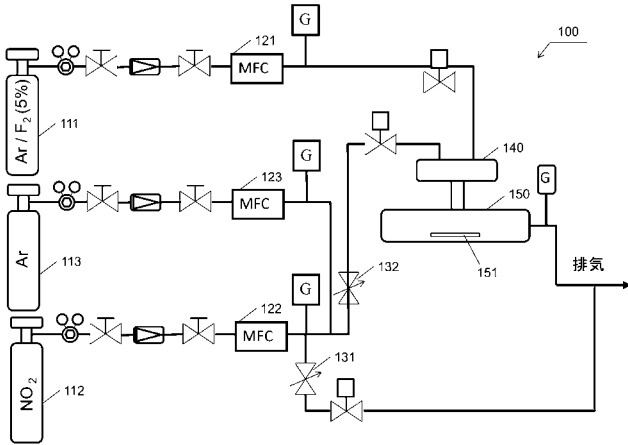
152...ヒーター

160...電圧印加部

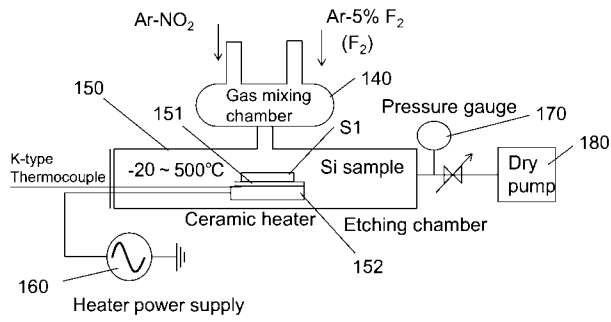
170...圧力計

S1...Si部材

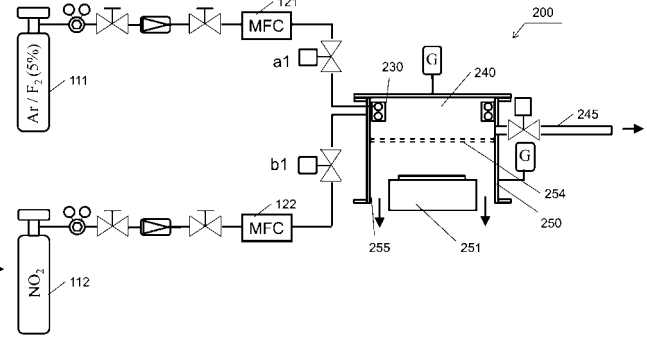
【 図 1 】



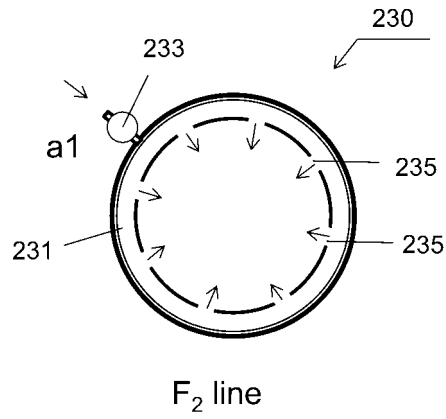
【 図 2 】



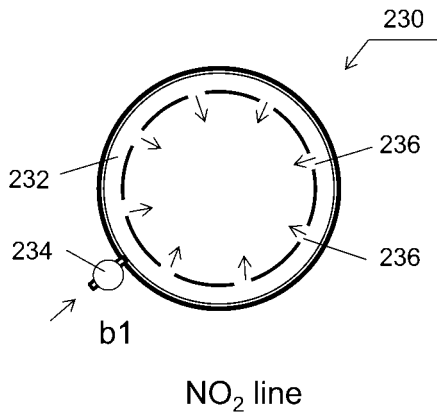
【 図 9 】



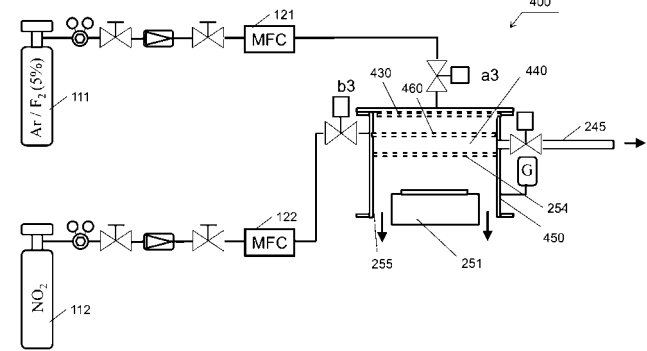
【 図 10 】



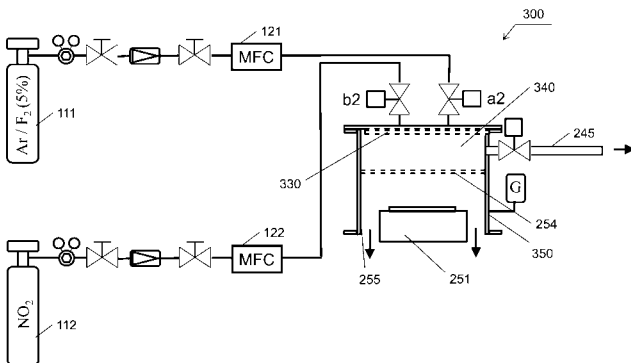
【 図 11 】



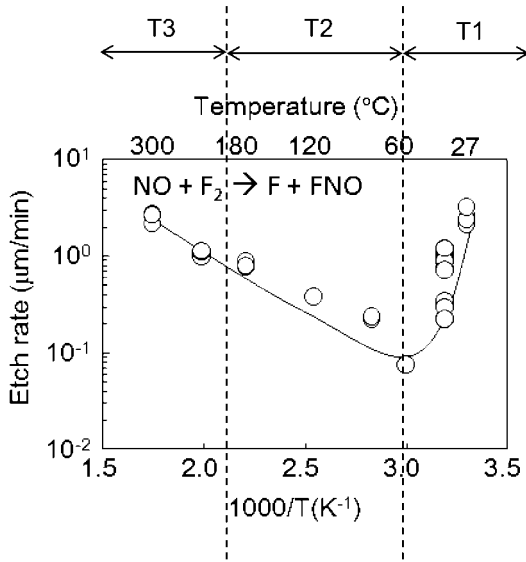
【 図 15 】



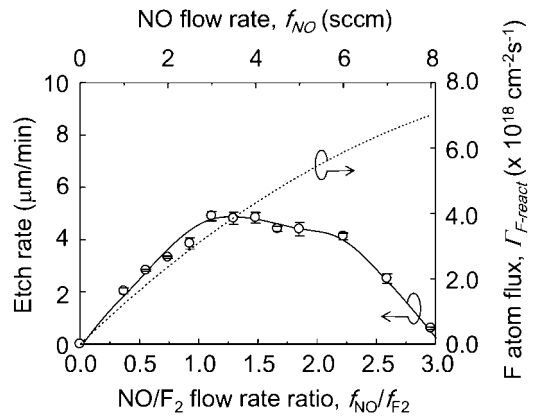
【 図 13 】



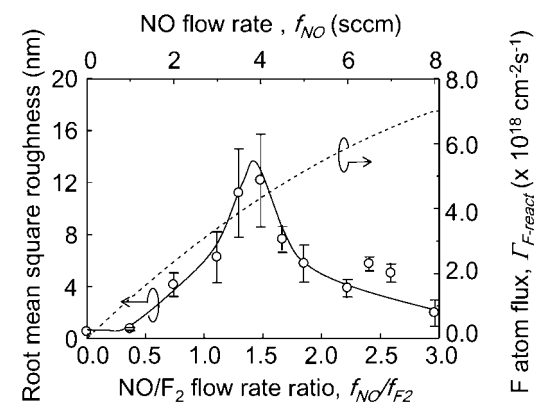
【 図 2 3 】



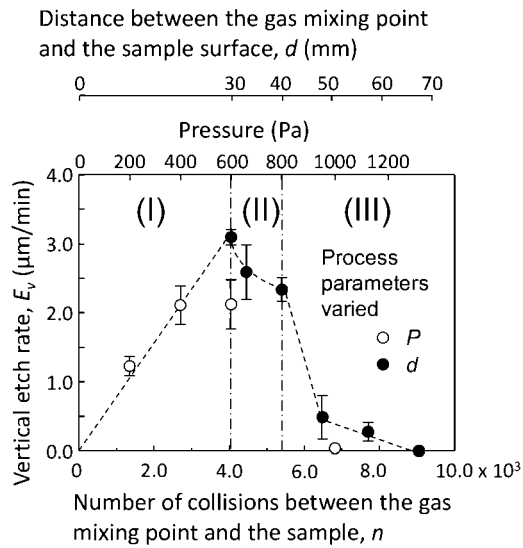
【 図 2 5 】



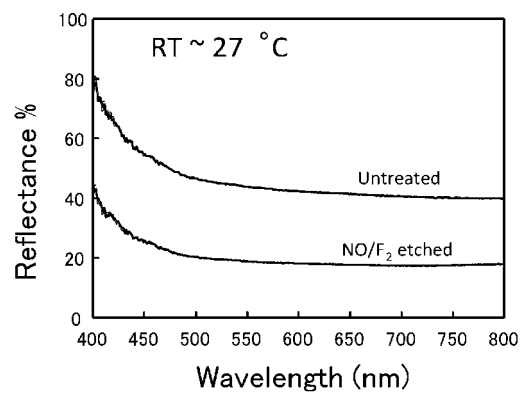
【 図 2 6 】



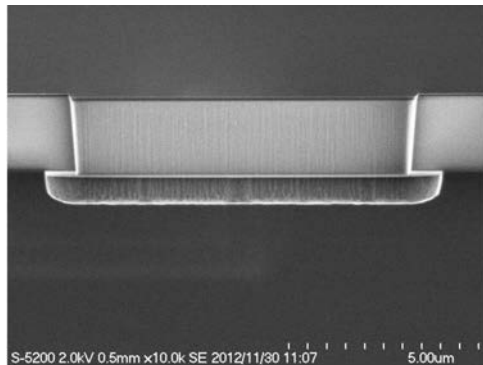
【 図 3 5 】



【 図 3 8 】

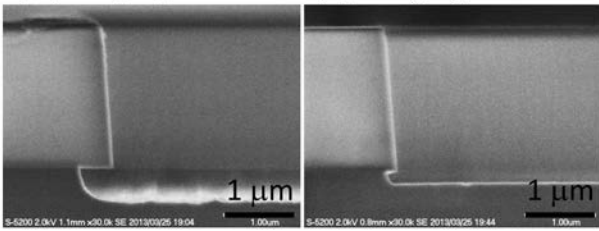


【 図 3 】

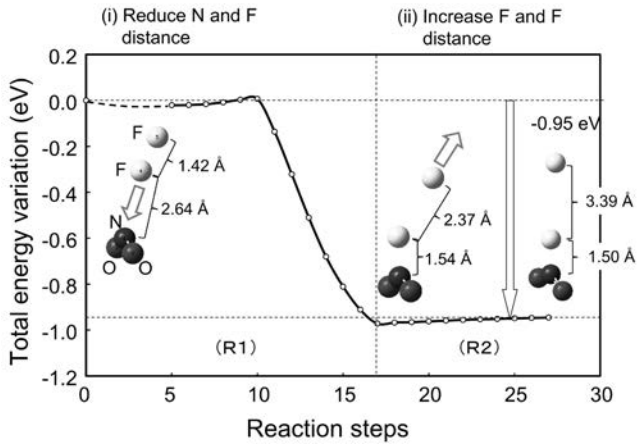


【 図 4 】

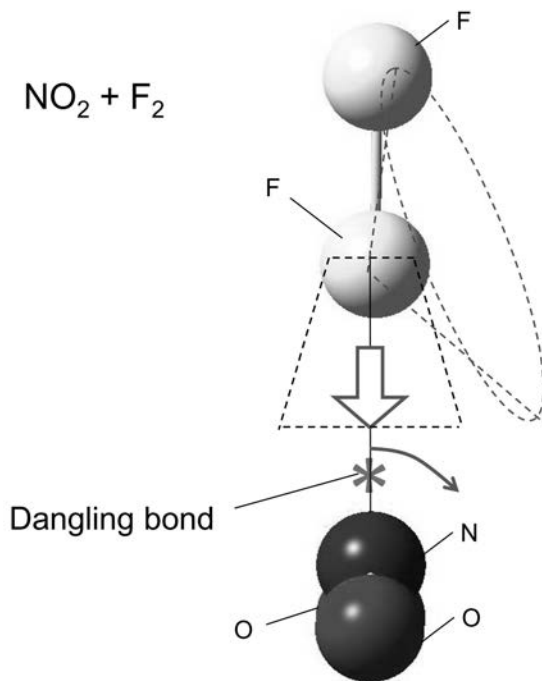
(a) NO₂/F₂ 300 °C (b) NO₂/F₂ 180 °C



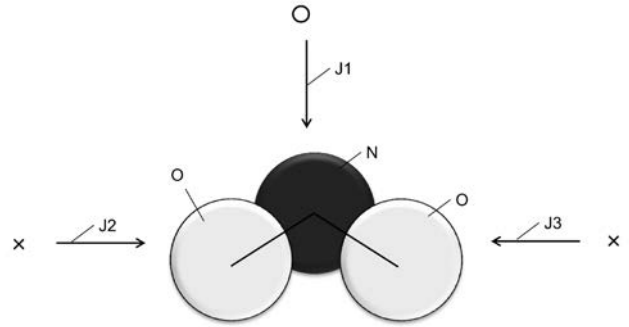
【 図 5 】



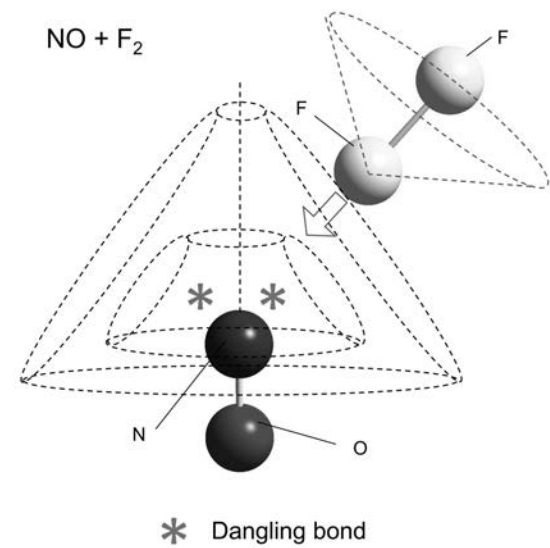
【 図 7 】



【 図 6 】



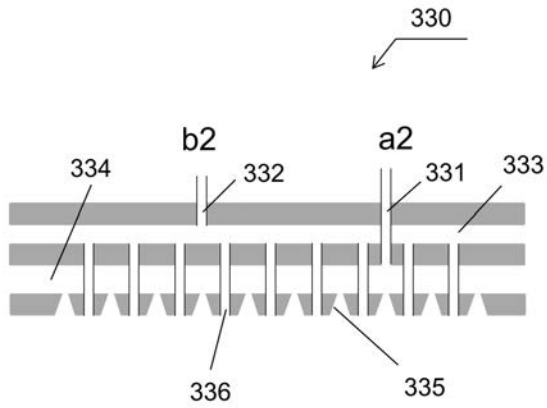
【 図 8 】



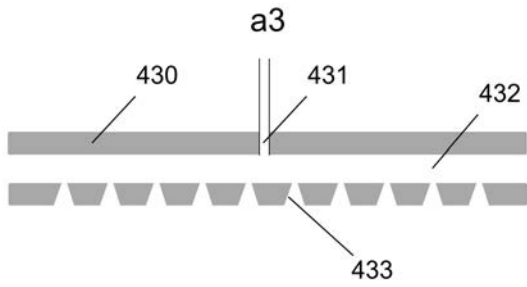
【 図 1 2 】



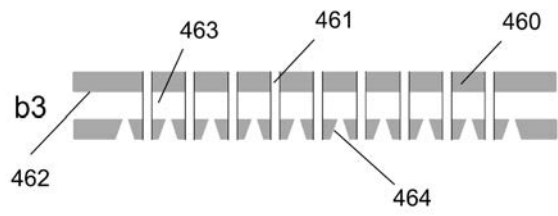
【 図 1 4 】



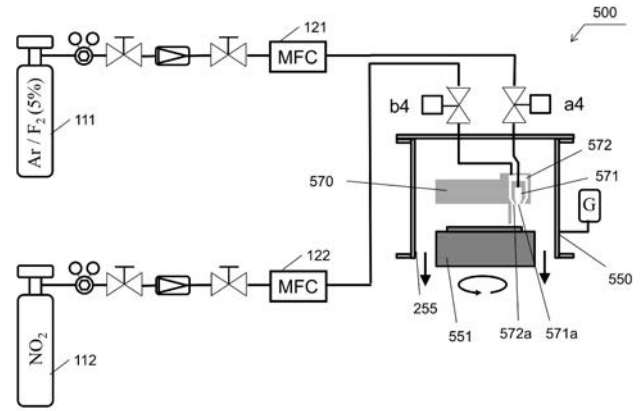
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



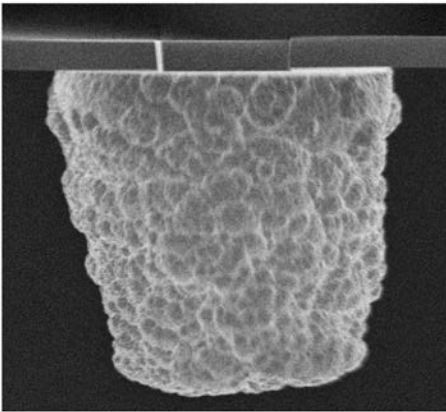
【 図 1 8 】



【 図 1 9 】

T=27°C

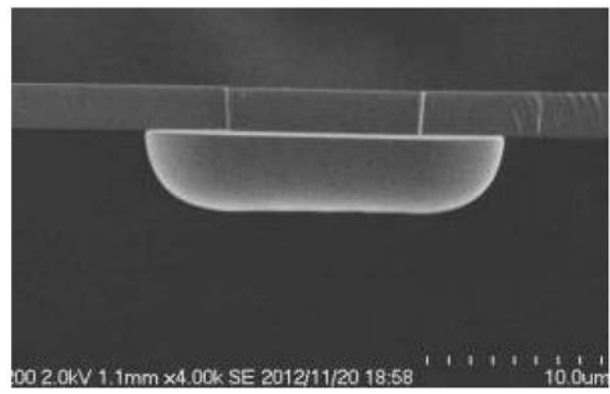
Rough



【 図 2 0 】

T=110°C

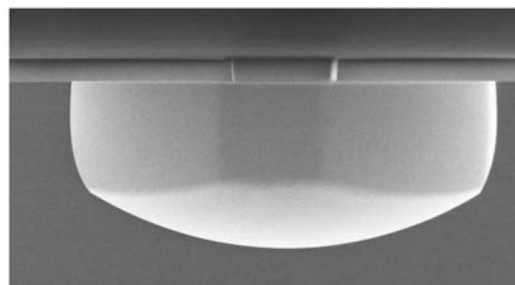
Flat



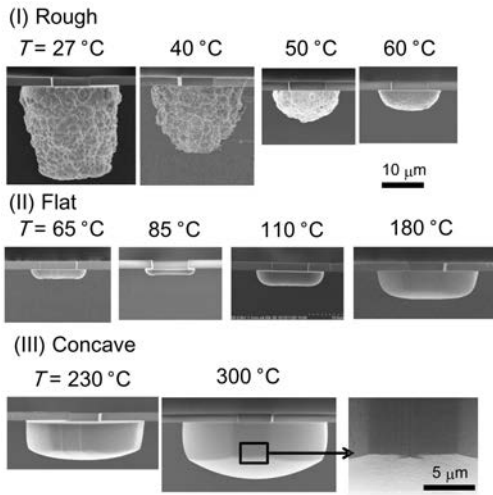
【 図 2 1 】

T=300°C

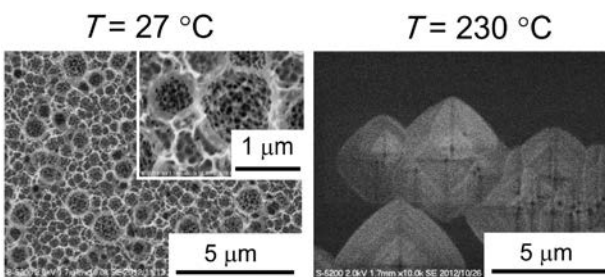
Concave



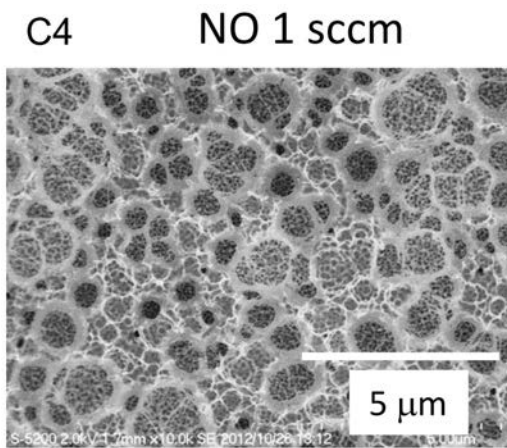
【 図 2 2 】



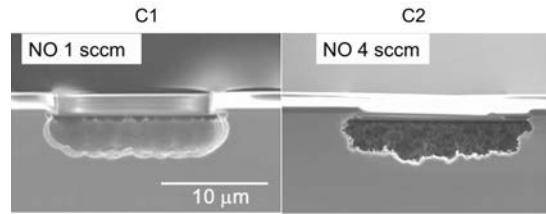
【 図 2 4 】



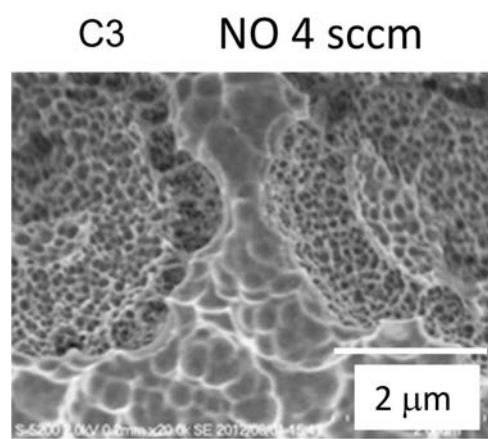
【 図 2 9 】



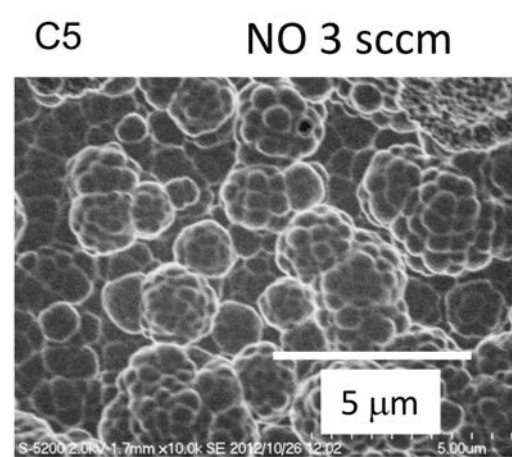
【 図 2 7 】



【 図 2 8 】

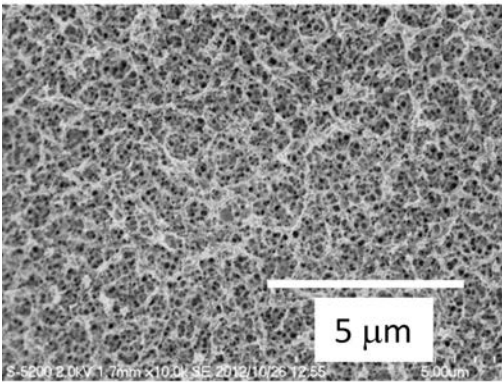


【 図 3 0 】

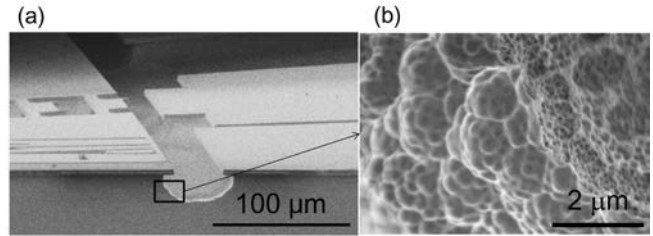


【 図 3 1 】

C6 NO 8 sccm

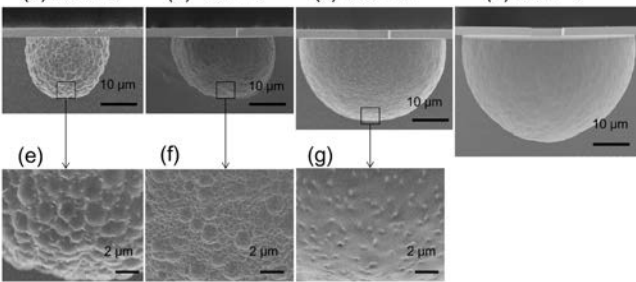


【 図 3 3 】

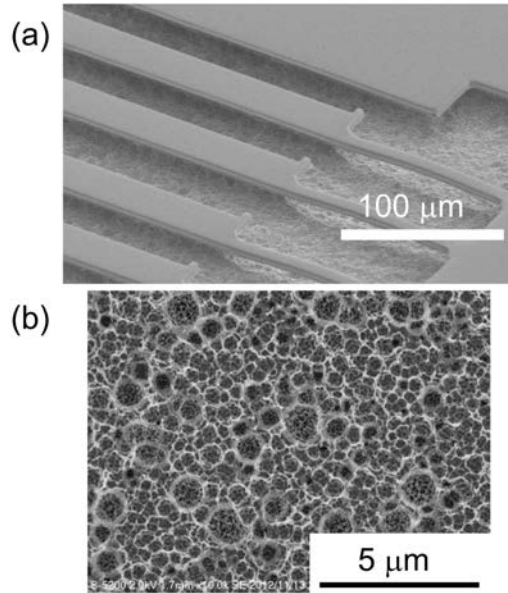


【 図 3 2 】

(a) 200 Pa (b) 400 Pa (c) 600 Pa (d) 800 Pa

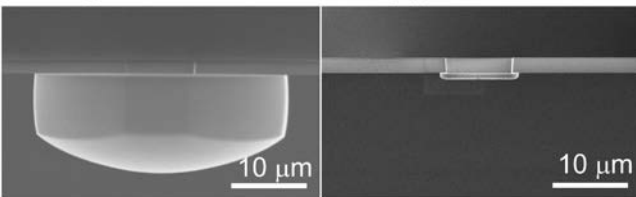


【 図 3 4 】

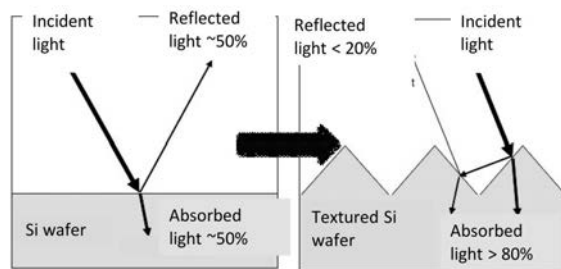


【 図 3 6 】

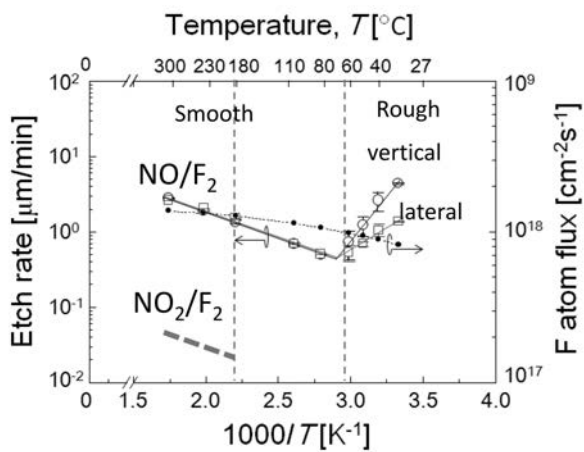
(a) NO/F₂ (b) NO₂/F₂



【 図 3 9 】



【 図 3 7 】



【手続補正書】

【提出日】平成26年10月3日(2014.10.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エッチング方法およびエッチング装置に関する。さらに詳細には、Si単結晶、Si多結晶、アモルファスシリコン等をドライエッチングするエッチング方法およびエッチング装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エッチング技術は、半導体デバイスの製造における種々の工程で実施される。例えば、MOSデバイスにおける電極形成工程や、太陽電池における表面の粗面化工程や、MEMSにおける犠牲層エッチング工程等が挙げられる。このようにシリコンを対象とするエッチング技術は、多岐の技術分野に応用されている。

【0003】

エッチングの種類には、ウェットエッチングとドライエッチングがある。ドライエッチングには、プラズマを用いてイオンやラジカルを発生させる反応性イオンエッチングがある。例えば、特許文献1には、SF₆ガスと塩素ガスとの混合ガスをプラズマ化して多結晶Siをドライエッチングする技術が開示されている。

【0004】

また、ドライエッチングには、プラズマを用いないケミカルドライエッチングがある。例えば、特許文献2には、XeF₂ガスを用いてシリコン基板をケミカルドライエッチングする技術が開示されている(特許文献2の段落[0002]等参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-367957号公報

【特許文献2】特開2000-21849号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、MOSデバイスの製造工程において、ゲート電極を反応性イオンエッチングにより形成する場合には、その電極の周囲に、イオンダメージが残留する。また、大面積基板をエッチングする場合のプラズマ発生領域では、プラズマ密度が局所的に高い。つまり、ウエハに対してプラズマ密度の高い箇所とプラズマ密度の低い箇所とが生じてしまう。そのため、ウエハの平面に均一にエッチングを実施するのが困難である。また、プラズマを用いたエッチング方法を用いるためには、もちろん、設備にプラズマ発生装置を設ける必要がある。そのため、設備が複雑化、大型化しやすい。そして、設備が高価なものになってしまう。

【0007】

一方、プラズマを用いないケミカルドライエッチングで用いられるガスは、取扱いが容易でないことが多い。そもそも、これらのガスは、非常に高い反応性を有している。例えば、XeF₂ガスは、腐食性、毒性を有しており、沸点が114と高く、取り扱いが容易ではない。また、キセノン(Xe)は希少である。そのため、ガスそのものが高価なものになってしまう。また、ClF₃がエッチングガスとして用いられることがある。Cl

F_3 ガスは、支燃性、腐食性、毒性を有している。そして、 ClF_3 ガスも高価である。

【0008】

本発明は、前述した従来技術が有する問題点を解決するためになされたものである。すなわちその課題とするところは、プラズマ発生装置を用いることなく、取り扱いが容易で比較的安価に入手できるガスを用いてSi結晶等にドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の態様におけるエッチング方法は、Si部材をケミカルドライエッチングする方法である。 F_2 および NO_2 を含む混合気体の圧力を10Pa以上10000Pa以下の範囲内とするとともに混合気体をプラズマ状態にしないでSi部材に導き、Si部材の温度を-20以上500以下の範囲内の温度とする。そして、この条件下で、Si部材をエッチングする。

【0010】

このエッチング方法は、Si単結晶やSi多結晶等のSi結晶や、アモルファスシリコン、シリコン窒化膜、シリコン炭化膜をドライエッチングするための方法である。また、この方法はガスエッチング方法であり、供給するガスをプラズマ状態にしない。そのため、プラズマ発生領域でプラズマ密度が局所的に高くなってしまいうプラズマエッチングと異なり、ウエハに対して均一なエッチングが可能である。すなわち、大口径のシリコンウエハのエッチングに好適である。さらには、比較的安価なガスを用いてエッチングを実施することができる。そして、エッチングにより生じる凹部の形状も変わる。そのため、温度範囲を好適に選択することによって、太陽電池の粗面化処理、半導体デバイスにおけるプラズマダメージのない加工、MEMSの犠牲層エッチング処理等、種々の工程に適用することができる。また、高価なプラズマ発生装置を設ける必要がない。

【0011】

第2の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_2 を含む混合気体の圧力を100Pa以上1000Pa以下の範囲内としてSi部材に導き、Si部材の温度を180以上500以下の範囲内の温度とする。これにより、高精度な加工を行うことができる。

【0012】

第3の態様におけるエッチング方法では、 $F_2 + NO_2$ 、 $F + FNO_2$ の反応を少なくとも生じさせることにより、少なくともF原子を発生させ、F原子をSi部材に反応させる。

【0013】

第4の態様におけるエッチング方法では、 F_2 および NO_2 を混合させる混合箇所からSi部材までの距離が、5mm以上70mm以下の範囲内である。 F_2 および NO_2 を混合させる混合箇所からSi部材までの距離とは、 F_2 および NO_2 を混合させる混合箇所からSi部材のうち最も近い箇所までの距離のことをいう。

【0014】

第5の態様におけるエッチング方法では、 F_2 およびNOを含む混合気体の圧力を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするとともに混合気体をプラズマ状態にしないでSi部材に導き、Si部材の温度を60より高く180以下の範囲内の温度とする。そして、Si部材をエッチングすることにより、平坦な凹部を形成する。この場合、エッチングレートは十分に遅い。そのため、比較的高精度なエッチングを実施することができる。例えば、半導体素子のゲート電極加工をする際に適用することができる。また、MOSFETのゲート近傍に生ずるダメージ層を除去するために適用することもできる。

【0015】

第6の態様におけるエッチング方法では、 F_2 およびNOを含む混合気体の圧力を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするとともに混合気体をプラズマ状態にしないでSi部材に導き、Si部材の温度を180より高く500以下の範囲内の温度とする

。そして、Si部材をエッチングすることにより、なだらかな曲面を有する凹部を形成する。例えば、MEMSを形成する際に適用することができる。

【0016】

第7の態様におけるエッチング装置は、Si部材をエッチングするための反応室と、反応室にF₂ガスを含む第1のガスを供給するための第1のガス供給部と、反応室にNO₂ガスを含む第2のガスを供給するための第2のガス供給部と、を有する。そして、このエッチング装置では、反応室の内圧を10Pa以上10000Pa以下の範囲内とする。

【0017】

第8の態様におけるエッチング装置では、反応室の内圧を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とする。

【0018】

第9の態様におけるエッチング装置において、反応室では、F₂ + NO₂ → F + FNO₂の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくともF原子とSi部材とを反応させる。

【0019】

第10の態様におけるエッチング装置では、F₂およびNO₂を混合させる混合箇所からSi部材までの距離が、5mm以上70mm以下の範囲内である。

【0020】

【0021】

【0022】

【0023】

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、プラズマ発生装置を用いることなく、取り扱いが容易で比較的安価に入手できるガスを用いてSi結晶等にドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置が提供されている。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】第1の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図2】第1の実施形態に係るエッチング装置の反応室の周辺の構成を示す図である。

【図3】第1の実施形態に係るエッチング方法によりエッチングを実施したシリコン基板の電子顕微鏡による断面写真である。

【図4】第1の実施形態に係るエッチング方法について温度依存性を比較した電子顕微鏡写真である。

【図5】分子軌道法計算によるF₂ + NO₂の反応におけるエネルギー変化を示すグラフである。

【図6】NO₂の立体的構造を模式的に示した図である。

【図7】NO₂およびF₂の反応を模式的に示した図である。

【図8】NOの立体的構造およびNOとF₂との反応を模式的に示した図である。

【図9】第2の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図10】第2の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図（その1）である。

【図11】第2の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図（その2）である。

【図12】第2の実施形態に係るエッチング装置の隔壁の断面構造を示す図である。

【図13】第3の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図14】第3の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図である。

【図15】第4の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図16】第4の実施形態に係るエッチング装置のガス供給ユニットの構成を示す図であ

る。

【図17】第4の実施形態に係るエッチング装置の隔壁の断面構造を示す図である。

【図18】第5の実施形態に係るエッチング装置の概略構成を示す図である。

【図19】圧力を600Paで基板温度を27で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図20】圧力を600Paで基板温度を110で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図21】圧力を600Paで基板温度を300で5分間エッチングした場合におけるシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図22】基板温度を異なる温度としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の断面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図23】基板温度とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図24】基板温度を異なる温度としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の表面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図25】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図26】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比とエッチングしたシリコン基板の底面の平均自乗粗さとの関係を示すグラフである。

【図27】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の断面を示す電子顕微鏡写真である。

【図28】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その1)である。

【図29】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その2)である。

【図30】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その3)である。

【図31】F₂ガスの流量に対するNOガスの流量の比を変えてエッチングしたシリコン基板の底面を示す電子顕微鏡写真(その4)である。

【図32】反応室の内部を異なる圧力としてエッチングを実施した場合におけるシリコン基板の断面を比較する電子顕微鏡写真である。

【図33】MEMSの犠牲層をエッチングした場合を示す電子顕微鏡写真(その1)である。

【図34】MEMSの犠牲層をエッチングした場合を示す電子顕微鏡写真(その2)である。

【図35】粒子の衝突回数とエッチングレートとの関係を示すグラフである。

【図36】F₂とNOとを用いた場合とF₂とNO₂とを用いた場合とでエッチングした箇所を比較する電子顕微鏡写真である。

【図37】F₂とNOとを用いた場合とF₂とNO₂とを用いた場合とについてエッチングレートの温度依存性を示すグラフである。

【図38】エッチングにより粗面化したシリコン基板の反射率を示すグラフである。

【図39】エッチングにより粗面化した表面において光取り込み効率を向上させる効果を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0035】

以下、具体的な実施形態について、Si結晶等にケミカルドライエッチングを行うことのできるエッチング方法およびエッチング装置を例に挙げて図を参照しつつ説明する。

【0036】

(第1の実施形態)

本実施形態では、F₂+NO₂→F+FN₂Oの反応により生じるF原子をSi部材に反応させることにより、Si部材をエッチングすることに特徴がある。ここで、Si部材

とは、Si単結晶と、Si多結晶と、アモルファスシリコンと、シリコン窒化膜と、シリコン炭化膜と、を含む材質から成るものである。そして、Si部材は、MOSや太陽電池等の半導体、電子素子として、もしくは、MEMS等の機械部品に用いられる。

【0037】

1. エッチング装置

図1は、本実施形態のエッチング装置100の全体の概略を示す概略構成図である。エッチング装置100は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、第3のガス供給部113と、マスフローコントローラー121、122、123と、圧力調整バルブ131、132と、ガス混合室140と、反応室150と、を有している。また、その他に、ガスを排出するガス排出部や、種々の弁を有している。なお、エッチング装置100は、プラズマ発生装置を有していない。

【0038】

第1のガス供給部111は、F₂ガスを含む第1のガスを反応室150に供給するためのものである。第1のガスは、F₂ガスとArガスとの混合気体である。この混合気体におけるF₂ガスの混合比は、体積比で5%である。第1のガスは、低圧ガス管で供給される。

【0039】

第2のガス供給部112は、NO₂ガスを含む第2のガスを反応室150に供給するためのものである。第2のガスは、NO₂ガスである。第2のガスは、低圧ガス管で供給される。

【0040】

第3のガス供給部113は、Arガスを第2のガスに混合させるためのものである。そのため、この混合の後には、第2のガスは、NO₂ガスとArガスとの混合気体になっている。これらのガスは、低圧ガス管で供給される。

【0041】

マスフローコントローラー121は、第1のガス供給部111から供給されるF₂ガスを含む第1のガスの流量を制御するためのものである。マスフローコントローラー122は、第2のガス供給部112から供給されるNO₂ガスを含む第2のガスの流量を制御するためのものである。マスフローコントローラー123は、第3のガス供給部113から供給されるArガスの流量を制御するためのものである。

【0042】

圧力調整バルブ131は、ガス混合室140に送出するガスの圧力を調整するためのものである。圧力調整バルブ132は、ガス排出部に送出するガスの圧力を調整するためのものである。

【0043】

ガス混合室140は、F₂ガスを含む第1のガスと、NO₂ガスを含む第2のガスとを、混合させるためのものである。そのため、ガス混合室140は、反応室150よりガスの流れの上流側の位置に配置されている。ガス混合室140の材質として、耐熱ガラスや石英管、ステンレス管が挙げられる。このガス混合室140の内部の温度および圧力は、反応室150のものと同様である。ガス混合室140の内部では、後述する反応式により、F原子が生成される。

【0044】

反応室150は、ガス混合室140で生成された混合気体によりSi部材をエッチングするためのものである。反応室150の材質として、耐熱ガラスや石英管、ステンレス管が挙げられる。反応室150の詳細については後述する。

【0045】

2. 反応室

図2に示すように、反応室150は、載置台151と、ヒーター152と、を有している。載置台151は、エッチングの対象であるSi部材S1を載置するための台である。また、載置台151には、温度計が取り付けられている。これにより、Si部材S1の温

度を測定することができるようになっている。ヒーター 152 は、Si 部材 S1 を加熱するためのものである。Si 部材 S1 の温度をフィードバックすることにより、ヒーター 152 は、Si 部材 S1 の温度をほぼ一定に保持することができる。

【0046】

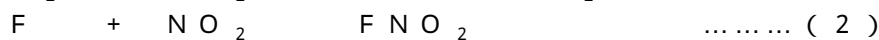
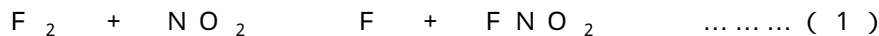
また、エッチング装置 100 は、図 2 に示すように、電圧印加部 160 を有している。電圧印加部 160 は、ヒーター 152 に電力を供給するためのものである。そして、反応室 150 には、圧力計 170 が設けられている。圧力計 170 は、反応室 150 の内圧を測定するためのものである。また、反応室 150 には、ドライポンプ 180 が設けられている。

【0047】

3. ガス混合室および反応室で生じる化学反応

3-1. ガス混合室での反応

ここで、ガス混合室 140 で生じる化学反応について説明する。ガス混合室 140 では、次に示す式 (1) および式 (2) の化学反応が生じる。



式 (1) の反応速度定数： k_1

式 (2) の反応速度定数： k_2

【0048】

このように、 F_2 ガスと NO_2 ガスとが混合することにより、式 (1) に示すように、F 原子が生成される。そして、式 (2) に示すように、生成された F 原子は NO_2 と再結合し、F 原子は減少する。そのため、これらの反応のいずれが支配的であるかによって、F 原子の濃度は異なる値をとる。

【0049】

なお、従来においては、 k_2 が k_1 に比べて十分に大きいとの認識が強かった。すなわち、F 原子はほとんど生成されないと考えられていた (D. D. Ebbing and S. D. Gammon, General Chemistry, Brooks/Cole Pub. Co; 9th Enhanced ed. P555.)。したがって、 F_2 ガスと NO_2 ガスとを混合することにより、エッチングを実施できるとは到底考えられなかった。

【0050】

本実施形態では、後述するように、低圧下で F_2 ガスと NO_2 ガスとを混合する。低圧下での各粒子の平均自由行程は、高圧下での各粒子の平均自由行程に比べて長い。また、本実施形態では、 F_2 と NO_2 とを少なくとも含む混合気体をガス混合室 140 に継続して供給し続けることとしている。そのため、式 (1) の反応によって生じる F 原子がガス混合室 140 の内部に一定数存在し得るであろうと考えられる。

【0051】

3-2. 反応室での反応

反応室 150 の内部においても、上記の式 (1) および式 (2) の反応は生じている。そして、反応室 150 の内部に一定数存在し得るであろう F 原子を用いて Si 部材 S1 にエッチングを実施する。このとき Si 部材 S1 の Si 原子との反応に寄与する粒子は、F 原子のみとは限らない。ただし、F 原子が主にエッチングに寄与すると考えられる。

【0052】

4. エッチング方法

4-1. パターン形成工程

まず、Si 部材 S1 にマスクパターンを形成する。例えば、パワーデバイスを製造する場合には、トレンチを形成しない箇所にマスクを配置する。マスクの材質として、例えば SiO_2 が挙げられる。

【0053】

4-2. ガス供給工程

本実施形態のエッチング方法について説明する。まず、反応室150の載置台151の上にSi部材S1を載置する。次に、反応室150を真空引きして反応室150の内圧を下げる。それとともに、ヒーター152を設定値まで加熱する。そして、第1のガス供給部111から第1のガスを供給するとともに、第2のガス供給部112から第2のガスを供給するとともに、第3のガス供給部113からArガスを供給する。

【0054】

4-3. エッチング粒子生成工程

そして、前述の式(1)に示した反応により、F原子を発生させる。また、その他の粒子も生成される。これらの反応は、主にガス混合室140で生じる。このときガス混合室140の混合気体中には、 F_2 と、 NO_2 と、Fと、 FNO_2 と、Arと、が存在し得る。また、反応室150においても、同様の反応が継続し、同様の粒子が存在し得る。

【0055】

4-4. エッチング工程

次に、反応室150の内部で、この混合気体をSi部材S1に導く。そして、F原子がSi部材S1と反応する。これにより、Si部材S1のエッチングが進行する。これにより、Si部材S1のマスクで覆われていない部分を除去する。ここで、反応室150の内部の圧力は、10Pa以上10000Pa以下の範囲内である。また、反応室150の内部の圧力は、100Pa以上1000Pa以下の範囲内であるとなおよい。なお、反応室150の内部の圧力とは、反応室150の内部に占める混合気体の全圧のことである。そのため、Arガスを供給していれば、その圧力をも含む。そして、Si部材S1の温度は、-20以上500以下の範囲内とする。この圧力および温度の範囲内では、混合気体は気体のままである。混合気体をプラズマ状態にすることはない。

【0056】

4-5. その他の工程

また、その他の工程を実施してもよい。

【0057】

5. 実験A ($F_2 + NO_2$ のエッチング可能性)

5-1. Si部材

本実験では、Si部材S1として、シリコン基板を用いた。このシリコン基板のサイズは、幅6mm長さ15mmであった。また、シリコン基板はp型半導体である。そして、その電気抵抗率は10 Ω cmであった。

【0058】

5-2. 実験条件

Arガスに F_2 ガスを体積比で5%の割合で混合した混合気体を109.1sccm供給した。これにより、 F_2 ガスを反応室に5.4sccm供給することとなる。一方、 NO_2 を10sccmだけ反応室に供給した。反応室の内部の圧力を600Paとした。シリコン基板の温度を300Kとした。エッチングを実施した時間は5分間であった。なお、マスクにより設定した開口幅を8 μ mとした。また、ガス混合室と反応室との間の距離は20mmであった。

【0059】

5-3. 実験結果

図3は、そのシリコン基板の電子顕微鏡による顕微鏡写真である。エッチングにより削られた凹部の深さは0.75 μ mであった。エッチングレートは、0.15 μ m/minであった。図3に示すように、Si部材の微細な加工が可能である。

【0060】

6. 実験B ($F_2 + NO_2$ の温度依存性)

また、シリコン基板の温度以外の実験条件を、前述の実験Aと同じとして実験を行った。図4(a)は、前述の図3の一部を拡大した拡大図である。図4(b)は、シリコン基板の温度を180Kとした場合を示す図である。図4(b)におけるシリコン基板の温度以外の条件は、図4(a)と同じである。シリコン基板の温度を180Kとした場合であ

っても、エッチングを実施することができる。シリコン基板の温度を180とした場合には、エッチングレートは、20nm/min程度であった。

【0061】

7. F_2 と NO_2 の反応性

7-1. 分子軌道法計算

ここで、 F_2 と NO_2 との反応性について調べるために、分子軌道法を用いて計算を行った。そのために、Gaussianプログラム(B3LYP/6-311+G(d))を用いた。図5は、その結果を示すグラフである。図5の横軸は、反応段階(Reaction Steps)である。図5の縦軸は、エネルギーである。

【0062】

図5では、図5中の左側から右側に行くにしたがって、 F_2 と NO_2 とが反応して、Fと FNO_2 とが生成される化学反応(式(1)参照)が徐々に進行している様子を示している。つまり、図5は、 F_2 分子のうちの一方のF原子(f1)が NO_2 に取り込まれ、他方のF原子(f2)が放出される描像をエネルギー計算により示したものである。

【0063】

図5には、図5中の左側の領域R1と、図5中の右側の領域R2とがある。領域R1は、図5中の横軸(Reaction Steps)が0以上17以下の範囲内の領域である。領域R2は、図5中の横軸(Reaction Steps)が17以上の領域である。領域R1は、 F_2 分子のうちの一方のF原子(f1)が NO_2 に取り込まれる過程のエネルギー変化を示している。領域R2は、 F_2 分子のうちの一方のF原子(f1)が NO_2 に取り込まれた後に、他方のF原子(f2)が FNO_2 から放出される過程のエネルギー変化を示している。したがって、領域R1と領域R2とでは、異なる計算を行っている。

【0064】

まず、領域R1での計算について説明する。領域R1では、 NO_2 分子の座標を固定する。そして、N原子の位置を原点として、 F_2 分子のうちの1個のF原子(f1)とN原子(原点)との間の距離を変分パラメータにとる。そして、このF原子(f1)とN原子との距離を3(図5の横軸(Reaction Steps)が0の場合)から0.1きざみで変えて、系全体($NO_2 + F_2$)のエネルギーを計算する。各場合の計算において、 $NO_2 + F_2$ の分子構造を変化させて、その系でのエネルギーの最小値を、図5の縦軸の値としてプロットした。

【0065】

系全体のエネルギーが最小値をとるときに、 F_2 分子のうちのF原子(f1)が NO_2 分子のうちのN原子と結合したことを示唆している。

【0066】

次に、領域R2での計算について説明する。領域R2では、F原子(f1)がN原子と結合しているものと仮定する。そのため、この領域R2では、N原子とF原子(f1)との間の距離は、一定のままである。そして、この結合状態の下で、残りのF原子(f2)の座標を動かすのである。したがって、領域R2では、F原子(f2)とF原子(f1)との間の距離が変分パラメータである。そして、領域R1の場合と同様に、分子構造を変化させて、その系でのエネルギーの最小値を、図5の縦軸の値としてプロットした。

【0067】

このように、図5の領域R1では、横軸(Reaction Steps)の値が大きくなるほど、N原子とF原子(f1)との間の距離を0.1ずつ近づけている。一方、図5の領域R2では、横軸(Reaction Steps)の値が大きくなるほど、F原子(f1)とF原子(f2)との間の距離を0.1ずつ遠ざけている。

【0068】

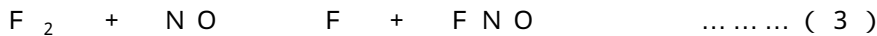
図5に示すように、 F_2 と NO_2 とが反応することにより、F原子と FNO_2 とが生成されるとともに、0.95eVのエネルギーが発生する。つまり、式(1)の反応は、発熱反応である。そして、領域R2でのエネルギー変化がほとんどみられないことから、F

NO₂からのF原子の離脱は、F₂がNO₂に結合した際に生じた0.95 eV程度の余剰エネルギーのごく一部を消費しているにすぎず、容易に行われていると考えられる。

【0069】

7-2. NO₂とNOとの相違点

ここで、比較のために、NOについて説明する。F₂とNOとは、次式に示す反応を起こす。



式(3)の反応速度定数： k₃

【0070】

そして、図5で示したような計算を、NOに対しても行った。その結果、F-Fの結合エネルギーは1.8 eVであった。F-FNOの結合エネルギーは2.3 eVであった。F-NO₂の結合エネルギーは2.4 eVであった。このように、F-NO₂の結合エネルギーはF-FNOの結合エネルギーとほぼ同じである。また、F原子を放出しやすいという傾向も似通っている。しかし、実際にF₂とNO₂とを反応させた場合には、F₂とNOとを反応させた場合に比べて、F原子の濃度が小さい。

【0071】

従来においては、次のような解釈がなされていた。すなわち、式(2)の反応速度定数k₂が大きいためであると考えられていたのである。つまり、式(2)の再結合反応により、F原子のほとんどがFNO₂となり、その結果F原子の濃度は小さくなる。そのため、F₂とNO₂とをチャンバーに供給することにより、エッチングを実施することは非常に困難であると考えられていたのである。

【0072】

しかし、本発明者らは、次に示すように、NOとNO₂との立体的構造の違いにより、反応速度定数k₁が小さいのであると考えた。

【0073】

図6にNO₂の立体的構造を示す。図6に示すように、NO₂では、2つのO原子がN原子に対してやや角度をもって結合している。この結合角は、134.3°である。そして、図6の矢印J₁に示す方向からF₂分子が衝突した場合に、式(1)の反応を起こす。図6の矢印J₂、J₃に示す方向からF₂分子が衝突した場合には、式(1)の反応は起こらない。図7にNO₂とF₂との反応を模式的示した図を示す。

【0074】

図8にNOの立体的構造とF₂との反応を模式的示した図を示す。図8に示すように、NOではN原子とO原子とが直線状に配置されている。そして、図8の矢印に示す方向からF₂分子が衝突した場合に、式(3)の反応を起こす。図8に示すように、NOのほうが、NO₂に比べて、反応を起こす立体角が大きい。そのため、N原子の波動関数とF原子の波動関数とは、NOの場合に、より重なりやすい。

【0075】

このように、NO₂とNOとで、F₂との反応性は大きく異なっている。その相違点の原因は、従来考えられていたような式(2)によるF原子の再結合反応のせいではなく、NO₂の立体的形状に起因すると、発明者らは考えたのである。言い換えると、式(2)の反応速度定数k₂は、定常状態では大きいものの、ガス流を流し続けるとともに、常に新たなF₂およびNO₂の供給がなされる本実施形態のような非平衡状態では、それほど大きいわけではないと推測される。このことから、プラズマを用いないでも、F₂とNO₂とを反応させてF原子を発生させることができると推測できる。

【0076】

7-3. エッチング性

以上説明したように、再結合反応(式(2))の反応速度定数k₂は、常に新たなF₂およびNO₂を供給している場合には、必ずしも大きくはない。そして、低圧下では、高圧下に比べて、平均自由行程が長い。これら2つの理由により、本実施形態のエッチング装置100を用いたエッチング方法では、F₂とNO₂とを反応させてエッチング可能な

程度にF原子が発生する。これは、従来では考えられなかったことである。

【0077】

8．変形例

8-1．ガス混合室

本実施形態では、エッチング装置100にガス混合室140を設けることとした。しかし、ガス混合室140はなくても構わない。Si部材のエッチング対象箇所に供給する前に、第1のガスと第2のガスとが混合する空間があれば、エッチングを実施することができる。

【0078】

8-2．第3のガス供給部無し

第3のガス供給部113は無くてもよい。第2のガス供給部112に、NO₂ガスとArガスとの混合気体を入れておけばよい。その場合であっても、ガス混合室140に供給されるガスは、同じである。第1のガスの圧力と、第2のガスの圧力とが、同じであれば、Arガスは無くてもよい。

【0079】

8-3．冷却装置

本実施形態では、反応室150にヒーター152を設けることとした。しかし、ヒーター152を設ける代わりに、もしくはヒーター152とともに、冷却装置を設けてもよい。これにより、Si部材を低い温度にした条件下でエッチングを施すことができるからである。

【0080】

8-4．マスクのパターン

本実施形態では、SiO₂のマスクを作製することとした。しかし、太陽電池の表面の粗面化処理を行う際には、このようなマスクを形成する必要がない。このように、マスクを必要としない場合がある。

【0081】

8-5．エッチングレート

本実施形態では、反応室150の内部の圧力を、10Pa以上10000Pa以下の範囲内とするとともに、Si部材S1の温度を、-20以上500以下の範囲内とした。ここで、反応室150の内部の圧力を1000Pa以下、Si部材S1の温度を、300以下とした場合には、エッチングレートは本実施形態に比べて遅い。例えば、数nm/min程度である。そのため、例えば、反応室150の内部の圧力を100Pa以上1000Pa以下の範囲内とするとともに、Si部材S1の温度を180以上500以下の範囲内とするともよい。特に、Si部材S1の温度を180以上300以下の範囲内であるとなおよい。

【0082】

8-6．F₂の生成

本実施形態では、F₂を含む第1のガスを供給することとした。しかし、少なくともIF₃やIF₅、IF₇、XeF₂を含むソースを加熱して、F₂ガスを発生させてもよい。また、HFを含む液体から電気分解によりF₂を発生させてもよい。すなわち、その場合には、第1のガス供給部111は、F₂発生部を有することとなる。

【0083】

9．本実施形態のまとめ

以上詳細に説明したように、本実施形態に係るエッチング方法は、F₂を含む第1のガスとNO₂を含む第2ガスを混合させた混合気体として、Si部材の表面に導く方法である。また、エッチングの際の雰囲気圧力は、10Pa以上10000Pa以下の範囲内であり、大気圧に比べて十分に小さい。そのため、エッチングに用いられるF原子の寿命および濃度が、十分であると考えられる。したがって、プラズマを用いることなく、比較的入手しやすい安価なガスを用いて、Si部材に高精度な低速エッチングを実施することができるエッチング方法およびエッチング装置が実現されている。

【0084】

なお、本実施形態は単なる例示にすぎない。したがって当然に、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能である。例えば、 F_2 等に混合させる不活性ガスは、 Ar ガスに限らない。例えば、 He 、 Ne 、 Xe 、 Kr を用いることができる。また、 N_2 であってもよい。また、これらの不活性ガスを2種類以上用いてもよい。

【0085】

(第2の実施形態)

第2の実施形態について説明する。本実施形態は、第1の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第1の実施形態のエッチング装置100と共通する事項については、記載を省略する。

【0086】

1. エッチング装置

図9は、本実施形態のエッチング装置200の概略構成を示す図である。図9に示すように、エッチング装置200は、第1のガス供給部111と、第2のガス供給部112と、マスフローコントローラー121、122と、ガス供給ユニット230と、ガス混合室240と、反応室250と、を有している。

【0087】

ガス供給ユニット230は、 F_2 を含む第1のガスと NO_2 を含む第2のガスとをガス混合室240に供給するためのものである。ガス供給ユニット230は、2段構成となっている。図10に第1段目231を、図11に第2段目232を示す。図10の第1段目231は、第1のガスをガス混合室240に供給する。図11の第2段目232は、第2のガスをガス混合室240に供給する。

【0088】

図10に示すように、第1段目231は、ガス導入口233と、複数のガス噴出口235と、を有している。複数のガス噴出口235は、リング状に離散的に並んで配置されている。それぞれのガス噴出口235は、ガス混合室240の中心に向かって開口している。ガス混合室240の内側に向かって開口していれば、必ずしも中心に向かっていなくともよい。

【0089】

図11に示すように、第2段目232は、ガス導入口234と、複数のガス噴出口236と、を有している。複数のガス噴出口236は、リング状に離散的に並んで配置されている。それぞれのガス噴出口236は、ガス混合室240の中心に向かって開口している。ガス混合室240の内側に向かって開口していれば、必ずしも中心に向かっていなくともよい。

【0090】

ガス混合室240は、ガス供給ユニット230から第1のガスおよび第2のガスを供給されることにより、 F 原子を生成するためのものである。また、ガス混合室240にも、ガス混合室240の内部のガスを排出するための排気口245が設けられている。

【0091】

ガス混合室250と反応室250との間には、隔壁254が設けられている。隔壁254は、図12に示すように、多数の貫通孔254aを設けられた多孔板である。貫通孔254aには、テーパ形状が設けられている。つまり、貫通孔254aでは、ガス混合室240から反応室250に向かうにつれて穴径が大きくなっている。この貫通孔254aから、 F 原子等がSi部材に吹き付けられることとなる。このように、隔壁254は、 F 原子等の流れを整流する整流板である。

【0092】

反応室250は、載置台251と、排気口255と、を有している。そして、整流板の役割を果たす隔壁254は、載置台251よりガスの流れの上流側の位置に配置されている。また、反応室250は、図2に示したヒーター152と、圧力計170と、を有している。排気口255は、反応室250からガスを排出するためのものである。

【 0 0 9 3 】

2 . 変形例

2 - 1 . ガス供給ユニット

本実施形態では、ガス供給ユニット 2 3 0 は、第 1 のガス噴出部 2 3 3 と、第 2 のガス噴出部 2 3 4 と、を有する、2 段構造となっていた。しかし、これらをさらに複数回繰り返し設けた構成としてもよい。例えば、4 段構成のガス供給ユニットである。もちろん、6 段以上の構成であってもよい。

【 0 0 9 4 】

(第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態について説明する。本実施形態は、第 2 の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第 2 の実施形態のエッチング装置 2 0 0 と共通する事項については、記載を省略する。

【 0 0 9 5 】

1 . エッチング装置

図 1 3 は、本実施形態のエッチング装置 3 0 0 の概略構成を示す図である。図 1 3 に示すように、エッチング装置 3 0 0 は、第 1 のガス供給部 1 1 1 と、第 2 のガス供給部 1 1 2 と、マスフローコントローラー 1 2 1、1 2 2 と、ガス供給ユニット 3 3 0 と、ガス混合室 3 4 0 と、反応室 3 5 0 と、を有している。

【 0 0 9 6 】

ガス供給ユニット 3 3 0 は、 F_2 を含む第 1 のガスと NO_2 を含む第 2 のガスをガス混合室 3 4 0 に供給するためのものである。ガス供給ユニット 3 3 0 は、図 1 4 に示すように、ガス導入口 3 3 1、3 3 2 と、第 1 室 3 3 3 と、第 2 室 3 3 4 と、噴出口 3 3 5、3 3 6 と、を有している。

【 0 0 9 7 】

第 1 室 3 3 3 は、導入口 3 3 1 から供給される第 1 のガスが供給される領域である。第 2 室 3 3 4 は、導入口 3 3 2 から供給される第 2 のガスが供給される領域である。そして、第 1 室 3 3 3 は、テーパ形状の噴出口 3 3 5 によりガス混合室 3 4 0 と連通している。第 2 室 3 3 4 は、噴出口 3 3 6 によりガス混合室 3 4 0 と連通している。このため、第 1 のガスおよび第 2 のガスは、図 1 3 および図 1 4 の下向きに吹き付けられつつ、互いに混合することとなる。

【 0 0 9 8 】

(第 4 の実施形態)

第 4 の実施形態について説明する。本実施形態は、第 3 の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第 3 の実施形態のエッチング装置 3 0 0 と共通する事項については、記載を省略する。

【 0 0 9 9 】

1 . エッチング装置

図 1 5 は、本実施形態のエッチング装置 4 0 0 の概略構成を示す図である。図 1 5 に示すように、エッチング装置 4 0 0 は、第 1 のガス供給部 1 1 1 と、第 2 のガス供給部 1 1 2 と、マスフローコントローラー 1 2 1、1 2 2 と、ガス供給ユニット 4 3 0 と、ガス混合室 4 4 0 と、反応室 4 5 0 と、隔壁 4 6 0 と、を有している。

【 0 1 0 0 】

ガス供給ユニット 4 3 0 は、 F_2 を含む第 1 のガスをガス混合室 3 4 0 に供給するためのものである。ガス供給ユニット 4 3 0 は、図 1 6 に示すように、ガス導入口 4 3 1 と、ガス室 4 3 2 と、噴出口 4 3 3 と、を有している。ガス室 4 3 2 は、噴出口 4 3 3 を介してガス混合室 4 4 0 と連通している。噴出口 4 3 3 は、テーパ形状になっている。

【 0 1 0 1 】

図 1 7 に示すように、隔壁 4 6 0 は、ガス混合室 4 4 0 と、反応室 4 5 0 との間の位置に配置されている。隔壁 4 6 0 には、流路 4 6 1 と、導入口 4 6 2 と、ガス室 4 6 3 と、噴出口 4 6 4 と、を有している。流路 4 6 1 は、第 1 のガスをガス混合室 4 4 0 に供給す

るためのものである。ガス室 4 6 3 は、第 2 のガスをガス混合室 4 4 0 に供給するためのものである。

【 0 1 0 2 】

(第 5 の実施形態)

第 5 の実施形態について説明する。本実施形態は、第 4 の実施形態とエッチング装置の構成のみが異なっている。したがって、その異なっている点を中心に説明する。つまり、第 4 の実施形態のエッチング装置 4 0 0 と共通する事項については、記載を省略する。

【 0 1 0 3 】

1 . エッチング装置

図 1 8 は、本実施形態のエッチング装置 5 0 0 の概略構成を示す図である。図 1 8 に示すように、エッチング装置 5 0 0 は、第 1 のガス供給部 1 1 1 と、第 2 のガス供給部 1 1 2 と、マスフローコントローラー 1 2 1、1 2 2 と、ガス供給ユニット 5 7 0 と、反応室 5 5 0 と、を有している。

【 0 1 0 4 】

ガス供給ユニット 5 7 0 は、第 1 のガスおよび第 2 のガスを別々に反応室 5 5 0 に供給するためのものである。ガス供給ユニット 5 7 0 は、トーチ型の形状をしている。ガス供給ユニット 5 7 0 は、第 1 のガス室 5 7 1 と、第 2 のガス室 5 7 2 と、を有している。第 1 のガス室 5 7 1 は、第 1 のガスを反応室 5 5 0 に向けて噴射するためのものである。第 1 のガス室 5 7 1 の開口部 5 7 1 a の形状は、円形である。第 2 のガス室 5 7 2 は、第 2 のガスを反応室 5 5 0 に向けて噴射するためのものである。第 2 のガス室 5 7 2 の開口部 5 7 2 a の形状は、リング形状である。そして、開口部 5 7 2 a は、開口部 5 7 1 a を囲むように配置されている。

【 0 1 0 5 】

このため、第 2 のガスは、第 1 のガスを囲むように噴射される。そして、反応室 5 5 0 で第 1 のガスと第 2 のガスとは混合する。そして、式 (1) 等に示した化学反応が生じる。開口部 5 7 1 a、5 7 2 a の開口幅は、ある程度狭い。そのため、反応室 5 5 0 の内部における局所的な部分に向けて混合気体を照射することとなる。

【 0 1 0 6 】

2 . 利用分野

本実施形態のエッチング装置 5 0 0 は、S i 部材の局所的なエッチングに用いることができる。そのために、載置台 5 5 1 は、並進や回転等の移動ができるようになっているとよい。

【 0 1 0 7 】

(第 6 の実施形態)

第 6 の実施形態に係る洗浄装置について説明する。本実施形態の洗浄装置は、第 5 の実施形態のエッチング装置 5 0 0 を洗浄装置として用いるものである。そのため、装置の構成は、エッチング装置 5 0 0 と同様である。

【 0 1 0 8 】

ここで、化学気相成長法による S i 多結晶等の成膜をする際には、ウェハの裏面にガスが廻り込みウェハ周辺に付着して後工程に大きな支障をきたす場合がある。このウェハの裏面の S i 多結晶を除去するため、ウェットエッチングが実施されることが多い。しかし、この場合には、多くの洗浄工程、廃液処理が必要である。

【 0 1 0 9 】

そのため、本実施形態では、エッチング装置 5 0 0 を用いて、ウェハの裏面をケミカルドライエッチングする。

【 0 1 1 0 】

また、その他、S i 部材を作製する装置の部品等に形成される S i 部材の被膜を除去することもできる。

【 0 1 1 1 】

また、シリコン基板の洗浄に用いることができる。さらに、開口部 5 7 1 a をリング状

にして、開口部 571a、572a の口径を大きいものとするにより、シリコン基板を裏返すことなく、シリコン基板の裏面のクリーニングを実施することができる。

【0112】

(第7の実施形態)

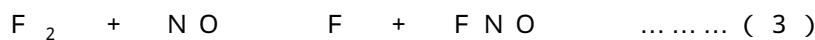
第7の実施形態について説明する。第1の実施形態では、エッチングガスとして、 F_2 と NO_2 との混合ガスを用いた。本実施形態では、エッチングガスとして、 F_2 と NO との混合ガスを用いる。したがって、第1の実施形態と異なる点について説明する。なお、本実施形態のエッチングを実施するにあたって、第1の実施形態から第5の実施形態まで説明したエッチング装置 100、200、300、400、500 を用いればよい。そして、 NO_2 ガスを供給する代わりに、 NO ガスを供給すればよい。

【0113】

1. ガス混合室および反応室で生じる化学反応

1-1. ガス混合室での反応

ここで、ガス混合室 140 で生じる化学反応について説明する。ガス混合室 140 では、次に示す式 (3) および式 (4) の化学反応が生じる。



式 (3) の反応速度定数: k_3 ($cm^3 / molecules - s$)

式 (4) の反応速度定数: k_4 ($cm^3 / molecules - s$)

【0114】

このように、 F_2 ガスと NO ガスとが混合することにより、式 (3) に示すように、 F 原子が生成される。そして、式 (4) に示すように、生成された F 原子は NO と再結合し、 F 原子は減少する。そのため、これらの反応のいずれが支配的であるかによって、 F 原子の濃度は異なる値をとる。すなわち、 F 原子の濃度が、どのような値であるかは、必ずしも明らかではない。

【0115】

なお、従来においては、 k_3 と k_4 とは、次に示すように、ほぼ同程度であると考えられていた (Kolb, C. E.; J. Chem. Phys. 1976, 64, 3087-3090.)。

$$k_3 = k_4 = 7.04 \times 10^{-13} \exp(-1150/T) \quad \dots \dots (5)$$

T: 温度 (K)

したがって、 F_2 ガスと NO ガスとを混合することにより、 F 原子は生じるものの、 NO と再結合してしまうため、 F 原子の濃度はそれほど高くないと考えられていた。すなわち、エッチングを実施するにはそれほど適していないと考えられていた。

【0116】

本実施形態では、後述するように、低圧下で F_2 ガスと NO ガスとを混合する。低圧下での各粒子の平均自由行程は、高圧下での各粒子の平均自由行程に比べて長い。また、本実施形態では、 F_2 と NO とを少なくとも含む混合気体をガス混合室 140 に継続して供給し続けることとしている。そのため、式 (3) の反応によって生じる F 原子がガス混合室 140 の内部に一定数存在し得るであろうと考えられる。

【0117】

1-2. 反応室での反応

反応室 150 の内部においても、上記の式 (3) および式 (4) の反応は生じている。そして、反応室 150 の内部に一定数存在し得るであろう F 原子を用いて Si 部材 S1 にエッチングを実施する。このとき Si 部材 S1 の Si 原子との反応に寄与する粒子は、 F 原子のみとは限らない。ただし、 F 原子が主にエッチングに寄与すると考えられる。

【0118】

2. エッチング方法

2-1. パターン形成工程

まず、S i 部材 S 1 にマスクパターンを形成する。例えば、半導体デバイスを製造する場合には、トレンチを形成しない箇所にマスクを配置する。マスクの材質として、例えば S i O₂ が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

2 - 2 . ガス供給工程

本実施形態のエッチング方法について説明する。まず、反応室 1 5 0 の載置台 1 5 1 の上に S i 部材 S 1 を載置する。次に、反応室 1 5 0 を真空引きして反応室 1 5 0 の内圧を下げる。それとともに、ヒーター 1 5 2 を設定値まで加熱する。そして、第 1 のガス供給部 1 1 1 から第 1 のガスを供給するとともに、第 2 のガス供給部 1 1 2 から第 2 のガスを供給するとともに、第 3 のガス供給部 1 1 3 から A r ガスを供給する。

【 0 1 2 0 】

2 - 3 . エッチング粒子生成工程

そして、前述の式 (3) に示した反応により、F 原子を発生させる。また、その他の粒子も生成される。これらの反応は、主にガス混合室 1 4 0 で生じる。このときガス混合室 1 4 0 の混合気体中には、F₂ と、N O と、F と、F N O と、A r と、これらのイオンと、電子、その他の粒子が存在し得る。また、反応室 1 5 0 においても、同様の反応が生じ、同様の粒子が存在し得る。

【 0 1 2 1 】

2 - 4 . エッチング工程

次に、反応室 1 5 0 の内部で、この混合気体を S i 部材 S 1 に導く。そして、F 原子が S i 部材 S 1 と反応する。これにより、S i 部材 S 1 のエッチングが進行する。これにより、S i 部材 S 1 のマスクで覆われていない部分を除去する。ここで、反応室 1 5 0 の内部の圧力は、1 0 P a 以上 1 0 0 0 0 P a 以下の範囲内である。また、反応室 1 5 0 の内部の圧力は、1 0 0 P a 以上 1 0 0 0 P a 以下の範囲内であるとなおよい。なお、反応室 1 5 0 の内部の圧力とは、反応室 1 5 0 の内部に占める混合気体の全圧のことである。そのため、A r ガスを供給していれば、その圧力をも含む。そして、S i 部材 S 1 の温度は、- 2 0 以上 5 0 0 以下の範囲内とする。この圧力および温度の範囲内では、混合気体は気体のままである。混合気体をプラズマ状態にすることはしない。

【 0 1 2 2 】

2 - 5 . その他の工程

また、その他の工程を実施してもよい。

【 0 1 2 3 】

3 . 実験 C (F₂ + N O の温度依存)

3 - 1 . S i 部材

本実験では、S i 部材 S 1 として、シリコン基板を用いた。このシリコン基板のサイズは、幅 6 m m 長さ 1 5 m m であった。また、シリコン基板は p 型半導体である。そして、その電気抵抗率は 1 0 c m であった。

【 0 1 2 4 】

3 - 2 . 実験条件

本実験では、表 1 に示す実験条件により、エッチングを実施した。A r ガ스에 F₂ ガスを体積比で 5 % の割合で混合した混合気体を 1 0 9 . 1 s c c m 供給した。これにより、F₂ ガスを反応室に 2 . 7 s c c m 供給することとなる。一方、N O を 5 s c c m だけ反応室に供給した。反応室の内部の圧力を 6 0 0 P a とした。エッチングを実施した時間は 5 分間であった。なお、S i O₂ から成るマスクにより設定した開口幅を 8 μ m 角とした。また、ガス混合室と反応室との間の距離は 2 0 m m であった。本実験では、上記のような条件で、シリコン基板の温度を変えてエッチングを実施した。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

F ₂ ガス	2.7 sccm
NO ガス	5 sccm
反応室の内圧 (全圧)	600 Pa
エッチング時間	5 分間
マスクの開口幅	8 μm 角
基板温度	27℃~300℃

【0126】

3-3. 実験結果

3-3-1. エッチングの形状

図 19 から図 22 は、本実験におけるエッチングを施したシリコン基板の断面を示す顕微鏡写真である。顕微鏡として、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

【0127】

図 19 は、基板温度が 27 の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図 19 に示すように、この場合には、比較的深くて粗い形状の凹部が形成された。このときのエッチングレートは、5 μm/min 程度である。そして、アスペクト比は、3 程度であった。

【0128】

図 20 は、基板温度が 110 の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図 20 に示すように、この場合には、平坦な形状の凹部が形成された。エッチングレートは、0.7 μm/min 程度である。そして、アスペクト比は、ほぼ 1 であった。

【0129】

図 21 は、基板温度が 300 の場合における断面を示す走査型顕微鏡写真である。図 21 に示すように、この場合には、なだらかな凹面を有する凹部が形成された。また、結晶面方位性が観察された。

【0130】

図 22 に示すように、基板温度が 27 から 300 の範囲内で、シリコン基板にエッチングを施すことができた。また、基板温度により、エッチングの断面形状は異なっている。図 22 に示すように、基板温度が 27、40、50、60 の場合には、比較的深くて粗い形状の凹部が形成された。このように、基板温度が 20 以上 60 以下の範囲内では、粗い形状の凹部が形成される。そのため、広範囲を粗面化するのに適している。

【0131】

図 22 に示すように、基板温度が 65、85、110、180 の場合には、平坦な形状の凹部が形成された。基板温度が 60 より高く 180 以下の範囲内では、平坦な形状の凹部が形成される。

【0132】

図 22 に示すように、基板温度が 230、300 の場合には、なだらかな凹面を有する凹部が形成された。基板温度が 180 より高く 500 以下の範囲内では、なだらかな凹面を有する凹部が形成される。

【0133】

3-3-2. エッチングレート

図 23 にエッチングレートを示す。図 23 の横軸は、温度の逆数の 1000 倍である。なお、図 23 中の情報に、その横軸の値に対応する温度を示す。図 23 の縦軸は、エッチングレートである。図 23 に示すように、室温近傍の粗いエッチングを行う温度領域 T1 では、エッチングレートは速い。そして、基板温度が上昇するにしたがって、エッチング

レートは減少し、基板温度が60 程度で極小値をとる。そして、さらに基板温度が60 より高い領域では、基板温度が高いほど、エッチングレートは速い傾向となっている。

【0134】

このような傾向は、反応室150の内部で、F原子の濃度が温度に依存することを示唆している。なお、反応室150の内部の温度は、シリコン基板の温度とほぼ等しい。また、反応室150の内部では、F原子の他に、FNO等その他の粒子がエッチャントとして機能するためであると考えられる。

【0135】

温度領域T1では、粗い形状の凹部が形成される。そのため、広範囲を粗面化するのに適している。例えば、太陽電池の表面の粗面化に適用することができる。温度領域T2では、平坦な形状の凹部を形成することができる。また、エッチングレートは十分に遅い。そのため、比較的高精度なエッチングを実施することができる。例えば、半導体素子のトレンチを形成する際に適用することができる。また、MOSFETのゲート近傍に生ずるダメージ層を除去するために適用することもできる。温度領域T2では、なだらかな凹面を有する凹部を形成することができる。例えば、MEMSを形成する際に適用することができる。

【0136】

なお、表2に、温度と、図23の横軸に示す1000/Tの値と、エッチングレートとをまとめた表を示す。ここでエッチングレートは、シリコン基板の板面に対して垂直な方向の値である。

【0137】

【表2】

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	1000/T (K^{-1})	エッチングレート (垂直方向) ($\mu\text{m}/\text{min}$)
27	3.3	4.37
40	3.2	2.60
51	3.1	1.21
60	3.0	0.72
85	2.8	0.50
110	2.6	0.68
180	2.2	1.34
230	2.0	1.88
300	1.7	2.77

【0138】

なお、基板温度を27 とした場合と、基板温度を230 とした場合におけるシリコン基板の表面状態を図24に示す。

【0139】

3-3-3. 比較例

表1の条件で、F₂ガスのみを供給した場合(比較例1)、NOガスのみを供給した場合(比較例2)のいずれの場合であっても、シリコン基板にエッチングは施されなかった。なお、これらの場合の基板温度は、室温であった。

【0140】

4. 実験 D ($F_2 + NO$ の流量依存)

4 - 1 . S i 部材

実験 C と同様のシリコン基板を用いた。

【 0 1 4 1 】

4 - 2 . 実験条件

表 3 に示す実験条件で実験を行った。基板温度を 27°C とした。そして、 NO ガスの供給量を 0 sccm から 8 sccm まで変化させることにより、 F_2 ガスの供給量と、 NO ガスの供給量との比を変化させた。これら以外の条件については、表 1 に示した実験 C と同様である。

【 0 1 4 2 】

【 表 3 】

F_2 ガス	2.7 sccm
NO ガス	$0\sim 8\text{ sccm}$
反応室の内圧 (全圧)	600 Pa
エッチング時間	5 分間
マスクの開口幅	$15\ \mu\text{m}$ 角
基板温度	27°C

【 0 1 4 3 】

4 - 3 . 実験結果

実験結果を図 2 5 に示す。図 2 5 の横軸は、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比である。図 2 5 の縦軸は、エッチングレートである。図 2 5 のグラフに示すように、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比を 1.0 以上 2.0 以下の範囲内とした場合に、エッチングレートが速かった。この範囲内でのエッチングレートの値は、 $5\ \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であった。つまり、この範囲内の場合に、好適なエッチングを実施することができる。なお、 NO ガスを供給しない場合 (0 sccm) には、シリコン基板をエッチングすることはできなかった。

【 0 1 4 4 】

図 2 6 は、 F_2 と NO との流量比と、エッチングされた面の粗さとの関係を示すグラフである。図 2 6 の横軸は、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比である。図 2 6 の縦軸は、エッチング箇所の平均自乗粗さ (nm) である。図 2 6 に示すように、 NO の供給量を増加させるにつれて、エッチング箇所の粗さは粗い傾向となる。そして、 F_2 ガスの流量に対する NO ガスの流量の比が 1.5 のときに最大値をとる。そのときの平均自乗粗さは、 $12\ \text{nm}$ 程度である。さらに NO の供給量を増加させると、エッチング箇所の粗さの値は小さくなる。なお、図 2 6 中の破線は、 F 原子の計算値を示している。

【 0 1 4 5 】

図 2 7 は、エッチングを実施したシリコン基板の断面を示す走査型顕微鏡写真である。 NO の流量を 1 sccm とした場合 (C 1) と、 NO の流量を 4 sccm とした場合 (C 2) とを示す。 NO の流量を 4 sccm とした場合には、表 4 に示す 3 種類の異なるエッチピット H 1、H 2、H 3 を観測することができた。複数種類のエッチピットが形成されている様子を図 2 8 に示す。図 2 8 は、エッチングを実施したシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 3) である。 NO の流量は 4 sccm である。

【 0 1 4 6 】

図 2 9 は、 NO の流量を 1 sccm とした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 4) である。この場合には、エッチピット H 1 と、H 3 とが主に発生している。図 3 0 は、 NO の流量を 3 sccm とした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真 (C 5) である。この場合には、エッチピット H 1、H 3 に加えて、

多数のエッチピットH2が形成されている。図31は、NOの流量を8sccmとした場合におけるシリコン基板の底面を示す走査型顕微鏡写真(C6)である。この場合には、エッチピットH1は発現しているが、エッチピットH2、H3については消失している。

【0147】

【表4】

エッチピットの種類	ピット径	
H1	50nm以上	100nm以下
H2	300nm以上	600nm以下
H3	2 μ m以上	5 μ m以下

【0148】

5. 実験E (F₂ + NOの圧力依存)

5-1. Si部材

実験Cと同様のシリコン基板を用いた。

【0149】

5-2. 実験条件

表5に示す実験条件で実験を行った。また、ArガスにF₂ガスを体積比で10%の割合で混合した混合気体を供給した。表5に示すように、基板温度を27℃とした。エッチング時間を5分間とした。マスクの開口幅を8 μ m角とした。この条件の下、反応室の内圧を、200Paと、400Paと、600Paと、800Paと、してエッチングを行った。

【0150】

【表5】

F ₂ ガス	5.4sccm
NOガス	16sccm
反応室の内圧(全圧)	100Pa-1000Pa
エッチング時間	5分間
マスクの開口幅	8 μ m角
基板温度	27℃

【0151】

5-3. 実験結果

図32にその結果を示す。図32(a)は、200Paのときの走査型顕微鏡写真である。図32(b)は、400Paのときの走査型顕微鏡写真である。図32(c)は、600Paのときの走査型顕微鏡写真である。図32(d)は、800Paのときの走査型顕微鏡写真である。図32(e)は、図32(a)を拡大した走査型顕微鏡写真である。図32(f)は、図32(b)を拡大した走査型顕微鏡写真である。図32(g)は、図32(c)を拡大した走査型顕微鏡写真である。

【0152】

図32に示すように、エッチングにより、半球形の凹部が形成された。また、反応室の圧力が高くなるほど、エッチングにより生じた凹部の大きさは大きい。すなわち、圧力が高いほどエッチングレートは高い。また、圧力が高いほど、エッチングされた凹部の内側の表面粗さは細かい。

【0153】

6. 実験F (MEMSの犠牲層のエッチング)

図33(a)は、MEMSの犠牲層をエッチングしたときの走査型顕微鏡写真である。図33(b)は、図33(a)の拡大写真である。図33(a)に示すように、微細構造を有するMEMSの犠牲層を好適にエッチングすることができた。

【0154】

図34(a)は、MEMSの犠牲層をエッチングしたときの走査型顕微鏡写真である。図34(b)は、図34(a)の拡大写真である。このときのMEMSの温度を27とした。このように、ほぼ常温であっても、好適にエッチングすることができる。

【0155】

7. 実験G (F₂ + NOにおける衝突回数)

図35は、ガス粒子の衝突回数とエッチングレートとの関係を示すグラフである。ここで、反応室の内圧と、ガスの混合箇所からシリコン基板までの距離(d)と、から、平均自由行程と、衝突回数(n)と、を計算した。そして、その衝突回数となる距離(d)および圧力のときのエッチングレートをプロットした。

【0156】

7-1. 衝突回数とエッチングレート

図35に示すように、領域(I)では、エッチングレートは、衝突回数nに比例して増大する。領域(II)では、エッチングレートは、1/d²で減少する。領域(III)では、エッチングレートは、著しく減少する。

【0157】

図35の結果について、本発明者らは、次のように考察している。領域(I)では、式(3)の反応により、F原子が増加していると考えられる。領域(II)では、衝突を重ねて増加したF原子が、式(4)の反応により、減少していると考えられる。領域(III)では、Siの表面にNOおよびFNOが吸着したために、F原子によるSiのエッチングが抑制されていると考えられる。

【0158】

7-2. 反応室の内圧とエッチングレート

反応室の内圧と衝突回数とは比例関係にある。したがって、図35の上部に、ガスの混合箇所からの距離が30mmのときの反応室の内圧を表示してある。図35に示すように、反応室の内圧が100Pa以上1000Pa以下の範囲内では、ある程度のエッチングを実施することができる。

【0159】

7-3. ガスの混合箇所からの距離とエッチングレート

ガスの混合箇所からの距離と衝突回数とは比例関係にある。したがって、図35の上部に、反応室の内圧を600Paとしたときのガスの混合箇所からシリコン基板までの距離を表示している。図35に示すように、ガスの混合箇所からの距離が5mm以上70mm以下の範囲内では、ある程度のエッチングを実施することができる。また、ガスの混合箇所からの距離が5mm以上50mm以下の範囲内であるとなおよい。

【0160】

8. NOとNO₂との比較

ここで、第2のガスとしてNOを用いた実験とNO₂を用いた実験とを比較する。図36は、NOを用いたエッチング箇所とNO₂を用いたエッチング箇所とを同一縮尺で比較した顕微鏡写真である。図36(a)、(b)のいずれの場合も、基板温度は300であり、反応室の内圧は600Paであった。このように、第2のガスとしてNOを用いた場合とNO₂を用いた場合とで、エッチングレートは大きく異なっている。

【0161】

図37に、基板温度とエッチングレートとの関係を示す。第2のガスとしてNOを用いた場合には、基板温度が20以上300以下の広い範囲でエッチングを実施することができた。

【0162】

一方、第2のガスとしてNO₂を用いた場合には、基板温度が180以上300以

下の範囲でエッチングを実施することができた。このように、第2のガスとしてNOを用いた場合のエッチングレートは、NO₂を用いた場合のエッチングレートの30倍程度である。

【0163】

9. 応用分野

以上説明したように、図23の温度領域T1では、粗いエッチングを実施することができるため、太陽電池の表面の粗面化に適用することが好ましい。例えば、図38に示すように、本実施形態の粗面化により、太陽電池の反射率は非常に小さくなる。そのため、図39に示すように、粗面化された表面から反射された光のうちの一部は、他の粗面化された表面に再度入射することができる。これにより、より多くの光が太陽電池の内部に吸収される。このように総合してみると、平坦なSi表面に比べて粗面化したSi表面では、太陽電池の外部から照射される光は、太陽電池の内部により多く吸収される。

【0164】

図23の温度領域T2では、平坦で低速なエッチングを実施することができるため、半導体デバイスのゲート近傍に発生するダメージ層をエッチングにより除去するために適用することが好ましい。図23の温度領域T3では、ゆるやかな凹面を形成することができるため、MEMSの製造に用いることが好ましい。

【0165】

10. 変形例

第1の実施形態で説明した変形例について同様に適用することができる。

【0166】

11. 本実施形態のまとめ

以上詳細に説明したように、本実施形態に係るエッチング方法は、F₂を含む第1のガスとNOを含む第2ガスを混合させた混合気体として、Si部材の表面に導く方法である。また、エッチングの際の雰囲気圧力は、10Pa以上10000Pa以下の範囲内であり、大気圧に比べて十分に小さい。そのため、エッチングに用いられるF原子の寿命および濃度が、十分であると考えられる。したがって、プラズマを用いることなく、比較的入手しやすい安価なガスを用いて、Si部材に種々のエッチングを実施することのできるエッチング方法およびエッチング装置が実現されている。

【0167】

なお、本実施形態は単なる例示にすぎない。したがって当然に、その要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能である。例えば、F₂等に混合させる不活性ガスは、Arガスに限らない。例えば、He、Ne、Xe、Krを用いることができる。また、N₂であってもよい。また、これらの不活性ガスを2種類以上用いてもよい。

【符号の説明】

【0168】

100、200、300、400、500...エッチング装置

111...第1のガス供給部

112...第2のガス供給部

113...第3のガス供給部

121、122、123...マスフローコントローラー

131、132...圧力調整バルブ

140...ガス混合室

150...反応室

151...載置台

152...ヒーター

160...電圧印加部

170...圧力計

S1...Si部材

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

S i 部材をドライエッチングするエッチング方法において、
F₂ および NO₂ を含む混合気体の圧力を 10 Pa 以上 10000 Pa 以下の範囲内とするとともに前記混合気体をプラズマ状態にしないで前記 S i 部材に導き、
前記 S i 部材の温度を -20 以上 500 以下の範囲内の温度とし、
前記 S i 部材をエッチングすること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項2】

請求項1に記載のエッチング方法において、
F₂ および NO₂ を含む混合気体の圧力を 100 Pa 以上 1000 Pa 以下の範囲内として前記 S i 部材に導き、
前記 S i 部材の温度を 180 以上 500 以下の範囲内の温度とすること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載のエッチング方法において、
F₂ + NO₂ F + FNO₂
の反応を生じさせることにより、少なくとも F 原子を発生させ、
F 原子を前記 S i 部材に反応させること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項4】

請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のエッチング方法において、
F₂ および NO₂ を混合させる混合箇所から前記 S i 部材までの距離が、5 mm 以上 70 mm 以下の範囲内であること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項5】

S i 部材をドライエッチングするエッチング方法において、
F₂ および NO を含む混合気体の圧力を 100 Pa 以上 1000 Pa 以下の範囲内とするとともに前記混合気体をプラズマ状態にしないで前記 S i 部材に導き、
前記 S i 部材の温度を 60 より高く 180 以下の範囲内の温度とし、
前記 S i 部材をエッチングすることにより、平坦な凹部を形成すること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項6】

S i 部材をドライエッチングするエッチング方法において、
F₂ および NO を含む混合気体の圧力を 100 Pa 以上 1000 Pa 以下の範囲内とするとともに前記混合気体をプラズマ状態にしないで前記 S i 部材に導き、
前記 S i 部材の温度を 180 より高く 500 以下の範囲内の温度とし、
前記 S i 部材をエッチングすることにより、なだらかな曲面を有する凹部を形成すること
を特徴とするエッチング方法。

【請求項7】

S i 部材をドライエッチングするためのエッチング装置において、
S i 部材をエッチングするための反応室と、
前記反応室に F₂ ガスを含む第1のガスを供給するための第1のガス供給部と、
前記反応室に NO₂ ガスを含む第2のガスを供給するための第2のガス供給部と、
を有し、

前記反応室の内圧を10 Pa以上10000 Pa以下の範囲内とするものであり、
プラズマ発生装置を有していないこと
を特徴とするエッチング装置。

【請求項8】

請求項7に記載のエッチング装置において、
前記反応室の内圧を100 Pa以上1000 Pa以下の範囲内とするものであること
を特徴とするエッチング装置。

【請求項9】

請求項7または請求項8に記載のエッチング装置において、
前記反応室では、



の反応を少なくとも生じさせるとともに、少なくともF原子と前記Si部材とを反応させること

を特徴とするエッチング装置。

【請求項10】

請求項7から請求項9までのいずれか1項に記載のエッチング装置において、

F_2 および NO_2 を混合させる混合箇所から前記Si部材までの距離が、
5 mm以上70 mm以下の範囲内であること

を特徴とするエッチング装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/001302
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/302(2006.01)i 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) H01L21/302 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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.
X Y	Satomi Tajima et al., "Room-Temperature Si Etching in NO/F ₂ Gases and the Investigation of Surface Reaction Mechanisms", The Journal of Physical Chemistry C, 117, ACS Publications, 2013.02.25, pp.5118-5125	1, 5-14, 17-21 2-4, 15, 16, 22, 23
Y	Y.B.Yun et al., "Large Etch Rate Enhancement by NO-Induced Surface Chemical Reaction during Chemical Dry Etching of Silicon Oxide in F ₂ Remote Plasmas", Journal of The Electrochemical Society, 154(4), The Electrochemical Society, 2007.02.20, D267-D272	2-4, 15, 16
<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 30 May, 2014 (30.05.14)		Date of mailing of the international search report 10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001302

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Y.B.Yun et al., "Very High-Rate Chemical Dry Etching of Si in F ₂ Remote Plasmas with Nitrogen-Containing Additive Gases", Journal of The Electrochemical Society, 154(10), The Electrochemical Society, 2007.07.31, D489-D493	2-4, 15, 16
Y	JP 2005-209885 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), fig. 2, 3 (Family: none)	22, 23
A	JP 7-169743 A (Hitachi, Ltd.), 04 July 1995 (04.07.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-23
A	JP 2005-508078 A (Tokyo Electron Ltd.), 24 March 2005 (24.03.2005), entire text; all drawings & US 2004/0221797 A1 & EP 1439900 A & WO 2003/037497 A2 & KR 10-0775175 B1 & CN 1592954 A & AU 2002337812 A1 & AT 557418 T	1-23

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2014/001302	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/302(2006,01)i			
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. H01L21/302			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	Satomi Tajima et al., "Room-Temperature Si Etching in NO/F ₂ Gases and the Investigation of Surface Reaction Mechanisms",	1, 5-14, 17-21	
Y	The Journal of Physical Chemistry C, 117, ACS Publications, 2013.02.25, pp. 5118-5125	2-4, 15, 16, 22, 23	
<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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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者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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 30.05.2014		国際調査報告の発送日 10.06.2014	
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) 空 哲次	5 F 3952
		電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 0 1 3 0 2
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 請求項の番号
Y	Y.B.Yun et al., "Large Etch Rate Enhancement by NO-Induced Surface Chemical Reaction during Chemical Dry Etching of Silicon Oxide in F ₂ Remote Plasmas", Journal of The Electrochemical Society, 154(4), The Electrochemical Society, 2007.02.20, D267-D272	2-4, 15, 16
Y	Y.B.Yun et al., "Very High-Rate Chemical Dry Etching of Si in F ₂ Remote Plasmas with Nitrogen-Containing Additive Gases", Journal of The Electrochemical Society, 154(10), The Electrochemical Society, 2007.07.31, D489-D493	2-4, 15, 16
Y	JP 2005-209885 A (松下電器産業株式会社) 2005.08.04, 図2, 3 (ファミリーなし)	22, 23
A	JP 7-169743 A (株式会社日立製作所) 1995.07.04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2005-508078 A (東京エレクトロン株式会社) 2005.03.24, 全文、全図 & US 2004/0221797 A1 & EP 1439900 A & WO 2003/037497 A2 & KR 10-0775175 B1 & CN 1592954 A & AU 2002337812 A1 & AT 557418 T	1-23

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 石川 健治

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

(72)発明者 堀 勝

愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内

Fターム(参考) 5F004 AA01 AA06 BA19 BB18 BB25 BB26 CA04 DA22 DA23 DA25
DA28 DB01 DB02 DB07 DB30

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。