



- (21) 申請案號：106115006 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 30 日
- (51) Int. Cl. : C07C17/263 (2006.01) C07C19/08 (2006.01)
 C07C21/18 (2006.01) C07C23/06 (2006.01)
 H01L21/311 (2006.01) H01L21/3065(2006.01)
- (30) 優先權：2012/10/30 美國 61/720,139
- (71) 申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)
 法國
- (72) 發明人：安德森 柯堤斯 ANDERSON, CURTIS (US)；古普達 拉吾爾 GUPTA, RAHUL (IN)；歐馬吉 維森 M OMARJEE, VINCENT M. (FR)；史特佛 納坦 STAFFORD, NATHAN (US)；杜薩拉特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)
- (74) 代理人：閻啟泰；林景郁
- (56) 參考文獻：
 TW 200926294
- 審查人員：傅俊中
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：22 共 40 頁

(54) 名稱

用於高縱橫比氧化物蝕刻之氟碳分子

FLUOROCARBON MOLECULES FOR HIGH ASPECT RATIO OXIDE ETCH

(57) 摘要

本發明揭示用於在基板上之含 Si 層中電漿蝕刻通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等之蝕刻氣體及使用其之電漿蝕刻方法。該等蝕刻氣體為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯；六氟環丁烷(反式-1,1,2,2,3,4)；五氟環丁烷(1,1,2,2,3-)；四氟環丁烷(1,1,2,2-)；或六氟環丁烷(順式-1,1,2,2,3,4)。該等蝕刻氣體可改善含 Si 層與遮罩材料之間的選擇性，減少對通道區域之破壞，提供筆直的垂直特徵且降低圖案高縱橫比結構之彎曲。

Etching gases are disclosed for plasma etching channel holes, gate trenches, staircase contacts, capacitor holes, contact holes, etc., in Si-containing layers on a substrate and plasma etching methods of using the same. The etching gases are trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; hexafluoroisobutene; hexafluorocyclobutane (trans-1,1,2,2,3,4); pentafluorocyclobutane (1,1,2,2,3-); tetrafluorocyclobutane (1,1,2,2-); or hexafluorocyclobutane (cis-1,1,2,2,3,4). The etching gases may provide improved selectivity between the Si-containing layers and mask material, less damage to channel region, a straight vertical profile, and reduced bowing in pattern high aspect ratio structures.

指定代表圖：

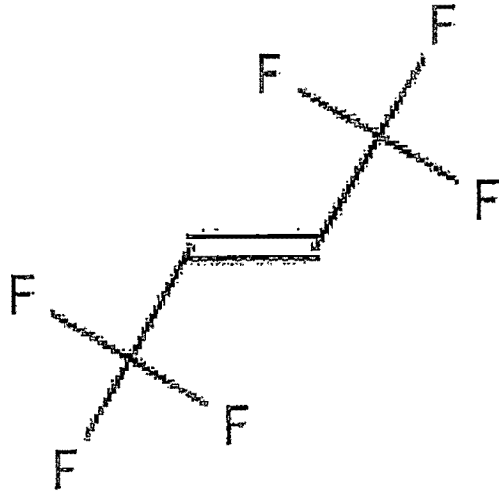


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於高縱橫比氧化物蝕刻之氟碳分子

FLUOROCARBON MOLECULES FOR HIGH ASPECT RATIO OXIDE
ETCH

【相關申請案之交叉參考】

【0001】 本申請案主張 2012 年 10 月 30 日申請之美國申請案第 61/720,139 號之優先權，該申請案之全部內容以引用之方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明揭示用於在基板上之含 Si 層中電漿蝕刻高縱橫比通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等之蝕刻氣體。本發明亦揭示使用其之電漿蝕刻方法。

【先前技術】

【0003】 在半導體行業中之記憶體應用中，諸如 DRAM 及 2D NAND，電漿蝕刻自半導體基板移除含矽層，諸如 SiO 或 SiN 層。對於新穎記憶體應用，諸如 3D NAND (Hwang 等人之 US 2011/0180941)，高縱橫比蝕刻多個 SiO/SiN 或 SiO/poly-Si 層之堆疊至關重要。較佳地，蝕刻劑在遮罩與待蝕刻層之間具有高選擇性。此外，蝕刻劑較佳蝕刻該結構以使得垂直特徵筆直且無彎曲。3D NAND 堆疊可包括其他含矽層。

【0004】 傳統地，使用自氣體源（諸如含氫、氧或氟之氣體）產生活性物質之電漿源進行電漿蝕刻。活性物質隨後與含 Si 層反應以形成氟碳阻擋上覆層及揮發性物質。在反應器中藉由用真空泵維持之低壓來移除揮發性物質。較佳地，活性物質不蝕刻遮罩材料。遮罩材料可包含以下中之一者：光阻劑、非晶碳、多晶矽、金屬或不蝕刻之其他硬式遮罩。

【0005】 傳統蝕刻氣體包括 cC_4F_8 (八氟環丁烷)、 C_4F_6 (六氟-1,3-丁二烯)、 CF_4 、 CH_2F_2 、 CH_3F 及/或 CHF_3 。此等蝕刻氣體亦可在蝕刻期間形成聚合物。該聚合物充當圖案蝕刻結構側壁上之保護層。此聚合物保護層防止可產生非垂直結構、彎曲及尺寸變化之離子及自由基蝕刻側壁。已建立 F:C 比、 $SiO:SiN$ 選擇性及聚合物沈積速率之間的聯繫 (參見例如 Lieberman 及 Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 第二版, Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons Publication, 2005, 第 595-596 頁; 及 Hung 等人之 US6387287 之圖 5, 其顯示降低 F/C 比之值增加了對氮化物之覆蓋選擇性)。

【0006】 諸如化學蝕刻之傳統乾式蝕刻方法可不提供所需高縱橫比 ($> 20:1$)，因為化學蝕刻期間所要之高壓條件可對所形成之孔口具有不利影響。諸如 C_4F_8 及 C_4F_6 之傳統化學物質亦可能不足以提供所要高縱橫比，因為蝕刻製造商正迅速地耗盡用於使傳統化學物質起作用之可用參數，諸如 RF 功率、RF 頻率、脈衝方案及調諧方案。傳統化學物質在電漿蝕刻製程期間不再使足夠的聚合物沈積於高縱橫比側壁上。另外，側壁上之聚合物 C_xF_y (其中 x 及 y 各自獨立地介於 1-4 範圍內) 易遭蝕刻。因此，蝕刻圖案可不垂直且結構可顯示彎曲、尺寸變化及/或圖案崩塌。

【0007】 對圖案進行蝕刻之一個關鍵問題為彎曲。彎曲通常係由遮罩層之側壁蝕刻所致，該遮罩層通常為非晶碳材料。非晶碳材料可由電漿中之氧自由基蝕刻，由此可引起遮罩開口變大且產生弓狀蝕刻結構。

【0008】 Trapp 之 US6569774 揭示一種用於形成穿過氧化矽層之高縱橫比接觸開口之電漿蝕刻方法。Trapp 揭示包含諸如 NH_3 之含氮氣體至氟碳 (C_xF_y) 及氟代烴 ($C_xF_yH_z$) 蝕刻化學物質以改善抗蝕選擇性且減少條紋。揭示 35 種氟碳及氟代烴化學物質之清單，但未提供結構式、CAS 編號或異構體資訊。

【0009】 Solvay Fluor 公司之 WO2010/100254 揭示某些氫氟烯烴用於各種方法之用途，包括作為用於半導體蝕刻或腔室清潔之蝕刻氣體。氫氟烯烴可包括選自以下群組 a) 及 b) 中之每一者的至少一種化合物之混合物：

a) (Z)-1,1,1,3-四氟丁-2-烯、(E)-1,1,1,3-四氟丁-2-烯或 2,4,4,4-四氟丁-1-烯，及

b) 1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯、1,1,2,3,4,4-六氟丁-2-烯、1,1,1,3,4,4-六氟丁-2-烯及 1,1,1,2,4,4-六氟丁-2-烯。

【0010】 目前先進技術之垂直 3D NAND 結構穿過交替堆疊之材料需要極高縱橫比。

【0011】 仍然需要適用於電漿應用以形成高縱橫比孔口之新蝕刻氣體組成物。

記號及命名法

【0012】 在以下說明書及申請專利範圍通篇中使用某些縮寫、符號及術語，且其包括：

【0013】 如本文所用，術語「蝕刻 (etch/etching)」係指一種電漿蝕刻製程（亦即乾式蝕刻製程），其中離子轟擊加速垂直方向之化學反應，從而沿著受遮蔽部分之邊緣以與基板成直角形成垂直側壁（Manos 及 Flamm, Plasma Etching An Introduction, Academic Press 公司, 1989 年, 第 12-13 頁）。蝕刻製程在基板中產生孔口，諸如通孔、溝槽、通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等。

【0014】 術語「圖案蝕刻 (pattern etch)」或「圖案化蝕刻 (patterned etch)」係指在含矽層之堆疊上蝕刻非平面結構，諸如圖案化遮罩層。術語「遮罩 (mask)」係指抗蝕刻之層。遮罩層可定位於待蝕刻層以上或以下。

【0015】 術語「選擇性 (selectivity)」意謂一種材料之蝕刻速率與另一材料之蝕刻速率之比。術語「選擇性蝕刻 (selective etch)」或「選擇性地

蝕刻 (selectively etch)」意謂蝕刻一種材料多於另一材料，或換言之，兩種材料之間的蝕刻選擇性大於或小於 1:1。

【0016】 如本文所用，不定冠詞「一 (a/an)」意謂一或多個 (種)。

【0017】 本文使用元素週期表之元素的標準縮寫。應瞭解，可藉由此等縮寫來指元素 (例如，S 指硫，Si 指矽，H 指氫等)。

【0018】 如本文所用，縮寫「NAND」係指「反及 (Negated AND)」或「非及 (Not AND)」閘極；縮寫「2D」係指平面基板上之 2 維閘極結構；縮寫「3D」係指 3 維或垂直閘極結構，其中該等閘極結構沿垂直方向堆疊；且縮寫「DRAM」係指動態隨機存取記憶體。

【0019】 請注意，諸如 SiN 及 SiO 之含 Si 膜列於本說明書及申請專利範圍通篇中，但不提及其恰當的化學計量。含矽層可包括純矽 (Si) 層，諸如結晶 Si、多晶矽 (polySi 或多晶 Si) 或非晶矽；氮化矽 (Si_kN_l) 層；或氧化矽 (Si_nO_m) 層；或其混合物，其中 k、l、m 及 n 介於包括 1 至包括 6 範圍內。氮化矽較佳為 Si_kN_l ，其中 k 及 l 各自介於 0.5 至 1.5 範圍內。氮化矽更佳為 Si_1N_1 。氧化矽較佳為 Si_nO_m ，其中 n 介於 0.5 至 1.5 範圍內且 m 介於 1.5 至 3.5 範圍內。氧化矽更佳為 SiO_2 或 SiO_3 。含矽層亦可為基於氧化矽之介電材料，諸如基於有機物或基於氧化矽之低 k 介電材料，諸如 Applied Materials 公司之 Black Diamond II 或 III 材料。含矽層亦可包括摻雜劑，諸如 B、C、P、As 及/或 Ge。

【發明內容】

【0020】 揭示用於蝕刻含矽膜之方法。向含有上面有含矽膜之基板的電漿反應室中引入蝕刻氣體。蝕刻氣體為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯；六氟環丁烷 (反式-1,1,2,2,3,4)；五氟環丁烷 (1,1,2,2,3-)；四氟環丁烷 (1,1,2,2-)；或六氟環丁烷 (順式-1,1,2,2,3,4)。向電漿反應室中引入惰性氣體。活化電漿以產生能夠自基板選擇性地蝕刻

含矽膜之活化蝕刻氣體。所揭示之方法可包括以下態樣中之一或多者：

- 蝕刻氣體為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；
- 蝕刻氣體為順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；
- 蝕刻氣體為六氟異丁烯；
- 蝕刻氣體為六氟環丁烷（反式-1,1,2,2,3,4）；
- 蝕刻氣體為五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；
- 蝕刻氣體為四氟環丁烷（1,1,2,2-）；
- 蝕刻氣體為六氟環丁烷（順式-1,1,2,2,3,4）；
- 活化蝕刻氣體與含矽膜選擇性地反應以形成揮發性副產物；
- 自電漿反應室移除揮發性副產物；
- 惰性氣體選自由以下組成之群：He、Ar、Xe、Kr 及 Ne；
- 惰性氣體為 Ar；
- 將蝕刻氣體與惰性氣體混合，隨後引入電漿反應室中以產生混合物；
- 向電漿反應室中分別引入蝕刻氣體及惰性氣體；
- 向電漿反應室中連續地引入惰性氣體且向電漿反應室中以脈衝形式引入蝕刻氣體；
- 惰性氣體佔引入電漿反應室中之蝕刻氣體與惰性氣體之總體積之約 50% v/v 至約 95% v/v；
- 向電漿反應室中引入氧化劑；
- 不向電漿反應室中引入氧化劑；
- 氧化劑選自由以下組成之群：O₂、CO、CO₂、NO、N₂O 及 NO₂；

- 氧化劑為 O_2 ；
 - 將蝕刻氣體與氧化劑混合，隨後引入電漿反應室中；
 - 向電漿反應室中分別引入蝕刻氣體及氧化劑；
 - 向電漿反應室中連續地引入氧化劑且向電漿反應室中以脈衝形式引入蝕刻氣體；
- 氧化劑佔引入電漿反應室中之蝕刻氣體與氧化劑之總體積之約 5% v/v 至約 100% v/v ；
- 含矽膜包含氧化矽、氮化矽、多晶矽或其組合之層；
 - 含矽膜包含氧原子、氮原子、碳原子或其組合；
 - 含矽膜不包含碳化矽；
 - 含矽膜係自非晶碳層選擇性地蝕刻；
 - 含矽膜係自光阻層選擇性地蝕刻；
 - 含矽膜係自多晶矽層選擇性地蝕刻；
 - 含矽膜係自金屬接觸層選擇性地蝕刻；
 - 含矽膜為氧化矽層；
 - 自非晶碳層選擇性地蝕刻氧化矽層；
 - 自光阻層選擇性地蝕刻氧化矽層；
 - 自多晶矽層選擇性地蝕刻氧化矽層；
 - 自金屬接觸層選擇性地蝕刻氧化矽層；
 - 自 SiN 層選擇性地蝕刻氧化矽層；
 - 含矽膜為氮化矽層；
 - 自非晶碳層選擇性地蝕刻氮化矽層；

- 自圖案化光阻層選擇性地蝕刻氮化矽層；
- 自多晶矽層選擇性地蝕刻氮化矽層；
- 自金屬接觸層選擇性地蝕刻氮化矽層；
- 自 SiO 層選擇性地蝕刻氮化矽層；
- 自矽層選擇性地蝕刻氧化矽及氮化矽；
- 在含矽膜中產生縱橫比介於約 10:1 與約 100:1 之間的孔口；
- 產生閘極溝槽；
- 產生階梯式接點；
- 產生通道孔；
- 產生縱橫比介於約 60:1 與約 100:1 之間的通道孔；
- 產生直徑介於約 40 nm 至約 50 nm 範圍內之通道孔；
- 藉由向電漿反應室中引入第二氣體改善選擇性；
- 第二氣體選自由以下組成之群： C_4F_8 、 C_4F_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 CF_3H 、 CH_2F_2 、
 COS 、 CS_2 、 CF_3I 、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ 及 SO_2 。
- 第二氣體為 C_3F_8 ；
- 第二氣體為 C_4F_8 ；
- 第二氣體為 C_4F_6 ；
- 將蝕刻氣體與第二氣體混合，隨後引入電漿反應室中；
- 向電漿反應室中分別引入蝕刻氣體及第二氣體；
- 向該室中引入約 1% v/v 至約 99.9% v/v 之第二氣體；
- 藉由介於約 25 W 至約 10,000 W 範圍內之 RF 功率使電漿活化；
- 電漿反應室之壓力介於約 1 毫托至約 10 托範圍內；

- 以介於約 5 sccm 至約 1 slm 範圍內之流速向電漿反應室中引入蝕刻氣體；

- 使基板維持在介於約-196°C 至約 500°C 範圍內之溫度下；
- 使基板維持在介於約-120°C 至約 300°C 範圍內之溫度下；
- 使基板維持在介於約-10°C 至約 40°C 範圍內之溫度下；
- 藉由四極質譜儀、光學發射光譜儀、FTIR 或其他自由基/離子量測工具量測活化蝕刻氣體；及

- 藉由施加 RF 功率產生電漿。

【0021】 亦揭示電漿蝕刻化合物，其選自反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯；六氟環丁烷（反式-1,1,2,2,3,4）；五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；四氟環丁烷（1,1,2,2-）；或六氟環丁烷（順式-1,1,2,2,3,4）。電漿蝕刻化合物具有至少 99.9 體積%之純度及小於 0.1 體積%之痕量氣體雜質。該等痕量氣體雜質中所包含之含氮及含氧氣體之總含量按體積計小於 150 ppm。所揭示之電漿蝕刻化合物可包括以下態樣中之一或多者：

- 蝕刻化合物為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；
- 蝕刻化合物為順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；
- 蝕刻化合物為六氟異丁烯；
- 蝕刻化合物為六氟環丁烷（反式-1,1,2,2,3,4）；
- 蝕刻化合物為五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；
- 蝕刻化合物為四氟環丁烷（1,1,2,2-）；
- 蝕刻化合物為六氟環丁烷（順式-1,1,2,2,3,4）；
- 含氧氣體為水；

- 含氧氣體為 CO_2 ；
- 含氮氣體為 N_2 ；及
- 電漿蝕刻化合物具有按重量計小於 20 ppm 之水含量。

【圖式簡單說明】

【0022】 為進一步理解本發明之性質及目的，應結合隨附圖式參考以下【實施方式】，其中相同要素給出相同或類似參考編號且其中：

圖 1 為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之結構式；

圖 2 為順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之結構式；

圖 3 為反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之結構式；

圖 4 為順式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之結構式；

圖 5 為六氟異丁烯之結構式；

圖 6 為 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯之結構式；

圖 7 為 1,1,2,2,3-五氟環丁烷之結構式；

圖 8 為 1,1,2,2-四氟環丁烷之結構式；

圖 9 為顯示 3D NAND 堆疊中之例示性層之圖；

圖 10 為顯示 DRAM 堆疊中之例示性層之圖；

圖 11 為繪製由 $\text{C}_4\text{F}_6\text{H}_2$ 產生之物質部分之體積對能量（以 eV 計）之質譜（mass spectrometry；MS）圖；

圖 12 為繪製由 C_4F_8 產生之物質部分之體積對能量之 MS 圖；

圖 13 為繪製由反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯產生之物質部分之體積對能量之 MS 圖；

圖 14 為繪製由六氟異丁烯產生之物質部分之體積對能量之 MS 圖；

圖 15 為反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之 SiO_2 蝕刻速率對氧流量（以 sccm 計）之圖；

圖 16 為 $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}_3$ 之 SiO_2 蝕刻速率對氧流量之圖；

圖 17 為反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之選擇性對氧流量之圖；

圖 18 為 $cC_4F_5H_3$ 之選擇性對氧流量之圖；

圖 19 為使用 15 sccm cC_4F_8 且無氧蝕刻 10 分鐘之結果的掃描電子顯微照片 (scanning electron micrograph ; SEM)；

圖 20 為使用 15 sccm $cC_4F_6H_2$ 及 12 sccm 氧蝕刻 10 分鐘之結果的 SEM；

圖 21 為使用 15 sccm $cC_4F_5H_3$ 及 22 sccm 氧蝕刻 10 分鐘之結果的 SEM；

及

圖 22 為顯示 H 取代、雙鍵及添加 O 至 C_4F_8 分子中之影響的流程圖。

【實施方式】

【0023】 揭示用於在含矽層中電漿蝕刻通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等之蝕刻氣體。所揭示之蝕刻氣體在高縱橫比結構中可提供對遮罩層之較高選擇性且無特徵畸變。

【0024】 電漿蝕刻氣體可改善含 Si 層與遮罩材料之間的選擇性，減少對通道區域之破壞，且降低圖案高縱橫比結構之彎曲。電漿蝕刻氣體亦可蝕刻穿過 polySi、SiO 及/或 SiN 之交替層，產生垂直蝕刻特徵。

【0025】 以下化合物形成所揭示之電漿蝕刻氣體：反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯；六氟環丁烷（反式-1,1,2,2,3,4）；五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；四氟環丁烷（1,1,2,2-）；或六氟環丁烷（順式-1,1,2,2,3,4）。此等化合物可購得。

【0026】 所揭示之電漿蝕刻氣體係以高於 99.9% v/v 之純度，較佳以高於 99.99% v/v 之純度，且更佳以高於 99.999% v/v 之純度提供。所揭示之蝕刻氣體含有小於 0.1 體積%之痕量氣體雜質，其中該等痕量氣體雜質中包含按體積計小於 150 ppm 含氮及含氧氣體，諸如 H_2O 及/或 CO_2 。電漿蝕刻氣體中之水含量按重量計較佳小於 20 ppm。純化之產物可藉由蒸餾及/或使氣體或液體流經適合吸附劑（諸如 4A 分子篩）產生。

【0027】 在一個具體實例中，所揭示之電漿蝕刻氣體含有小於 5% v/v，較佳小於 1% v/v，更佳小於 0.1% v/v，且甚至更佳小於 0.01% v/v 之其異構體中之任一者。此具體實例可提供較佳製程重複性。此具體實例可藉由蒸餾氣體或液體產生。在一替代性具體實例中，所揭示之電漿蝕刻氣體可含有介於 5% v/v 與 50% v/v 之間的一或多種其異構體，在異構體混合物提供改善之製程參數或目標異構體之分離過於困難或昂貴時尤其如此。舉例而言，異構體混合物可降低對兩個或兩個以上通向電漿反應器之氣體管線的需要。

【0028】 圖 1 為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之結構式。反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之 CAS 編號為 66711-86-2。反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之沸點為 8.5°C。

【0029】 圖 2 為順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之結構式。順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之 CAS 編號為 692-49-9。順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯之沸點為 33°C。

【0030】 圖 3 為反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之結構式。反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之 CAS 編號為 23012-94-4。反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之沸點為 27°C。

【0031】 圖 4 為順式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之結構式。順式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之 CAS 編號為 22819-47-2。順式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之沸點為 63°C。

【0032】 圖 5 為六氟異丁烯之結構式。六氟異丁烯之 CAS 編號為 382-10-5。六氟異丁烯之沸點為 14.5°C。

【0033】 圖 6 為 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯之結構式。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯之 CAS 編號為 760-42-9。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯之沸點為 8°C。

【0034】 圖 7 為 1,1,2,2,3-五氟環丁烷之結構式。1,1,2,2,3-五氟環丁烷

之 CAS 編號為 2253-02-3。1,1,2,2,3-五氟環丁烷之沸點為 53°C。

【0035】 圖 8 為 1,1,2,2-四氟環丁烷之結構式。1,1,2,2-四氟環丁烷之 CAS 編號為 374-12-9。1,1,2,2-四氟環丁烷之沸點為 50°C。

【0036】 此等化合物中之一些在室溫及大氣壓下為氣態。對於非氣態（亦即液態）化合物，可藉由習知汽化步驟，諸如直接汽化或藉由鼓泡使化合物汽化而產生氣體形式。化合物可呈液態饋入汽化器中，其中在將其引入反應器中之前使其汽化。或者，可藉由將載體氣體傳送至含有化合物之容器中或藉由使載體氣體鼓泡至化合物中以使化合物汽化。載體氣體可包括（但不限於）Ar、He、N₂ 及其混合物。用載體氣體進行鼓泡亦可移除蝕刻氣體中所存在之任何溶解氧。載體氣體及化合物隨後以蒸氣形式引入反應器中。

【0037】 必要時，可將含有化合物之容器加熱至一定溫度以准許化合物具有足以傳遞至蝕刻工具中之蒸氣壓。可使容器維持在例如約 25°C 至約 100°C，較佳約 25°C 至約 50°C 範圍內之溫度下。更佳地，使容器維持在室溫（約 25°C）下以避免加熱蝕刻工具之管線。熟習此項技術者認識到可以已知方式調節容器之溫度以控制化合物之汽化量。

【0038】 所揭示之蝕刻氣體適用於在一或多個含 Si 層中電漿蝕刻通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等且與當前及未來產生遮罩材料可相容，因為其在遮罩上幾乎不誘導破壞並且誘導良好的高縱橫比結構特徵。為獲得彼等性質，所揭示之蝕刻氣體可在蝕刻期間沈積抗蝕刻性聚合物層，從而有助於在蝕刻製程期間降低氧及氟自由基之直接影響。所揭示之化合物在蝕刻期間亦可減少對 poly-Si 通道結構之破壞（參見 Hwang 等人之 US 2011/0180941）。蝕刻氣體較佳在蝕刻製程期間具有適當揮發性與穩定性以便傳遞至反應器/室中。

【0039】 所揭示之蝕刻氣體可用以電漿蝕刻基板上之含矽層。所揭示

之電漿蝕刻方法可適用於製造半導體裝置，諸如 NAND 或 3D NAND 閘極或快閃或 DRAM 記憶體。所揭示之蝕刻氣體可用於其他應用領域，諸如不同的前段製程（front end of the line；FEOL）及後段製程（back end of the line；BEOL）蝕刻應用。另外，所揭示之蝕刻氣體亦可用於在 3D 矽穿孔（Through Silicon Via；TSV）蝕刻應用中蝕刻 Si 以使邏輯基板上之記憶體基板互連。

【0040】 電漿蝕刻方法包括提供其中安置有基板之電漿反應室。電漿反應室可為發生蝕刻方法之裝置內之任何封閉空間或室，諸如且不限於反應性離子蝕刻（Reactive Ion Etching；RIE）、具有單或多頻 RF 源之雙重電容耦合電漿（Dual Capacitively Coupled Plasma；CCP）、感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma；ICP）或微波電漿反應器或能夠選擇性地移除一部分含 Si 層或產生活性物質之其他類型蝕刻系統。一般技術者應認識到不同電漿反應室設計提供不同電子溫度控制。適合之可購得電漿反應室包括（但不限於）以商標 eMAX™ 出售之 Applied Materials 磁場強化反應性離子蝕刻器或以商標 2300® Flex™ 出售之 Lam Research 雙重 CCP 反應性離子蝕刻器介電蝕刻產品家族。

【0041】 電漿反應室可含有一個或一個以上基板。舉例而言，電漿反應室可含有 1 至 200 個直徑為 25.4 mm 至 450 mm 之矽晶圓。一或多個基板可為適用於半導體、光伏打、平板或 LCD-TFT 裝置製造之任何基板。基板在其上將具有多個膜或層，包括一或多個含矽膜或層。基板可經或可不經圖案化。適合層之實例包括（但不限於）矽（諸如非晶矽、多晶矽、晶體矽，其中任一者可進一步 p 型摻雜或 n 型摻雜有 B、C、P、As 及/或 Ge）、二氧化矽、氮化矽、氧化矽、氮氧化矽、鎢、氮化鈦、氮化鉭、諸如非晶碳之遮罩材料、抗反射塗層、光阻材料或其組合。氧化矽層可形成介電材料，諸如基於有機物或基於氧化矽之低 k 介電材料（例如多孔 SiCOH 膜）。例示性低 k 介電材料由 Applied Materials 以商標名 Black Diamond II 或 III 出

售。另外，可使用包含鎢或貴金屬（例如鉑、鈮、銻或金）之層。

【0042】 基板可在其上包括多個含矽層之堆疊，類似於圖 9 及 10 中所示。在圖 9 中，七個 SiO/SiN 層之堆疊位於矽晶圓基板之頂部（亦即 ONON 或 TCAT 技術）。一般技術者應認識到一些技術用 polySi 層（亦即 P-BICS 技術中之 SiO/polySi 層）替換 SiN 層。一般技術者將進一步認識到，3D NAND 堆疊中 SiO/SiN 或 SiO/poly-Si 層之數目可變化（亦即可包括多於或少於七個所描繪之 SiO/SiN 層）。非晶碳遮罩層位於七個 SiO/SiN 層之頂部。抗反射塗層位於非晶碳遮罩之頂部。圖案光阻層位於抗反射塗層之頂部。圖 9 中之層堆疊反映類似於 3D NAND 閘極中所用之層。在圖 10 中，厚 SiO 層位於矽晶圓基板之頂部。非晶碳遮罩層位於厚 SiO 層之頂部。抗反射塗層位於非晶碳遮罩之頂部。圖案光阻層位於抗反射塗層之頂部。圖 10 中之層堆疊反映類似於 DRAM 閘極中所用之層。所揭示之蝕刻氣體僅蝕刻含矽層（亦即 SiO、SiN、polySi），不蝕刻非晶碳遮罩、抗反射塗層或光阻層。在相同或不同反應室中可藉由其他蝕刻氣體移除彼等層。一般技術者將認識到圖 9 及 10 中之層堆疊僅出於例示性目的而提供。

【0043】 向含有基板及含矽層之電漿反應室中引入所揭示之蝕刻氣體。氣體可以介於約 0.1 sccm 至約 1 slm 範圍內之流速引入該室中。舉例而言，對於 200 mm 晶圓大小，氣體可以介於約 5 sccm 至約 50 sccm 範圍內之流速引入該室中。或者，對於 450 mm 晶圓大小，氣體可以介於約 25 sccm 至約 250 sccm 範圍內之流速引入該室中。一般技術者將認識到流速將隨工具不同而不同。

【0044】 亦向電漿反應室中引入惰性氣體以維持電漿。惰性氣體可為 He、Ar、Xe、Kr、Ne 或其組合。蝕刻氣體與惰性氣體可在引入該室中之前得以混合，其中惰性氣體佔所得混合物之約 50% v/v 至約 95% v/v。或者，可向該室中連續地引入惰性氣體，同時向該室中以脈衝形式引入蝕刻氣體。

【0045】 藉由電漿活化所揭示之蝕刻氣體及惰性氣體以產生活化蝕刻氣體。電漿將蝕刻氣體分解成自由基形式（亦即活化蝕刻氣體）。電漿可藉由施加 RF 或 DC 功率產生。電漿可用介於約 25 W 至約 10,000 W 範圍內之 RF 功率產生。電漿可產生或存在於反應器本身內。電漿可用在兩個電極處施加之 RF 以雙重 CCP 或 ICP 模式產生。電漿之 RF 頻率可介於 200 KHz 至 1 GHz 範圍內。可在同一電極處耦合且施加不同頻率之不同 RF 源。電漿 RF 脈衝可進一步用於控制基板處之分子切斷及反應。熟習此項技術者將認識到適合於該電漿處理之方法及設備。

【0046】 四極質譜儀（Quadrupole mass spectrometer；QMS）、光學發射光譜儀、FTIR 或其他自由基/離子量測工具可量測活化蝕刻氣體以確定所產生之物質的類型及數目。必要時，可調節蝕刻氣體及/或惰性氣體之流速以增加或減少所產生之自由基物質之數目。

【0047】 所揭示之蝕刻氣體可在引入電漿反應室中之前或在電漿反應室內與其他氣體混合。較佳可在引入該室中之前混合該等氣體以提供均勻濃度之進入氣體。在另一替代方案中，蝕刻氣體可獨立於其他氣體引入該室中，諸如在兩種或兩種以上氣體反應時。在另一替代方案中，蝕刻氣體及惰性氣體為蝕刻製程期間所用之僅有的兩種氣體。

【0048】 例示性其他氣體包括（但不限於）氧化劑，諸如 O_2 、 O_3 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 及其組合。所揭示之蝕刻氣體及氧化劑可在引入電漿反應室中之前混合在一起。或者，可向該室中連續地引入氧化劑且向該室中以脈衝形式引入蝕刻氣體。氧化劑可佔引入該室中之混合物之約 5% v/v 至約 100% v/v（其中 100% v/v 表示關於連續引入替代方案引入純氧化劑）。

【0049】 可與蝕刻氣體混合之其他例示性氣體包括額外蝕刻氣體，諸如 C_4F_8 、 C_4F_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 CFH_3 、 CH_2F_2 、 COS 、 CS_2 、 CF_3I 、 C_2F_3I 、 C_2F_5I

及 SO₂。蝕刻氣體及額外氣體之蒸氣可在引入電漿反應室中之前得以混合。額外蝕刻氣體可佔引入該室中之混合物之約 1% v/v 至約 99.9% v/v。

【0050】 含 Si 層及活化蝕刻氣體反應以形成揮發性副產物，將其自電漿反應室移除。非晶碳遮罩、抗反射塗層及光阻層與活化蝕刻氣體之反應性較小。

【0051】 使電漿反應室內之溫度及壓力保持在適用於含矽層與活化蝕刻氣體反應之條件下。舉例而言，如蝕刻參數所需，可使室中之壓力保持在約 0.1 毫托與約 1000 托之間，較佳地在約 1 毫托與約 10 托之間，更佳在約 10 毫托與約 1 托之間，且更佳在約 10 毫托與約 100 毫托之間。類似地，室中之基板溫度可介於約 -196°C 至約 500°C，較佳 -120°C 至約 300°C，且更佳 -10°C 至約 40°C 之範圍內。室壁溫度可視製程要求而定介於約 -196°C 至約 300°C 範圍內。

【0052】 含 Si 層與活化蝕刻氣體之間的反應致使自基板各向異性移除含 Si 層。氮原子、氧原子及/或碳原子亦可存在於含 Si 層中。移除係歸因於自電漿離子物理濺鍍含 Si 層（藉由電漿加速）及/或藉由電漿物質之化學反應將 Si 轉化成揮發性物質，諸如 SiF_x，其中 x 介於 1 至 4 範圍內。

【0053】 活化蝕刻氣體較佳展現對遮罩之高選擇性且蝕刻穿過 SiO 與 SiN 之交替層，產生無彎曲之垂直蝕刻特徵，此情況對於 3D NAND 應用而言十分重要。對於其他應用，諸如 DRAM 及 2D NAND，舉例而言，電漿活化蝕刻氣體可自 SiN 選擇性地蝕刻 SiO。電漿活化蝕刻氣體較佳自遮罩層，諸如非晶碳、光阻劑、多晶矽或碳化矽；或自金屬接觸層，諸如 Cu；或自 SiGe 或多晶矽區域組成之通道區域選擇性地蝕刻 SiO 及/或 SiN。

【0054】 所揭示之蝕刻製程使用所揭示之蝕刻氣體在含 Si 層中產生通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等。所得孔口可具有介於約 10:1 至約 100:1 範圍內之縱橫比及介於約 40 nm 至約 50 nm 範圍內之

直徑。舉例而言，一般技術者將認識到，通道孔蝕刻在含 Si 層中產生縱橫比大於 60:1 之孔口。

【0055】 在一個非限制性例示性電漿蝕刻製程中，使用受控制之氣流裝置向 200 mm 雙重 CCP 電漿蝕刻工具中引入反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。受控制之氣流裝置可為質量流量控制器。在高沸點分子之情況下，可使用來自 Brooks Automation (編號 GF120XSD)、MKS Instruments 等之特定低壓降質量流量控制器。設定電漿反應室之壓力為約 30 毫托。不需要加熱氣體源，因為此化合物在 25°C 下之蒸氣壓為約 1340 托。保持兩個 CCP 電極之間的距離為 1.35 cm 且頂部電極 RF 功率固定在 750 W。改變底部電極 RF 功率以分析分子效能。電漿反應室含有上面具有 24 對 SiO 及 SiN 層之基板，類似於圖 9 中所示。在此製程之前，藉由氟碳及含氧氣體移除 ARC 層且藉由含氧氣體移除 APF 層。以 250 sccm 流速向該室中獨立地引入氬氣。以 15 sccm 向該室中獨立地引入反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。以 0-20 sccm 向該室中獨立地引入 O₂ 以確定最佳蝕刻條件。產生縱橫比等於或大於 30:1 之孔口，其可用作垂直 NAND 中之通道孔。

【0056】 在另一非限制性例示性電漿蝕刻製程中，使用受控制之氣流裝置向 200 mm 雙重 CCP 電漿蝕刻工具中引入六氟異丁烯。受控制之氣流裝置可為質量流量控制器。在高沸點分子之情況下，可使用來自 Brooks Automation (編號 GF120XSD)、MKS Instruments 等之特定低壓降質量流量控制器。設定電漿反應室之壓力為約 30 毫托。不需要加熱氣體源，因為此化合物在 20°C 下之蒸氣壓為約 900 托。保持兩個 CCP 電極之間的距離為 1.35 cm 且頂部電極 RF 功率固定在 750 W。改變底部電極 RF 功率以分析分子效能。電漿反應室含有上面具有厚 SiO 層之基板，類似於圖 10 中所示。在此製程之前，藉由氟碳及含氧氣體移除 ARC 層且藉由含氧氣體移除 APF 層。以 250 sccm 流速向該室中獨立地引入氬氣。以 15 sccm 向該室中獨立地引入

六氟異丁烯。以 0-20 sccm 向該室中獨立地引入 O_2 以確定最佳蝕刻條件。產生縱橫比等於或大於 10:1 之孔口，其可用作 DRAM 中之接觸孔。

實施例

【0057】 提供以下非限制性實施例以進一步說明本發明之具體實例。然而，該等實施例並不意欲包括所有且並不意欲限制本文所述之發明範疇。

【0058】 使用 SAMCO10-NR 反應性離子蝕刻器 (RIE) 或 Lam 4520XLE™ 高級介電蝕刻系統 (200 mm 雙頻電容耦合電漿 (capacitively coupled plasma; CCP) 離子蝕刻) (LAM) 進行以下測試。

實施例 1

【0059】 將 C_4F_6 及環狀 C_4F_8 直接注入四極質譜儀 (quadruple mass spectrometer; QMS) 中且收集 10-100 eV 之資料。結果顯示於圖 11 及 12 中。 C_4F_6 片段之 F:C 比低於 C_4F_8 片段，由此產生較高之聚合物沈積速率且可改善選擇性。

【0060】 聚合物藉由在 1 sccm 氬氣下以 30 sccm 引入 RIE 電漿反應室中而沈積。室內壓力設定為 5 Pa。電漿設定為 300 W。聚合物以 100 nm/min 自 C_4F_8 沈積且展現 0.90 之 F:C 比。聚合物以 280 nm/min 自 C_4F_6 沈積且展現 0.76 之 F:C 比。 C_4F_6 展現較高之沈積速率且所得膜顯示聚合物之 F:C 比低，由此可表明交聯增加。

實施例 2

【0061】 在與實施例 1 相同之條件 (亦即 30 sccm 蝕刻氣體，1 sccm Ar，5 Pa 及 300 W) 下，自環狀 $C_4F_6H_2$ 及環狀 $C_4F_5H_3$ 沈積聚合物。環狀 $C_4F_6H_2$ 及環狀 $C_4F_5H_3$ 類似於環狀 C_4F_8 ，但已用 H 置換 2 或 3 個 F 原子。聚合物以 150 nm/min 自環狀 $C_4F_6H_2$ 沈積且展現 0.59 之 F:C 比。聚合物以 200 nm/min 自環狀 $C_4F_5H_3$ 沈積且展現 0.50 之 F:C 比。增加環狀丁烷分子上之氫含量致

使聚合物沈積速率增加且所得聚合物之 F:C 比減小。

實施例 3

【0062】 將具有相同化學計量（亦即 $C_4F_6H_2$ ）之兩個分子直接注入四極質譜儀（QMS）中且收集 10-100 eV 之資料。反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯（CAS 編號 66711-86-2）之結果顯示於圖 13 中。六氟異丁烯（CAS 編號 382-10-5）之結果顯示於圖 14 中。在較高能量下，自六氟異丁烯產生之 CF_3 片段多於反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯且 $C_3F_3H_2$ 片段少於反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。 C_4F_6 片段之 F:C 比低於 C_4F_8 片段，由此產生較高之聚合物沈積速率且可改善選擇性。

【0063】 在與實施例 1 相同之條件（亦即 30 sccm 蝕刻氣體，1 sccm Ar，5 Pa 及 300 W）下，自兩種 $C_4F_6H_2$ 化合物沈積聚合物。聚合物以 250 nm/min 自反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯沈積且展現 0.53 之 F:C 比。聚合物以 220 nm/min 自環狀六氟異丁烯沈積且展現 0.53 之 F:C 比。

實施例 4

【0064】 下表概述多種蝕刻氣體之測試結果：

表 1

分子 ¹	H	C=C	100 ev 下之 第一片段	100 ev 下之 第二片段	聚合物沈積 速率 ²	聚合物之 F:C
cC ₄ F ₈	否	否	C ₂ F ₄	C ₃ F ₅	100	0.90
C ₄ F ₆	否	是	C ₃ F ₃	CF	280	0.76
66711-86-2	是	是	C ₃ H ₂ F ₃	CF ₃	250	0.53
382-10-5	是	是	CF ₃	C ₃ H ₂ F ₃	220	0.53
C ₄ F ₈	否	是	C ₃ F ₅	CF ₃	100	1.00
22819-47-2	是	否	C ₂ HF ₃	C ₃ H ₂ F ₃	150	0.59
23102-94-4	是	否	C ₂ HF ₃	C ₃ H ₂ F ₃	120	0.58
2253-02-3	是	否	C ₃ F ₃	CF	200	0.50

【0065】 基於此等結果，最低聚合物沈積速率顯示所得聚合物（cC₄F₈ 及 C₄F₈）中之最高 F:C 比。具有雙鍵之四種分子（亦即第 2-5 列）之間聚合

¹cC₄F₈ = 八氟環丁烷；C₄F₆ = 六氟丁二烯；C₄F₈ = 八氟-2-丁烯

²30 sccm 蝕刻氣體，1 sccm Ar，5 Pa 及 300 W

物沈積速率（以 nm/min 表示）之巨大差異說明包含雙鍵並不排他性地控制聚合。實際上，沈積速率更密切地追隨切斷。換言之，產生 F:C 比較高之片段的分子已使聚合物沈積速率降低。

實施例 5

【0066】 分析增加 H 對 SiO₂ 蝕刻速率之影響。反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之 SiO₂ 蝕刻速率對氧流量（以 sccm 計）之圖顯示於圖 15 中。cC₄F₅H₃ 之 SiO₂ 蝕刻速率對氧流量之圖顯示於圖 16 中。用 H 置換一個 F 致使氧流速升高且製程窗變窄。

【0067】 亦分析增加 H 對於氧化物選擇性對非晶碳（a-C）、光阻劑（PR）及氮化物之影響。反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷之選擇性對氧流量之圖提供在圖 17 中。cC₄F₅H₃ 之選擇性對氧流量之圖顯示於圖 18 中。圖 17 及 18 中之分子流速與圖 15 及 16 中相同（亦即左側方形資料為 5 sccm 蝕刻氣體流速，左起第二菱形資料為 10 sccm，右起第二三角形資料為 15 sccm，且右側圓形資料為 20 sccm）。在圖 17 及 18 中，實心符號表示氧化矽/光阻劑選擇性，空心符號表示氧化矽/氮化矽選擇性，且陰影符號表示氧化矽/非晶碳選擇性。

實施例 6

【0068】 下表概述多種蝕刻氣體之測試結果：

表 2 分子 ³	H	C=C	PR	a-C	N	O ₂ /氣體比
cC ₄ F ₈	否	否	3.0	5.0	3.2	0
C ₄ F ₆	否	是	1.1	4.3	2.3	1.5
66711-86-2	是	是	2.2	9.9	1.5	1.5
382-10-5	是	是	1.0	2.7	0.6	1.7
C ₄ F ₈	否	是	2.8	6.9	5.1	0.2
22819-47-2	是	否	5.6	無窮大	2.2	1.4
23102-94-4	是	否	4.3	11.6	1.7	0.8
2253-02-3	是	否	無窮大	無窮大	無窮大	1.5

³cC₄F₈ = 八氟環丁烷；C₄F₆ = 六氟丁二烯；C₄F₈ = 八氟-2-丁烯

【0069】 在類似 SiO_2 蝕刻速率條件 (ER 40-50 nm/min) 下比較分子。選擇蝕刻速率範圍內之選擇性最佳之蝕刻氣體及氧流速。其他電漿條件固定 (亦即 $\text{Ar} = 150 \text{ sccm}$, 300 W , 5 Pa)。PR、a-C 及 N 行顯示 SiO_2 與光阻劑 (PR)、非晶碳 (a-C) 及氮化矽 (N) 之間的選擇性。基於此等結果，且尤其 cC_4F_8 、23102-94-4 (反式-1,1,2,2,3,4-六氟環丁烷) 及 2253-02-3 (1,1,2,2,3-五氟環丁烷) 之結果，增加 H 使遮罩選擇性增加。另外，儘管 66711-86-2 (反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯) 及 382-10-5 (六氟異丁烯) 具有相同化學計量 (亦即 $\text{C}_4\text{F}_6\text{H}_2$)，但不同結構產生顯著不同之結果。

實施例 7

【0070】 分析在蝕刻一部分 DRAM 圖案堆疊時增加 H 含量之影響。該部分 DRAM 圖案化堆疊由抗反射塗層 (ARC29a-0.8 kÅ) 上、氮氧化矽層 (1.0 kÅ) 上、非晶碳層 (3.5 kÅ) 上、4 微米 SiO_2 基板 (Silox) 上之 P6100 圖案 (2.9 kÅ) 組成。以 150 sccm 引入氬氣。使室維持在 5 Pa 下。SAMCO RIE 設定為 300 W。使用 15 sccm cC_4F_8 且無氧蝕刻 10 分鐘之結果的掃描電子顯微照片提供在圖 19 中。使用 15 sccm $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ 及 12 sccm 氧蝕刻 10 分鐘之結果的掃描電子顯微照片提供在圖 20 中。使用 15 sccm $\text{cC}_4\text{F}_5\text{H}_3$ 及 22 sccm 氧蝕刻 10 分鐘之結果的掃描電子顯微照片提供在圖 21 中。如諸圖所見，增加 H 促成錐形特徵且導致蝕刻速率損失 ($590 \text{ nm} \rightarrow 380 \text{ nm} \rightarrow 270 \text{ nm}$)。增加 H 含量維持窄溝槽。在蝕刻前在圖 21 中存在 110 nm 溝槽，而該溝槽藉由 $\text{cC}_4\text{F}_6\text{H}_2$ 增加至 270 nm 且藉由 cC_4F_8 增加至 260 nm。

實施例 8

【0071】 圖 22 為顯示 H 取代、雙鍵及添加 O 至 C_4F_8 分子中之影響的流程圖。 C_4F_8 顯示於圖 22 之左上角。當用氫原子置換 2 或 3 個 F 原子 (沿頂列自左向右移動) 時，可見 SiO 與遮罩之間的選擇性增加且聚合物沈積速率增加。然而，增加 H 分子亦需要增加 O_2 稀釋。當用雙鍵置換兩個 F 原

子(亦即使分子自飽和變為不飽和)(自第一列中間向第二列右側移動)時，可見聚合物沈積速率增加但選擇性及 O₂ 稀釋要求類似。添加氧導致不良選擇性及無聚合物沈積(沿該頁左側之行向下移動)。當在含氧分子上用氫原子置換氟原子(該頁左下側)時，可見選擇性及聚合物沈積速率增加，但製程窗變窄。

實施例 9

【0072】 量測環狀 C₄F₈ (八氟環丁烷)、C₄F₆ (六氟-1,3-丁二烯) 及直鏈 C₄F₆H₂ (CAS 66711-86-2) 之沈積及蝕刻速率。

【0073】 Lam 蝕刻系統之電源或 RF 功率設定為 750 W 且偏功率設定為 1500 W。壓力設定為 30 毫托。板間距離設定為 1.35 cm。以 15 sccm 之流速引入氧。以 250 sccm 之流速引入氫氣。以 15 sccm 引入各蝕刻氣體。結果顯示於下表中：

表 3

分子 ⁴	SiO ₂ 蝕刻速率	a-C 之選擇性	SiN 之選擇性	聚合物沈積速率
cC ₄ F ₈	440	4	2	56
C ₄ F ₆	501	8	-	467
66711-86-2	390	12	2	250

【0074】 66711-86-2 (反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯) 在氧化矽與非晶碳之間的選擇性優於習知 cC₄F₈，其中氧化矽蝕刻速率類似。66711-86-2 之沈積速率亦高於 cC₄F₈。

實施例 10

【0075】 量測使用 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯於 SiO₂、SiN、p-Si (多晶矽) 及 a-C (非晶碳) 之蝕刻速率。

【0076】 Lam 蝕刻系統之電源或 RF 功率設定為 750 W 且偏功率設定為 1500 W。壓力設定為 30 毫托。板間距離設定為 1.35 cm。以 15 sccm 之流

⁴cC₄F₈ = 八氟環丁烷；C₄F₆ = 六氟丁二烯

速引入氧。以 250 sccm 之流速引入氫氣。以 15 sccm 之流速引入 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯以 550 nm/min 之速率蝕刻 SiO₂ 層。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯以 150 nm/min 之速率蝕刻 SiN 層。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯以 50 nm/min 之速率蝕刻 p-Si 層。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯以 75 nm/min 之速率蝕刻 a-c 層。1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯顯示在 SiO₂ 與 p-Si 及 a-c 之間的良好選擇性。

【0077】 雖然已顯示且描述本發明之具體實例，但熟習此項技術者可在不背離本發明之精神或教示之情況下對其進行修改。本文所述之具體實例僅具例示性且不具限制性。對組成物及方法之許多變化及修改為可能的且在本發明之範疇內。因此，保護範疇不限於本文所述之具體實例，但僅受隨後之申請專利範圍限制，該範疇應包括申請專利範圍之標的之所有等效物。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號： 106115006 (由102139056分割)

※ 申請日： 102/10/30

※IPC 分類： **G07C 17/263** (2006.01)

G07C 19/08 (2006.01)

G07C 21/18 (2006.01)

G07C 23/06 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)

H01L 21/3065 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於高縱橫比氧化物蝕刻之氟碳分子

FLUOROCARBON MOLECULES FOR HIGH ASPECT RATIO OXIDE
ETCH

【中文】

本發明揭示用於在基板上之含 Si 層中電漿蝕刻通道孔、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔、接觸孔等之蝕刻氣體及使用其之電漿蝕刻方法。該等蝕刻氣體為反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯；六氟環丁烷（反式-1,1,2,2,3,4）；五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；四氟環丁烷（1,1,2,2-）；或六氟環丁烷（順式-1,1,2,2,3,4）。該等蝕刻氣體可改善含 Si 層與遮罩材料之間的選擇性，減少對通道區域之破壞，提供筆直的垂直特徵且降低圖案高縱橫比結構之彎曲。

【英文】

Etching gases are disclosed for plasma etching channel holes, gate trenches, staircase contacts, capacitor holes, contact holes, etc., in Si-containing layers on a substrate and plasma etching methods of using the same. The etching gases are trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene; hexafluoroisobutene; hexafluorocyclobutane (trans-1,1,2,2,3,4); pentafluorocyclobutane (1,1,2,2,3-); tetrafluorocyclobutane (1,1,2,2-); or

hexafluorocyclobutane (cis-1,1,2,2,3,4). The etching gases may provide improved selectivity between the Si-containing layers and mask material, less damage to channel region, a straight vertical profile, and reduced bowing in pattern high aspect ratio structures.

圖式

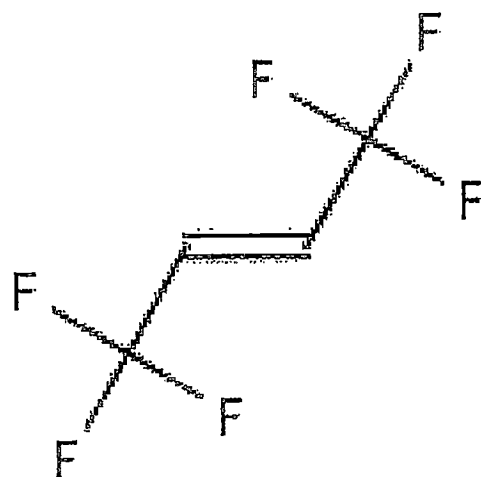


圖1

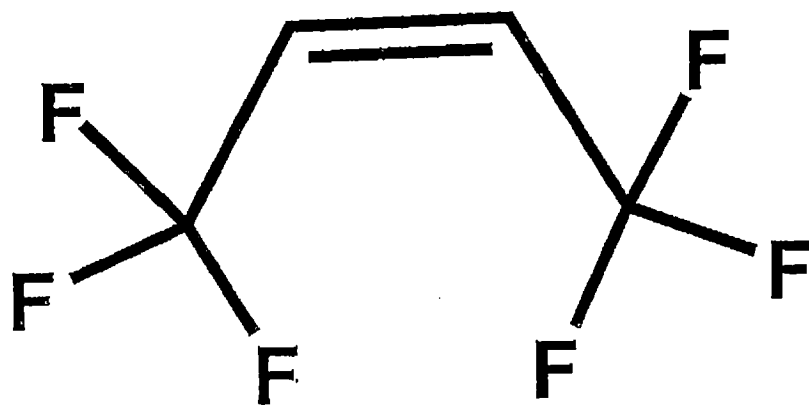


圖2

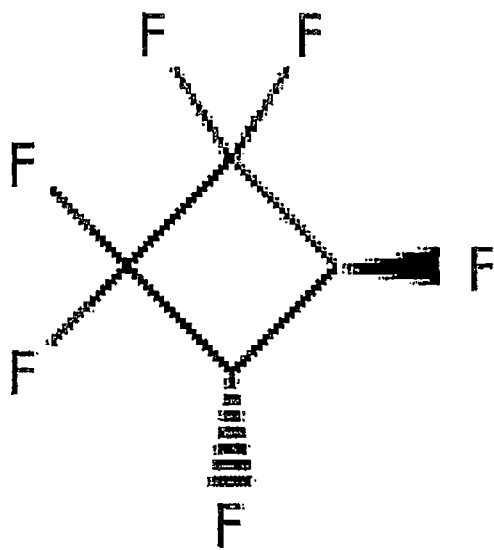


圖3

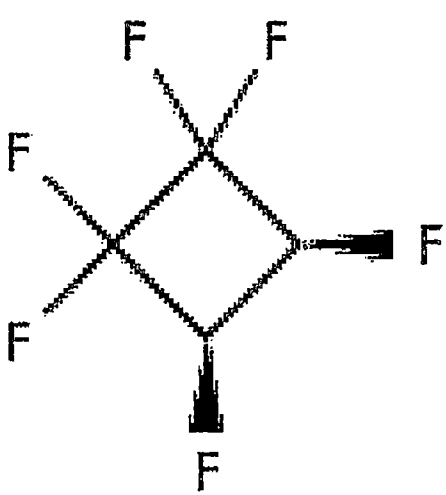


圖4

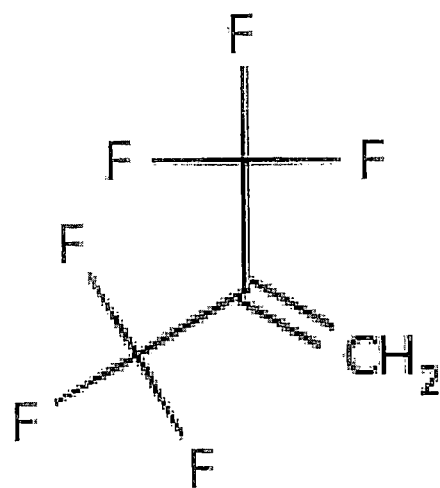


圖 5

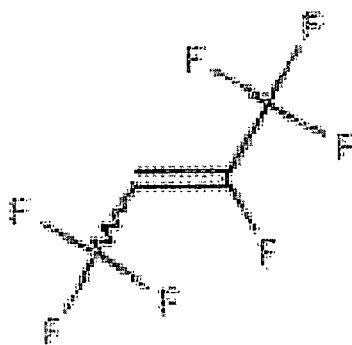


圖 6

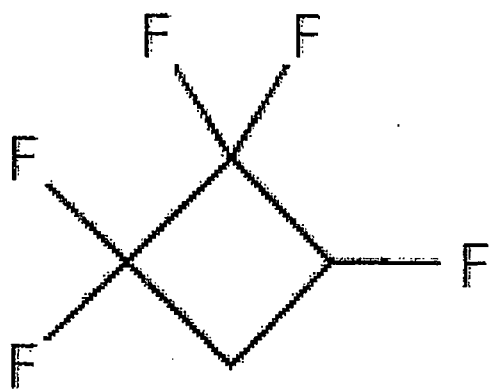


圖7

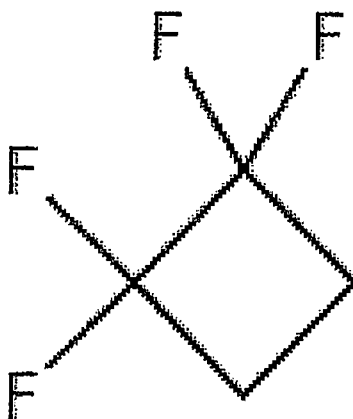


圖8

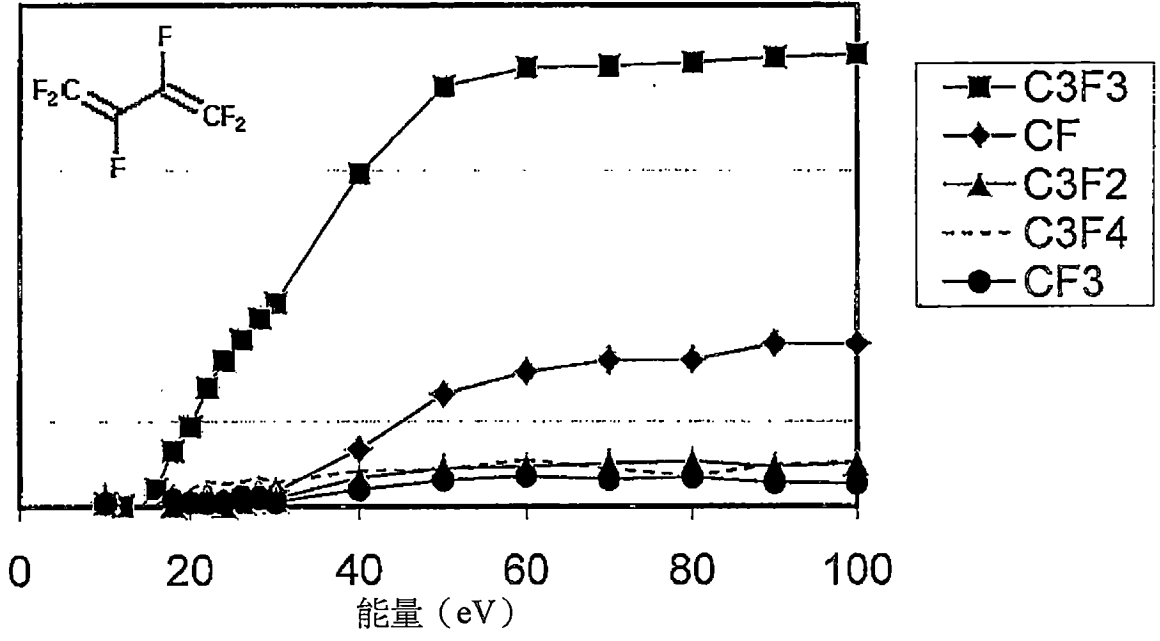


圖11

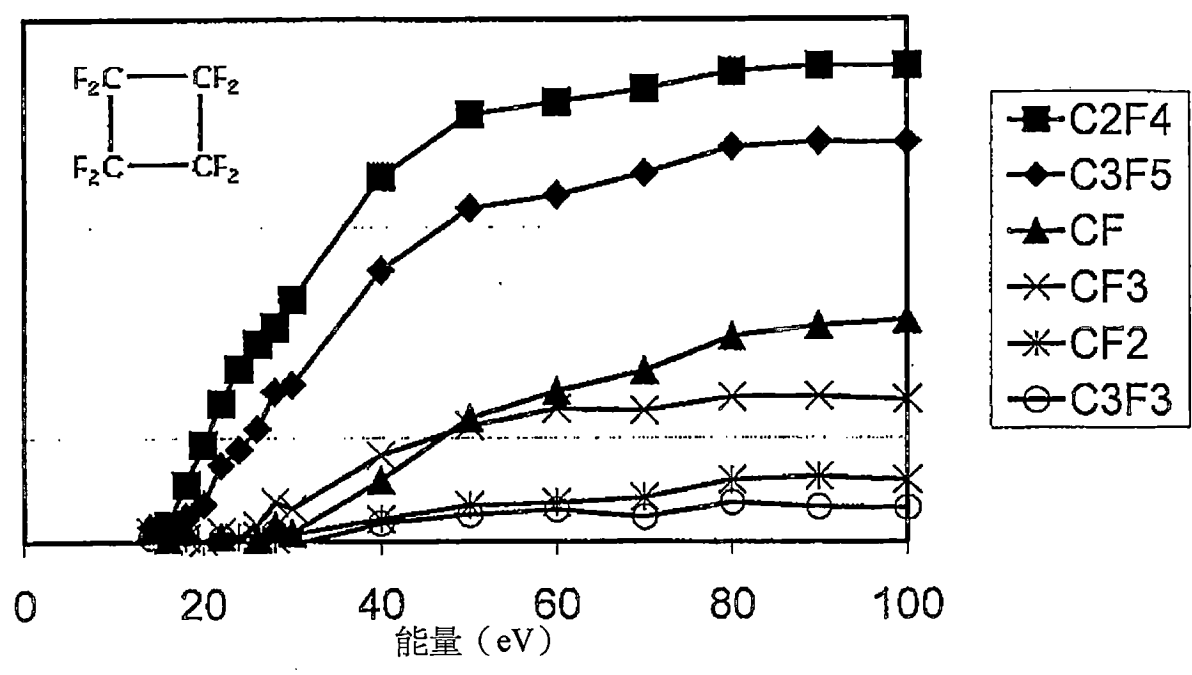


圖12

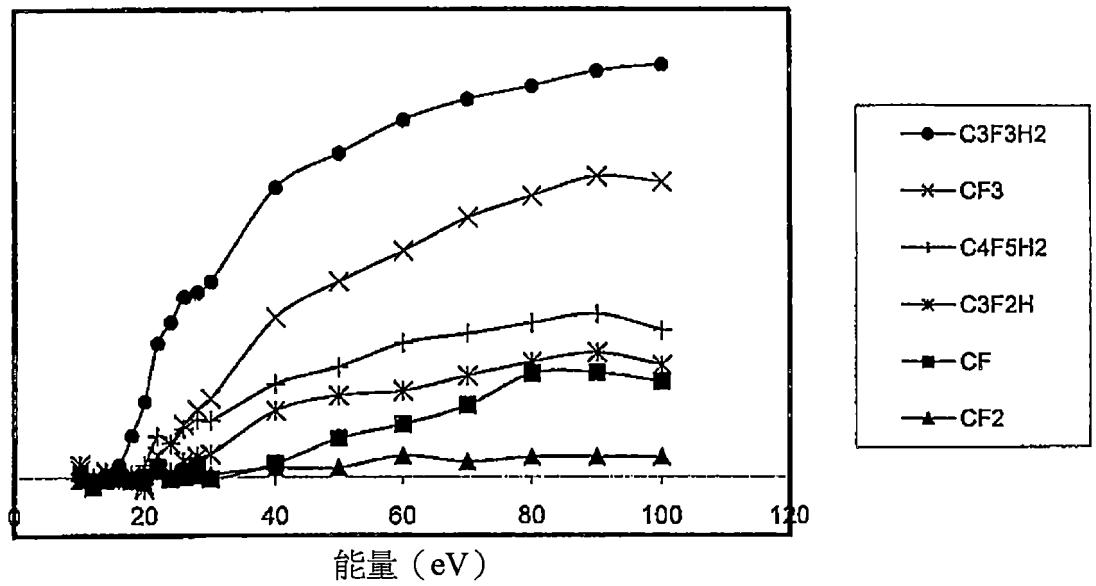


圖13

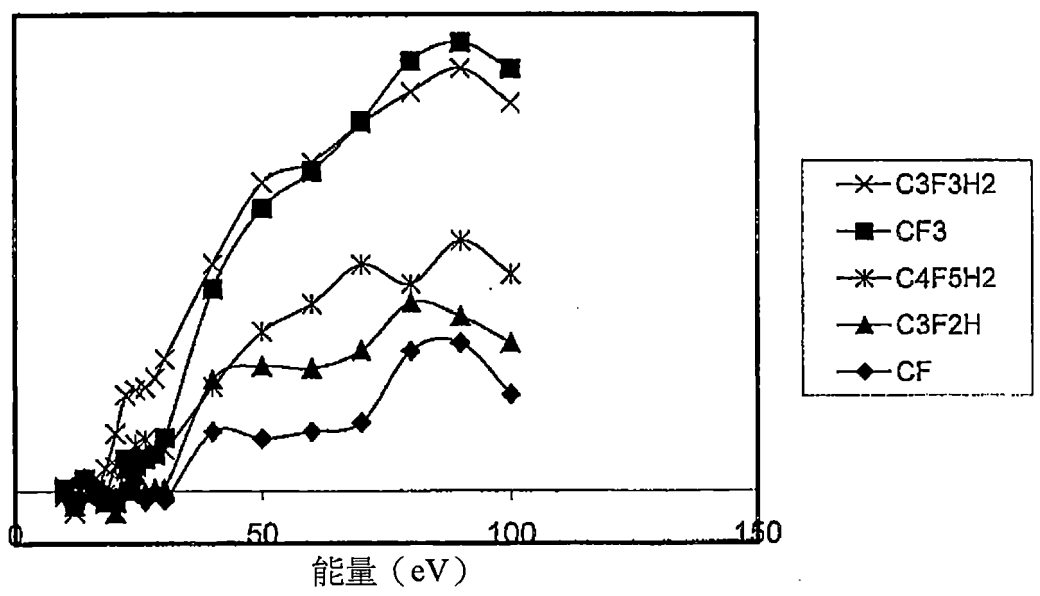


圖14

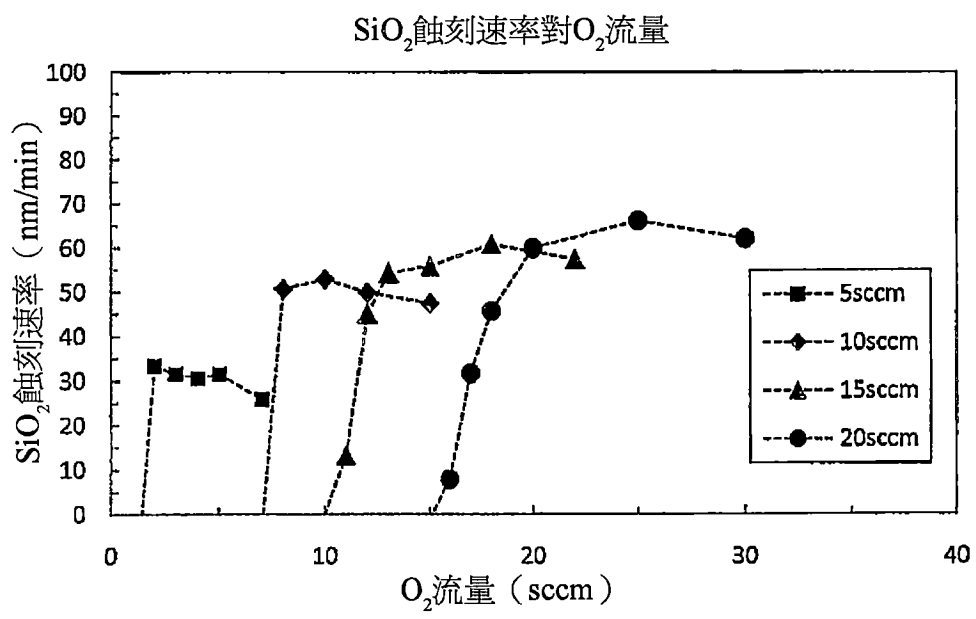


圖15

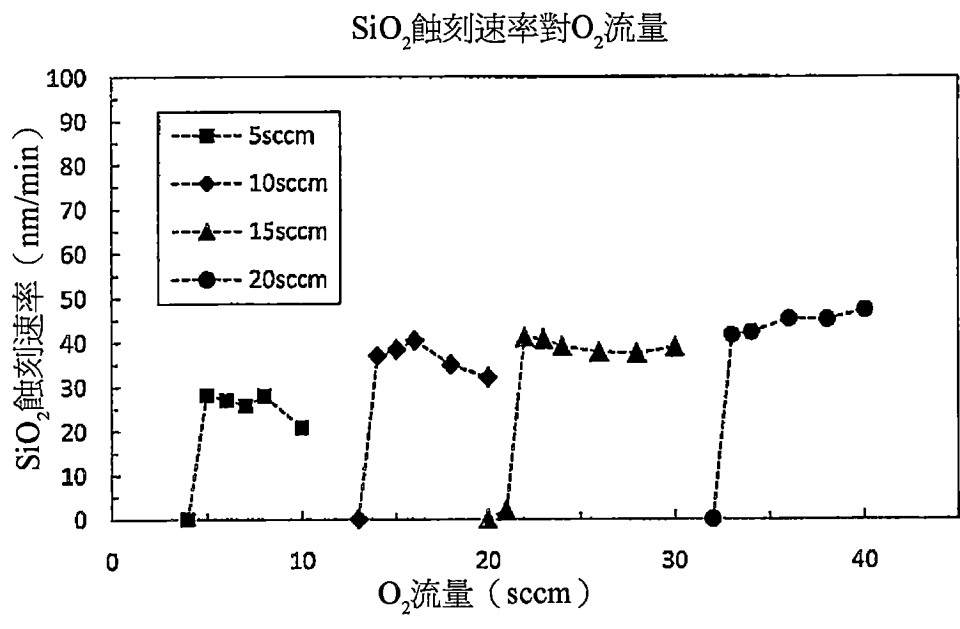


圖16

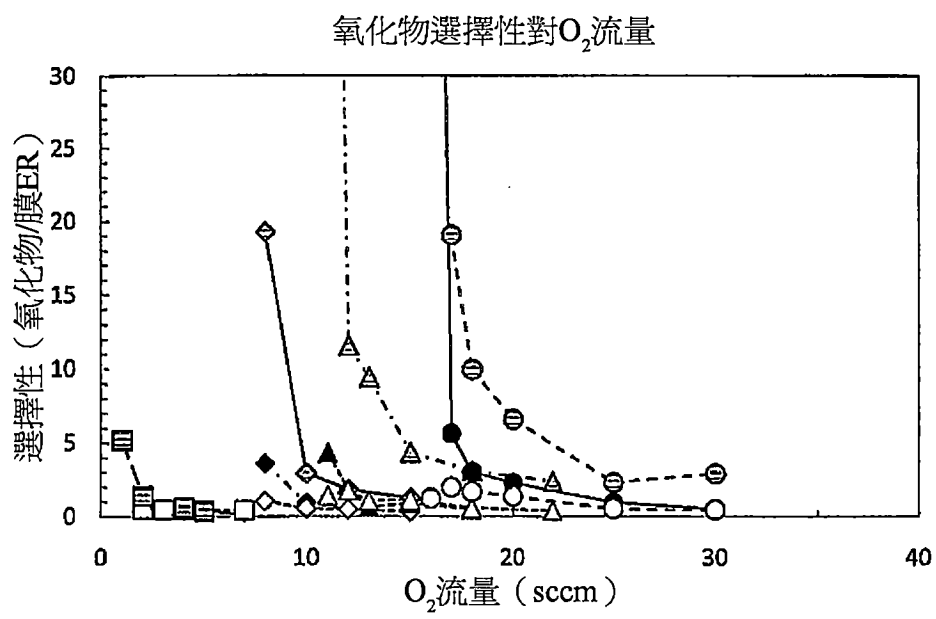


圖17

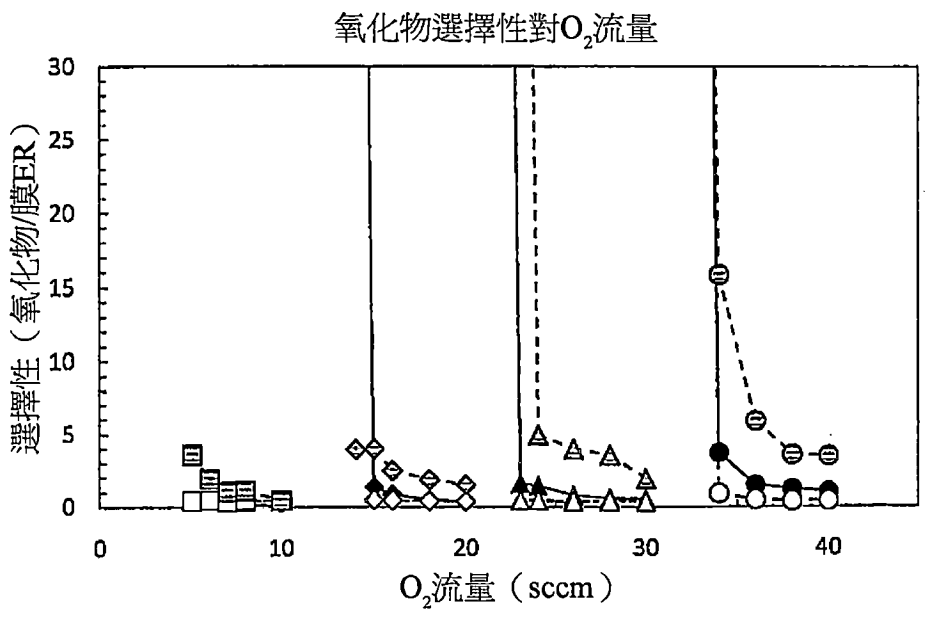


圖18

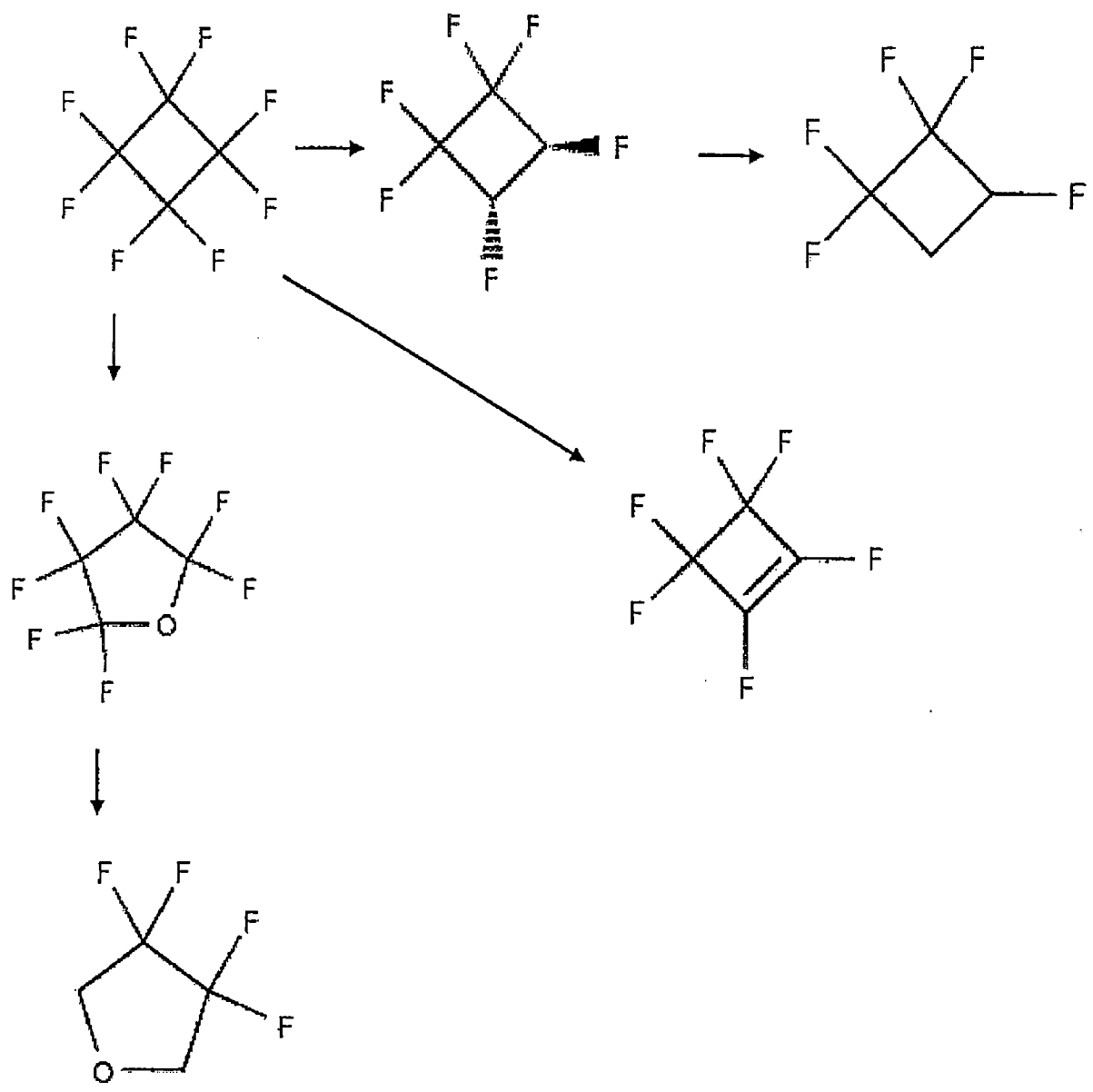


圖22

、
、
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種沈積聚合物層之方法，該方法包含電漿活化氟碳分子以形成該聚合物層，該氟碳分子選自由以下組成之群：反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯（CAS 編號 382-10-5）；五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；及四氟環丁烷（1,1,2,2-）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氟碳分子係反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯或順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，該方法進一步包含不添加氧氣。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物層在圖案蝕刻結構側壁上形成保護層。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該圖案蝕刻結構具有範圍介於 2.5:1 至 100:1 的縱橫比。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該圖案蝕刻結構具有範圍介於 10:1 至 100:1 的縱橫比。
7. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該聚合物層防止離子及自由基蝕刻該等側壁。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該聚合物層導致具有筆直且無彎曲之垂直特徵的圖案蝕刻結構。
9. 一種產生圖案蝕刻結構之方法，該方法包含電漿活化氟碳分子以在該圖案蝕刻結構之側壁上形成聚合物層，該氟碳分子選自由以下組成之群：反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯；六氟異丁烯（CAS 編號 382-10-5）；五氟環丁烷（1,1,2,2,3-）；及四氟環丁烷（1,1,2,2-）。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該氟碳分子係反式-1,1,1,4,4,4-六氟

-2-丁烯或順式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，該方法進一步包含不添加氧氣。
12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該圖案蝕刻結構具有範圍介於 2.5:1 至 100:1 的縱橫比。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該圖案蝕刻結構具有範圍介於 10:1 至 100:1 的縱橫比。
14. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該聚合物層防止離子及自由基蝕刻該等側壁。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該抗蝕刻性聚合物層導致具有筆直且無彎曲之垂直特徵的圖案蝕刻結構。