

公告本
-----

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

931208 ✓

※申請日期：

93.7.1 ✓

※IPC 分類：

H01L 21/311

### 一、發明名稱：(中文/英文)

次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物在碳氟化合物蝕刻電漿中作為氧化劑的應用

USE OF HYPOFLUORITES, FLUOROPEROXIDES, AND/OR FLUOROTRIOXIDES AS OXIDIZING AGENT IN FLUOROCARBON ETCH PLASMAS

### 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

### 三、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1) 齊賓 / JI, BING

2) 史帝芬·安德魯·摩堤卡 / MOTIKA, STEPHEN ANDREW

3) 羅伯特·喬治·斯維特 / SYVRET, ROBERT GEORGE

4) 彼得·R·貝多斯奇 / BADOWSKI, PETER R.

5) 伊真·約瑟·喀瓦奇 / KARWACKI, EUGENE JOSEPH, JR.

6) 小荷華·保羅·威瑟 / WITHERS, HOWARD PAUL, JR.

7) 羅納·馬丁·皮爾斯坦 / PEARLSTEIN, RONALD MARTIN

國籍：(中文/英文) 1)-2)、4)-7)美國/U. S. A. ; 3)加拿大/CANADA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2003/07/15；10/619,922

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 發明所屬之技術領域

本發明涉及一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物和一種從層狀基材上蝕刻介電材料的方法，特別是，本發明涉及的混合物包含碳氟化合物和氧化劑。

### 先前技術

介電材料主要是用於在例如電子設備或積體電路 (IC) 中形成電絕緣層。介電材料的選擇性各向異性蝕刻是在積體電路 (IC)、微電子機械系統 (MEMS)、光電子設備和微光電機械系統 (MOEMS) 的製造中被廣泛用來生產元件 (feature) 的工藝步驟。

晶片上的設備元件一般是通過繪有圖案的罩來確定的。這些繪有圖案的罩通常由有機光阻劑材料構成；但“硬”罩材料，例如氮化矽  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，或其他的可以比介電材料慢的速率蝕刻的材料，也可被用作罩材料。選擇性各向異性蝕刻是通過除去至少部分介電材料而同時基本上保留繪有圖案的罩來形成元件例如觸點和通孔。罩敞口下面的要被選擇性除去的介電材料包括：各種形式的矽，例如晶體矽、聚矽 (polysilicon)、無定形矽和磊晶矽 (epitaxial silicon)；含有矽的組合物，例如二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )；未摻雜的矽酸鹽玻璃 (USG)；摻雜的矽酸鹽玻璃，例如硼摻雜的矽酸鹽玻璃 (BSG)、磷摻雜的矽酸鹽玻璃 (PSG) 和硼磷矽酸鹽玻璃 (BPSG)；含有矽和氮的材料，例如氮化矽

( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、碳氮化矽 ( $\text{SiCN}$ ) 和氮氧化矽 ( $\text{SiON}$ )；和具有低介電常數的材料（例如具有 4.2 或更低的介電常數），例如氟摻雜的矽酸鹽玻璃 (FSG)、有機矽酸鹽玻璃 (OSG)、有機氟矽酸鹽玻璃 (OFSG)，聚合材料例如矽雜倍半環氧乙烷 (HSQ,  $\text{HSiO}_{1.5}$ ) 和甲基矽雜倍半環氧乙烷 (MSQ,  $\text{RSiO}_{1.5}$  其中 R 為甲基) 以及多孔的低介電常數的材料。

對於選擇性各向異性蝕刻的一些關鍵性的製造要求包括：底層介電材料的高蝕刻速率；繪有圖案罩的零或低損失，也就是介電材料相對於罩材料的高蝕刻選擇性；保持繪有圖案的罩的臨界尺寸；保持所期望的蝕刻分佈，也就是高各向異性；保持整個晶片的均勻性；特徵尺寸和密度上的最小偏差，也就是說無微負荷影響；相對於底層蝕刻終止層例如  $\text{SiC}$ 、 $\text{SiN}$  和矽等的高選擇性；和在蝕刻後的灰化 (ashing)、剝膜和/或沖洗中能夠容易地除去的側壁鈍化膜。前述的要求中，獲得介電材料相對於罩材料的高蝕刻選擇性並保持繪有圖案罩的臨界尺寸可能是最重要的，也是要達到的最具有挑戰性的性能要求。

由於 IC 幾何尺寸不斷縮小，更新的光阻劑要逐漸地適合用於在 200nm 以下也就是 193nm 波長的深紫外 (DUV) 光刻法。與老一代的光阻劑材料相比，DUV 光阻劑材料通常對電漿蝕刻的抗蝕能力較低。而且，DUV 光阻劑的厚度一般只有幾百納米，並且在一些情況下因為抗蝕材料對 DUV 光的吸收性，其厚度低於 200nm。由於介電擊穿所設的限制，介電層的厚度通常不會降低至 0.5-1  $\mu\text{m}$  之下。但

是，穿透介電層的觸點和通孔的最小特徵尺寸可能小於  $0.5 \mu\text{m}$ 。結果，在介電材料上蝕刻的通孔必須是高各向異性的和具有高的縱橫比 (HAR)，縱橫比被定義為通孔的深度與其最小寬度的比率。介電材料的高縱橫比 (HAR) 蝕刻可能要求通孔/溝槽的深度要超過 DUV 厚度幾微米或一個數量級。光刻法技術進一步向更低的波長，也就是  $157 \text{ nm}$  的發展和 EUV 光刻法的發展，就會導致在底層介電材料和光阻劑材料之間需要甚至更高的蝕刻選擇性。

碳氟化合物電漿通常用於含矽介電材料例如  $\text{SiO}_2$  的選擇性各向異性蝕刻。用於選擇性各向異性蝕刻的碳氟化合物包括： $\text{CF}_4$  (四氟甲烷)、 $\text{CHF}_3$  (三氟甲烷)、 $\text{C}_4\text{F}_8$  (八氟環丁烷)、 $\text{C}_5\text{F}_8$  (八氟環戊烯) 和  $\text{C}_4\text{F}_6$  (六氟-1,3-丁二烯)。這些碳氟化合物在電漿中離解形成活性的碳氟物質，例如  $\text{CF}$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_3$  等。這些碳氟物質可以提供活性氟源在例如能量離子轟擊的情況下蝕刻底層含矽介電材料。此外，這些碳氟物質可以形成保護光阻劑和蝕刻元件側壁的碳氟聚合物，這裏稱之為聚合反應。

用於選擇性各向異性蝕刻應用中的基材一般含有一層或多層的介電體層，其上覆有在介電材料中提供例如觸點或通孔等元件的繪有圖案的光致抗蝕塗層。基於諸如位置、基材化學性質、離子流等因素，碳氟聚合物可以引發顯然不同的電漿表面化學反應。例如，碳氟聚合物可以形成保護層以防止在光阻劑表面上的電漿內的氫離子和/或其他反應性物質的濺射損傷。相反，介電材料中存在的氧

和撞擊裸露的介電體表面的高能量離子可以促進揮發性物質的形成，這裏稱之為蝕刻反應。蝕刻反應形成的揮發性物質利用真空泵或其他方法可以容易地從反應器中除去。但是，蝕刻反應一般不會發生在通孔或溝槽的側壁表面，因為離子轟擊沒有在豎向表面發生撞擊。因此，碳氟聚合物可以在未暴露的介電材料例如元件側壁上提供保護層或鈍化層，而碳氟聚合物和裸露介電材料的蝕刻反應形成揮發性組分，從而除去介電材料。這樣，在介電體表面，用作蝕刻反應中的反應性氟源的聚合反應的最終產物或碳氟聚合物得以充分地去除，因此不會有碳氟聚合物堆積在裸露的介電體表面從而促進蝕刻過程。

為了保護裸露的光阻劑表面，期望有高度聚合的碳氟電漿以促進碳氟聚合物的形成。但是，在裸露的介電體表面，如果蝕刻反應不能與聚合反應相競爭，碳氟薄膜可能堆積從而蝕刻過程停止。為了優化蝕刻和聚合的競爭反應，通常將分子氧 ( $O_2$ ) 加入到碳氟化合物蝕刻電漿中。如果可以達到競爭反應的最佳平衡，介電材料的蝕刻速率可以提高。不幸的是， $O_2$  還可能與有機光阻劑材料發生化學反應，由此提高了光阻劑的蝕刻速率。這會導致不希望的基材中的介電材料相對於光阻劑材料的蝕刻選擇性的降低。

這些年來，用於選擇性各向異性介電體蝕刻的優選碳氟氣體已經從  $CF_4$  和  $CHF_3$  的混合物發展到  $C_4F_8$ ，最近發展到  $C_5F_8$ ，更近發展到  $C_4F_6$ 。迄今為止，分子氧 ( $O_2$ ) 仍被用作氧化劑來微調 (fine-tune) 碳氟電漿，以實現介電材

料的高蝕刻速率和介電材料相對於光阻劑材料的高蝕刻選擇性之間的平衡最優化。然而，對於最需要的深度微米特徵尺寸的選擇性各向異性 HAR 介電蝕刻來講，IC 工業正接近於 O<sub>2</sub>/碳氟化合物化學的極限。

現有技術對於傳統上採用的用於各種蝕刻和/或清洗應用的碳氟化合物提供了一些替代物質。例如，歐洲專利申請 EP0924282 描述了單獨使用次氟酸酯或它與惰性氣體、氫氣或含氫氣體（例如 HI、HBr、HCl、CH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>），和/或氧氣或含氧氣體（即 CO、NO、N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>2</sub>）的混合物替代碳氟化合物氣體。日本專利申請 JP2000/038581A 描述了單獨使用雙三氟甲基過氧化物或它和含有氫氣或含氫氣體的混合物作為蝕刻氣體。日本專利申請 JP2000/038675A 和 JP2002/184765A 描述了使用雙三氟甲基過氧化物、氟氧代三氟甲烷（FTM）或雙（氟氧）二氟甲烷（BDM）作為清洗氣體來去除來自 CVD 室的沉積物。儘管有這些替代物，本領域仍然需要新的可以提供介電材料的較高蝕刻速率同時使介電材料相對於光阻劑罩具有較高的蝕刻選擇性的蝕刻化學物質。

這裏所引用的所有參考文獻以參考方式被合併於本文。

#### 發明內容

即使沒有滿足本領域所有的需要，本發明也滿足了其中的一種，即通過提供一種混合物和一種包含用該混合物從層狀基材上除去至少部分介電材料的方法。特別是，一方

面本發明提供了一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，其含有：一種碳氟化合物和一種選自次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其組合的氧化劑。

另一方面，本發明提供了一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，其含有：一種碳氟化合物和一種次氟酸酯。

第三方面，本發明提供了一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，其含有：一種碳氟化合物和一種氟代過氧化物。

第四方面，本發明提供了一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，其含有：一種碳氟化合物和一種氟代三氧化物。

第五方面，本發明提供了一種從層狀基材上除去部分介電材料的方法，其包括：將該層狀基材放置在反應室內；提供一種氣體混合物，其中該氣體混合物含有一種碳氟化合物和一種選自次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其組合的氧化劑；給氣體混合物施加能量以形成活性物質；然後將該活性物質與該層狀基材接觸，其中該活性物質與部分介電材料反應從而除去該部分介電材料。

第六方面，本發明提供了一種從層狀基材上蝕刻至少部分介電材料的方法，其包括：將混合物的活性物質與該層狀基材接觸，混合物中含有碳氟化合物和選自次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其組合的氧化劑，其中該活性物質與該介電材料至少部分反應從而除去該至少部分

介電材料。

本發明的這些和其他方面通過下文的闡述會更加明白。

### 實施方式

本發明提供一種混合物和一種包含用該混合物從層狀基材上除去物質的方法，該方法使用含氟氧化劑例如次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物作為氧化劑以及一種或多種碳氟化合物共同作用來減少分子氧 ( $O_2$ ) 的量或替代分子氧 ( $O_2$ )。例如，本發明中的混合物及方法可以用於從層狀基材上選擇性各向異性蝕刻介電材料。在特定優選的實施方案中，混合物可以暴露于足以形成活性物質的一種或多種能源，隨後該活性物質與基材上的物質發生反應並將其除去。

本發明認為使用含氟氧化劑，例如次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物，可以替代即使不是全部也是部分的  $O_2$ ，從而防止罩或光阻劑物質的腐蝕。另外，含氟氧化劑可以通過在蝕刻反應中和後來的介電體表面提供額外的氟原子來提高介電體蝕刻速率。因此，在含有至少一種碳氟化合物的混合物中，使用次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物作為氧化劑來替代或明顯地減少  $O_2$  的用量，可以同時增強介電材料的蝕刻速率和介電材料相對於光阻劑材料的蝕刻選擇性。

如上所述，本發明的混合物含有下列試劑：至少一種碳氟化合物和一種含氟氧化劑例如次氟酸酯、氟代過氧化物

和/或氟代三氧化物。儘管這裏使用的反應試劑和混合物有時描述為“氣態的”，可以理解為試劑可以以氣體的形態、汽化的液體、昇華的固體直接輸送到反應器和/或隨同惰性氣體傳入反應器。

本發明的混合物含有一種或多種氣體碳氟化合物和一種或多種含氟氧化劑。這裏所用的術語“碳氟化合物”包括全氟化碳（含有 C 和 F 原子的化合物）、氫代碳氟化合物（含有 C、H 和 F 的化合物）、氧代氫代碳氟化合物（含有 C、H、O 和 F 的化合物）和氧代碳氟化合物（含有 C、O 和 F 的化合物）。在一個實施方案中，全氟化碳就是具有式  $C_hF_i$  的化合物，其中  $h$  為 1-10， $i$  為  $h-2h+2$ 。具有式  $C_hF_i$  的全氟化碳的實例包括但不限於： $CF_4$ （四氟甲烷）、 $C_4F_8$ （八氟環丁烷）、 $C_5F_8$ （八氟環戊烯）和  $C_4F_6$ （六氟-1,3-丁二烯）。在另一個實施方案中，碳氟化合物是具有式  $C_jH_kF_l$  的氫代碳氟化合物，其中  $j$  為 1-10， $k$  和  $l$  為正整數， $(k+l)$  是  $j-2j+2$ 。具有式  $C_jH_kF_l$  的氫代碳氟化合物的實例包括  $CHF_3$ （三氟甲烷）。在其他的實例中，碳氟化合物是氧代氫代碳氟化合物或氧代碳氟化合物。氧代碳氟化合物的實例包括全氟環戊烯氧化物、六氟環丁酮、六氟二氫咪喃、六氟丁二烯環氧化物、四氟環丁基二酮、全氟四氫咪喃（ $C_4F_8O$ ）、六氟丙烯氧化物（ $C_3F_6O$ ）、全氟甲基乙烯醚（ $C_3F_6O$ ）及其組合。氧代氫代碳氟化合物的實例包括七氟環丁醇。混合物中碳氟化合物氣體的量，按體積計算為 1-99%，優選 1-50%，更優選 2-20%。

本發明特定的實例中，優選使用分子中氟原子和碳原子比率即 F/C 比率較低的碳氟化合物。相信通過使用 F/C 比率較低的碳氟化合物，蝕刻電漿可以形成較高交聯度的碳氟聚合物。高度交聯的碳氟聚合物對蝕刻反應具有更高的抗蝕能力，從而為光阻劑層和側壁提供更好的保護。但是，其他 F/C 比率為 2 或更大的碳氟化合物也可以使用。

除一種或多種碳氟化合物之外，本發明混合物至少含有一種含氟氧化劑氣體，該氣體選自：次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其組合。這裏所述的次氟酸酯是指至少含有一個 -O-F 基團的分子。次氟酸酯優選是具有式  $C_xH_yF_z(OF)_nO_m$  的化合物，其中 x 為 0-8，y 為 0-17，z 為 0-17，n 為 1 或 2，m 為 0、1 或 2。次氟酸酯的實例包括氟氧基三氟甲烷 (FTM,  $CF_3-O-F$ )、次氟酸甲酯 ( $CH_3OF$ )、次氟酸 ( $HOF$ )、次氟酸三氟乙醯酯 ( $CF_3C(O)OF$ )、次氟酸乙酯 ( $CH_3C(O)OF$ ) 和二(氟氧基)二氟甲烷 (BDM,  $F-O-CF_2-O-F$ )。這裏所述的氟代過氧化物為至少含有一個 -O-O-基團並且分子中的部分或全部的氫原子被氟原子取代的分子。氟代過氧化物實例包括  $F-O-O-F$  (二氟代過氧化物)、 $CF_3-O-O-F$  (氟代三氟甲基過氧化物)、 $CF_3-O-O-CF_3$  (雙三氟甲基過氧化物)、 $CF_3-O-O-C_2F_5$  (五氟乙基-三氟甲基過氧化物)、 $C_2F_5-O-O-C_2F_5$  (雙五氟乙基過氧化物)、 $CF_2O_2$  (二氟代雙環氧乙烷)、 $CF_3OC(O)OOC(O)OCF_3$  (雙三氟甲基過氧化二碳酸酯)、 $CF_3-O-O-C(O)F$  (氟代甲醯基三氟甲基過氧化物) 和  $FC(O)-O-O-C(O)F$  (雙氟代甲醯基

過氧化物)。這裏所述的氟代三氧化物為至少含有一個 -O-O-O-基團並且分子中的部分氫全部的氫原子被氟原子取代的分子。氟代三氧化物的實例包括  $\text{CF}_3\text{-O-O-O-CF}_3$  (雙氟代甲基三氧化物)、 $\text{CF}_3\text{-O-O-O-F}$  (氟代三氟甲基三氧化物) 和  $\text{CF}_3\text{-O-O-O-C(O)F}$  (氟代甲醯基三氟甲基三氧化物)。混合物中含氟氧化劑氣體的量，按體積計算為 1-99%，優選 1-75%，更優選 1-50%。混合物中含氟氧化劑氣體與碳氟化合物氣體的體積比為 0.1:1-20:1，優選 0.1:1-10:1，更優選 0.1:1-5:1。

除了這裏所述的反應性試劑之外，也可以加入惰性稀釋氣體，例如氫、氮、氬、氖、氫、氫或其組合。惰性稀釋氣體可以，例如調整電漿的性質，使其更好地適應特殊的應用。另外，來自惰性氣體的離子，例如氫可以提供能量轟擊來促進選擇性各向異性蝕刻反應。混合物中惰性氣體的含量範圍按體積計算為 0-99%，優選 25-99%，更優選 50-99%。

在一些實施方案中，混合物還可以含有例如  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  等氧化劑。在這些實施方案中，混合物中氧化劑的含量範圍按體積計算為 0-99%，優選 0-75%，更優選 0-50%。

化學試劑可以通過各種各樣的方法輸送到反應室內，例如普通鋼瓶，安全傳輸系統，真空傳輸系統，基於固體或液體的並在使用點 (POU) 可以產生化學試劑和/或氣體混合物的發生器。在一個實施方案中，次氟酸酯、氟代過氧

化物和/或氟代三氧化物可以通過壓縮氣體鋼瓶加入到反應室內。在一個可選擇的實施例中，化學試劑，例如次氟酸酯 FTM 可以例如通過 1 或 2 摩爾當量的氟氣在催化劑作用下分別與  $\text{COF}_2$  或  $\text{CO}$  反應在使用點生成。次氟酸酯 BDM 可以通過 2 摩爾當量的氟氣在催化劑作用下與  $\text{CO}_2$  反應在使用點生成。上述反應中的  $\text{F}_2$  和  $\text{COF}_2$  可來自壓縮鋼瓶、安全傳輸系統或真空傳輸系統。另外， $\text{F}_2$  可以通過電離 2 摩爾當量的  $\text{HF}$  形成  $\text{H}_2$  和  $\text{F}_2$  從而在使用點產生。

本發明的方法用於從基板上蝕刻介電材料等物質。可以採用的合適的基材包括並不局限於：半導體材料例如砷化鎵 (“GaAs”)，氮化硼 (“BN”)，各種形式的矽例如晶體矽、聚矽、無定形矽和磊晶矽，含矽組合物例如二氧化矽 (“ $\text{SiO}_2$ ”)、碳化矽 (“SiC”)、碳氧化矽 (“SiOC”)、氮化矽 (“SiN”)、碳氮化矽 (“SiCN”)、有機矽酸鹽玻璃 (“OSG”)、有機氟矽酸鹽玻璃 (“OFSG”)、氟矽酸鹽玻璃 (“FSG”) 和其他適當的基材或其混合物。基材可以進一步含有各種各樣的層，例如抗反射塗層、光阻劑、有機聚合物、多孔有機和無機材料、金屬例如銅和鋁、或擴散阻擋層，例如 TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W、WN 或 W(C)N。

圖 2 為層狀矽晶片基材 10 的實例，其適於採用本發明所述的方法進行蝕刻。基材 10 具有介電層 20，例如沉積在基材 10 上的  $\text{SiO}_2$ 。單層 30，比如 DUV 光阻劑，被施加在介電層 20 上的背面抗反射塗層 (BARC) 上。罩或光阻

劑層 30 按照繪製圖案的方式進行描述。繪有圖案的光阻劑通常是通過以下步驟形成的，將基材暴露在輻射源下以提供圖像，使該基材顯影以在該基材上形成有圖案的光阻劑層。該繪有圖案的塗層隨後用作後續的基材繪製過程，例如蝕刻，摻雜和/或用金屬、其他半導體材料或介電材料塗覆時的罩。該選擇性各向異性蝕刻過程通常包括除去不受繪有圖案的光阻劑保護的部分基材表面，從而暴露出底層表面以進一步處理。

將本發明中的混合物暴露在一種或多種足以生成活性物質的能源以與介電材料至少部分反應並形成揮發性物質。暴露步驟中的能源包括但不限於： $\alpha$  粒子、 $\beta$  粒子、 $\gamma$  射線、 $\chi$  射線、高能電子、電子束能源、紫外線（波長為 10-400nm）、可見光（波長為 400-750nm）、紅外線（波長為 750-10<sup>5</sup>nm）、微波（頻率 >10<sup>9</sup>Hz）、無線電頻率波（頻率 >10<sup>6</sup>Hz）能；熱、RF、DC、電弧或電暈放電、音波、超音波或兆音波能及其組合。

在一個實施方案中，混合物暴露在足以生成具有活性物質的電漿的能源下。採用該電漿用於蝕刻過程的特定例子包括但不限於，活性離子蝕刻（RIE）、磁增強活性離子蝕刻（MERIE）、有或沒有獨立偏能源（separate bias power source）的電感耦合電漿（ICP）、變壓耦合電漿（TCP）、空心陽極型電漿、螺旋形諧振電漿、有或沒有獨立偏能源的電子迴旋共振（ECR）、有或沒有獨立偏能源的 RF 或微波激發的高密度電漿源等。在使用 RIE 法的實施方案中，

蝕刻過程的實施是採用電容耦合平行板反應室。在這些實施方案中，層狀基材（例如有圖案的晶片）可放置在反應室內 RF 供能的較低電極之上。通過機械夾圈或靜電卡盤將基材固定在電極之上。基材的背側可以用惰性氣體例如氦氣冷卻。RF 能源可以是，例如，在 13.56MHz 操作的 RF 發生器，當然也可以使用其他頻率。RF 能量密度可以在  $0.3-30\text{W}/\text{cm}^2$ ，優選  $1-16\text{W}/\text{cm}^2$  內變化。操作壓力可以是  $0.1-10000\text{mTorr}$ ，優選  $1-1000\text{mTorr}$ ，更優選  $1-100\text{mTorr}$ 。進入反應室的混合物的流量為  $10-50000$  標準立方釐米每分鐘（sccm），優選  $20-10000\text{sccm}$ ，更優選  $25-1000\text{sccm}$ 。

參照下列實施例將更詳細地闡述本發明，但顯然不能認為本發明是局限在這些實施例中的。

#### 實施例

下面的實施例是在兩個不同的蝕刻反應器中進行的：修飾的 Gaseous Electronics Conference Reference Reactor（“GEC”）電漿反應器和商業生產規模的 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器。試驗是在與圖 1 所示的裝置相似的平行板電容耦合 RF 電漿反應器 100 中進行的。對於每次試驗操作，基材 110 是被安置在反應器卡盤 120 的上面。操作氣體 130 從頂部的噴嘴 140 加入反應器 100。隨後通過 13.56MHz RF 能源 150 供能給卡盤以產生電漿（未顯示）。該卡盤帶有氦的背側冷卻系統 160。通過渦輪泵（未顯示）將揮發性物質（未顯示）經泵送環 170 從反應室 100

中除去。泵送環 170 產生了一個軸向對稱的通道以泵出其中所含的氣體和揮發性物質。

GEC 反應器是以電容耦合活性離子蝕刻器 (RIE) 的模式操作的。將 100mm 的晶片放置在 RF 供能的低電極上，該電極的有效 RF “熱” 表面積為約  $182\text{cm}^2$ 。化學試劑例如 FTM、Ar、 $\text{C}_4\text{F}_6$  和  $\text{O}_2$  通過噴嘴加入反應室。RF 生成器通過自動匹配網路輸出 13.56MHz 頻率的 RF 能。低電極元件裝備有靜電卡盤和氬的背側冷卻系統。通常的 GEC 反應器 100 上的氬的背側冷卻壓力隨動控制在大約 4Torr。和 GEC 反應器一樣，Applied Materials P-5000 Mark II 反應器也是以電容耦合 RIE 模式操作的，用磁約束增加電漿密度從而提高蝕刻速率和均勻性。這種反應器常被稱為磁增強活性離子蝕刻器 (MERIE)。Applied Materials Mark II 反應器採用夾圈機械卡盤和 8 Torr 的氬背側冷卻用於處理 200mm 的晶片。兩個反應器中都是在  $20^\circ\text{C}$  用水冷卻晶片卡盤。

一般的蝕刻方法可以包括例如  $\text{C}_4\text{F}_6$  (六氟-1,3-丁二烯) 等氟碳蝕刻氣和/或分子氧  $\text{O}_2$  (對實施例) 或例如 FTM 等含氟氧化劑氣體。為了促進選擇性各向異性蝕刻，惰性氣體，例如氬經常用作上述蝕刻劑的稀釋劑。在下面的實施例中，除非特別聲明，都是以 1000W 的 13.56 MHz 頻率，或大約  $3\text{W}/\text{cm}^2$  的功率密度給反應器供能。這導致約 -900V 的典型直流 (DC) 偏壓。反應室的壓力保持在 35mTorr。磁場設定在 50Gauss。

掃描電子顯微鏡 (SEM) 以 35000 倍的放大倍數對剖開

的具有圖案的晶體碎片的橫截面進行掃描。

實施例 1: 在 GEC 反應器上用 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 的混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片。

在 GEC 電漿反應器上在下列條件下進行一組試驗：室壓 35 mTorr，RF 能為在 13.56 MHz 300W，或 RF 的能量密度為 1.6W cm<sup>2</sup>。在 GEC 反應器中，RF 能和壓力導致了約 -900V 的 DC 自偏壓。試驗中在不同的 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 比率條件下採用 10 摩爾%的 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 作為蝕刻碳氟化合物氣體。在所有的工藝中，總輸入氣流的流量固定為 110 標準立方釐米每分鐘 (sccm)，並用氫做為稀釋劑來平衡輸入的氣體混合物。實驗中，對覆有 1 微米厚的熱塑生長的 SiO<sub>2</sub> 膜或約 400nm 厚的 193nm 光阻劑膜的矽晶片進行蝕刻。用反射儀測量電漿暴露之前和之後膜的厚度來決定蝕刻的速率。表 1 列舉了不同 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 比率的作用效果。

表 1 顯示出的趨勢是，當 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 比率增加時，SiO<sub>2</sub> 和光阻劑的蝕刻速率都增加，因此 SiO<sub>2</sub>/光阻劑的蝕刻選擇性降低。這個趨勢同在氟碳電漿蝕刻中增加氧化劑/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 比率時的總趨勢一致。

表 1. 在 GEC 反應器上 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 蝕刻沒有繪上圖案的晶片的結果

FTM/C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾比	SiO <sub>2</sub> 蝕刻速率 (nm/min)	光阻劑蝕刻速率 (nm/min)	SiO <sub>2</sub> /光阻劑 蝕刻選擇性
2.00	101.2	22.3	4.50
2.25	118.2	28.2	4.20
2.50	129.8	32.4	4.00
2.80	136.3	41.5	3.30
3.10	143.9	48.2	3.00

對比實施例 2：用 O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片

用常規的 O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 化學組成在 GEC 反應器上進行一系列的試驗作為相應性能的對照。除了用 O<sub>2</sub> 而不是用 FTM 作氧化劑之外，其他處理條件同試驗 1 相同。表 2 列舉了不同 O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 比率的作用效果。

本實施例與實施例 1 對比，在其他的 RF 能、壓力、總流量和 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 濃度相同的條件下，顯然 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 化學組成提供了較高的 SiO<sub>2</sub> 蝕刻速率和較高的 SiO<sub>2</sub>/光阻劑蝕刻選擇性。例如在相似的約 20nm/min 的光阻劑蝕刻速率下，FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 化學組成顯示 SiO<sub>2</sub> 蝕刻速率提高約 50%，SiO<sub>2</sub>/光阻劑蝕刻選擇性提高約 40%。

表 2. 在 GEC 反應器上 O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 蝕刻沒有繪上圖案的晶片的結果

O <sub>2</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾比	SiO <sub>2</sub> 蝕刻速率 (nm/min)	光阻劑蝕刻速率 (nm/min)	SiO <sub>2</sub> /光阻劑 蝕刻選擇性
1.25	66.0	20.3	3.2
1.50	93.6	31.2	3.0
1.75	99.5	41.2	2.4

對比實施例 3：用不含  $C_4F_6$  的 FTM/Ar 混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片

為了描述試驗 1 中每種氣體組分的作用，並揭示 FTM/ $C_4F_6$  混合物的協同作用，在 GEC 反應器上只用被氫稀釋的 FTM 進行了一系列的試驗。除了不把  $C_4F_6$  加入到反應器中，採用和試驗 1 同樣的 FTM 流。其他所有工藝條件與實施例 1 相同，結果見表 3。

很顯然，沒有  $C_4F_6$ ，稀釋的 FTM 對光阻劑的蝕刻速率高於對  $SiO_2$  的蝕刻速率，導致  $SiO_2$ /光阻劑的蝕刻選擇性只有約 0.5。事實上，不含  $C_4F_6$  的 FTM 的蝕刻速率幾乎是有  $C_4F_6$  的 FTM 的蝕刻速率的 10 倍。光阻劑的如此高的蝕刻速率會導致在完成底層介電層蝕刻之前掩膜抗蝕劑層就完全損失了，因此引起各向異性原件的臨界尺寸喪失。與試驗 1 相比，這說明，沒有例如  $C_4F_6$  等碳氟化合物，僅僅 FTM 本身或用惰性氣體稀釋過的 FTM 不能產生可接受的選擇性各向異性蝕刻性能。

表 3. 在 GEC 反應器上 FTM/Ar 蝕刻沒有繪上圖案的晶片的結果

FTM 流量 (sccm)	Ar 流量 (sccm)	$SiO_2$ 蝕刻速 率 (nm/min)	光阻劑的蝕刻速率 (nm/min)	$SiO_2$ /光阻劑 蝕刻選擇性
22.00	178	128	263	0.49
24.75	175.25	135	292	0.46
27.50	172.50	144	286	0.50
30.80	169.20	145	305	0.48

實施例 4：在 GEC 反應器上用 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 的混合物蝕刻繪上圖案的晶片

正如如圖 2 描述的，在 GEC 反應器上對繪上圖案的晶片進行一組試驗。通過電漿增強化學蒸氣沉積法

(PECVD)，將約 2 微米厚的 SiO<sub>2</sub> 膜層沉積在沒有繪上圖案的矽晶片上。隨後晶片塗上一層深紫外 (DUV) 光阻劑並用一組 0.30-0.50 微米的通孔繪成圖案。通過掃描電子顯微 (SEM) 鏡確定電漿蝕刻前光阻劑層的厚度。

除了 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 的比率之外，C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 摩爾 % 也可以不同。其他所有的處理條件同實施例 1 相同。電漿蝕刻後，晶片從反應器中取出，分裂成小碎片並用 SEM 進行分析。從 SEM 圖像中通孔的深度來決定 SiO<sub>2</sub> 蝕刻速率並且從 SEM 圖像中光阻劑層的厚度變化來確定光阻劑蝕刻速率。表 4 列舉了 0.35 微米通孔的測量結果。

參見表 4，很明顯，繪上圖案的晶片蝕刻顯示了與沒有繪上圖案的晶片蝕刻同樣令人滿意的結果。這表明 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 化學組成對介電材料的選擇性各向異性蝕刻的可行性。圖 3 和 4 分別表示表 4 中的操作 #3 的 0.35 和 0.50 微米通孔的 SEM 圖像。

由圖 3 和 4 可知，FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 化學組成不僅保持光阻劑的堆積密度，還保持了單圖案的臨界尺寸。另外，從小元件比如 0.35 微米的通孔到較大元件比如 0.50 微米的通孔，以及沒有繪上圖案的晶片的空隙的良好性能來看，在 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 電漿蝕刻中沒有尺寸依賴性或微負荷影響。對整

個晶片的均勻性的檢測也表明了良好的結果，至少與由常規的  $O_2/C_4F_6$  化學組成蝕刻晶片所得的結果相同。

表 4. 在 GEC 反應器上 FTM/ $C_4F_6$ /Ar 蝕刻繪製圖案的晶片的結果

操作#	$C_4F_6$ 摩爾%	FTM/ $C_4F_6$ 摩爾比	$SiO_2$ 蝕刻速 率 (nm/min)	光阻劑的蝕刻 速率(nm/min)	$SiO_2$ /光阻劑 蝕刻選擇性
1	10	2.25	104	30	3.47
2	10	2.25	96	22	4.36
3	10	2.50	94	22	4.27
4	10	3.00	128	38	3.37
5	7.7	2.25	110	32	3.44

實施例 5：在 GEC 反應器上用  $O_2/C_4F_6$ /Ar 混合物蝕刻繪有圖案的晶片

為了做對比，用  $O_2/C_4F_6$ /Ar 化學組成蝕刻繪有圖案的晶片。表 5 列舉了處理方法和結果。該方法是在 GEC 反應器上優化了的  $O_2/C_4F_6$  方法。除了用  $O_2$  替代 FTM 做氧化劑外，所有其他處理參數與實施例 4 相同。

與沒有繪上圖案的晶片的蝕刻結果一致， $O_2/C_4F_6$  的繪有圖案晶片的蝕刻也顯示了比 FTM/ $C_4F_6$  化學組成低的  $SiO_2$  蝕刻速率和  $SiO_2$ /光阻劑蝕刻選擇性。圖 5 和 6 分別表示表 5 中由  $O_2/C_4F_6$  蝕刻得到的 0.35 和 0.50 微米通孔的 SEM 圖像。

圖 5 和 6 顯示了較淺的  $SiO_2$  通孔深度。這再一次確認了常規  $O_2/C_4F_6$  化學組成產生較低的  $SiO_2$  蝕刻速率和較低的  $SiO_2$ /光阻劑蝕刻選擇性。另外，圖 5 和 6 顯示了罩圖案

臨界尺寸的輕微損失。

表 5. 在 GEC 反應器上用 O<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 蝕刻繪有圖案的晶片

C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾%	FTM/C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾比	SiO <sub>2</sub> 蝕刻速 率 (nm/min)	光阻劑的蝕刻速率 (nm/min)	SiO <sub>2</sub> /光阻劑 蝕刻選擇性
10	1.50	88	26	3.38

實施例 6：在 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上用 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片

下列試驗用 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 混合物在 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上進行蝕刻。用覆有 SiO<sub>2</sub> 或 193nm 光阻劑材料的 200mm 的晶片來做評測。用四乙基原矽酸鹽 (TEOS) 的電漿增強化學蒸氣沉積法沉積成約 1 微米厚的 SiO<sub>2</sub> 膜。通過旋壓 (spin-on) 沉積約 400nm 厚的 193nm 的光阻劑。在室壓為 35mTorr，磁場 50Gauss 和在 13.56MHz (或約 3W/cm<sup>2</sup> 的 RF 功率密度) 1000W 的 RF 能的條件下進行蝕刻試驗其導致約 -900V 的 DC 自偏壓。表 6 提供了處理方法和結果。

用 FTM 做氧化劑以及結合使用 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 進行選擇性各向異性蝕刻的優越性在商用 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上得到充分體現。

表 6. 在 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上用 FTM/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片

C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾%	FTM/C <sub>4</sub> F <sub>6</sub> 摩爾比	總流量 (sccm)	SiO <sub>2</sub> 蝕刻速 率 (nm/min)	光阻劑的蝕刻 速率 (nm/min)	SiO <sub>2</sub> /光阻劑 蝕刻選擇性
10	1.25	175	328	55	6.01
13	1.25	175	326	50	6.51
13	1.25	150	336	55	6.11

對比實施例 7：在 Applied Materials Mark II 反應器上用 FTM/ Ar 混合物蝕刻沒有繪上圖案的晶片

與在 GEC 反應器上進行的對比實施例 3 相似，用不含 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 的 FTM 在商用 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上進行對比試驗。處理方法和結果列在表 7 中。

FTM 和 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 的相乘效應再一次得到了確認。沒有 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 的 FTM/ Ar 混合物的 SiO<sub>2</sub> 蝕刻速率降低近 50%，而光阻劑的蝕刻速率增加 5 倍，導致 SiO<sub>2</sub>/光阻劑蝕刻選擇性降低 10 倍。因此沒有 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>，FTM 不能用作介電材料選擇性各向異性蝕刻的可用的氣體。

相信單獨的次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物不能形成用來保護光阻劑或單材料的碳氟聚合物膜層。而且，如對比實施例 3 和 7 所示，單獨的次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物導致光阻劑和介電材料的非選擇性蝕刻。因此，與碳氟化合物相互作用的次氟酸酯、氟代過氧化物和/或氟代三氧化物的相乘效應被認為可以產生在保持介電材料的相對於光阻劑材料較高的選擇性的同時，介電材料具有較高的蝕刻速率這一優點。

表 7. 在 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上用 FTM /Ar 混合物蝕刻沒有繪製圖案的晶片

FTM 流量 (sccm)	Ar 流量 (sccm)	SiO <sub>2</sub> 蝕刻速率 (nm/min)	光阻劑的蝕刻速率 (nm/min)	SiO <sub>2</sub> /光阻劑蝕刻選擇性
26	124	163	268	0.61

實施例 8：在 Applied Materials P-5000 Mark II 反應器上用 FTM /C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>/Ar 混合物蝕刻繪有圖案的晶片

依照實施例 6 的方法用下列工藝配方進行如下試驗：25 sccm FTM，20 sccm C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>，155 sccm Ar，35mTorr 室壓，50 Gauss 磁場，1000W RF 能和 8Torr 氮的背部冷卻壓力。圖 7 為蝕刻過的晶片的橫截面的 SEM 圖像。如圖 7 所示，蝕刻分佈優於圖 3-6 中的蝕刻分佈。這可能歸功於所用的反應器。

對於本領域技術人員而言，很明顯，通過本發明詳細的描述並參考其中的特定的實施例，可以做出各種各樣變化和調整，但這些變化和調整都在本發明的原則和範圍內。

#### 圖式簡單說明

圖 1 為本發明方法的一個具體實施方案中所用的裝置的圖示。

圖 2 為層狀基材的一個實例。

圖 3 為用本發明方法的一個具體實施方案蝕刻的 0.35  $\mu$  m 通孔的掃描電子顯微鏡 (SEM) 圖像。

圖 4 為用本發明方法的一個具體實施方案蝕刻的  $0.5 \mu\text{m}$  通孔的掃描電子顯微鏡 (SEM) 圖像。

圖 5 為用對比方法蝕刻的  $0.35 \mu\text{m}$  通孔的 SEM 圖像。

圖 6 為用對比方法蝕刻的  $0.5 \mu\text{m}$  通孔的 SEM 圖像。

圖 7 為用本發明方法的一個具體實施方案蝕刻的  $0.3 \mu\text{m}$  通孔的 SEM 圖像。

## 主要元件之符號說明

100..反應器； 10、110..基材； 120..反應器卡盤；  
130..操作氣體； 140..噴嘴； 150..能源； 160..冷卻系統；  
170..泵送環； 20..介電層； 30..罩層

### 五、中文發明摘要：

本發明公開了一種混合物和用該混合物從層狀基材上蝕刻介電材料的方法。特別地，在一個實施方案中提供了一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，該混合物含有一種碳氟化合物氣體和一種選自次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其組合的含氟氧化劑氣體；以及任選含有一種惰性稀釋氣體。本發明中的混合物可以在足以形成活性物質的條件下與含有介電材料的層狀基材接觸，所述活性物質與該介電材料至少部分反應並除去該部分介電材料。

### 六、英文發明摘要：

A mixture and a method comprising same for etching a dielectric material from a layered substrate are disclosed herein. Specifically, in one embodiment, there is provided a mixture for etching a dielectric material in a layered substrate comprising: a fluorocarbon gas, a fluorine-containing oxidizer gas selected from the group consisting of a hypofluorite, a fluoroperoxide, a fluorotrioxide, and combinations thereof; and optionally an inert diluent gas. The mixture of the present invention may be contacted with a layered substrate comprising a dielectric material under conditions sufficient to form active species that at least partially react with and remove at least a portion of the dielectric material.

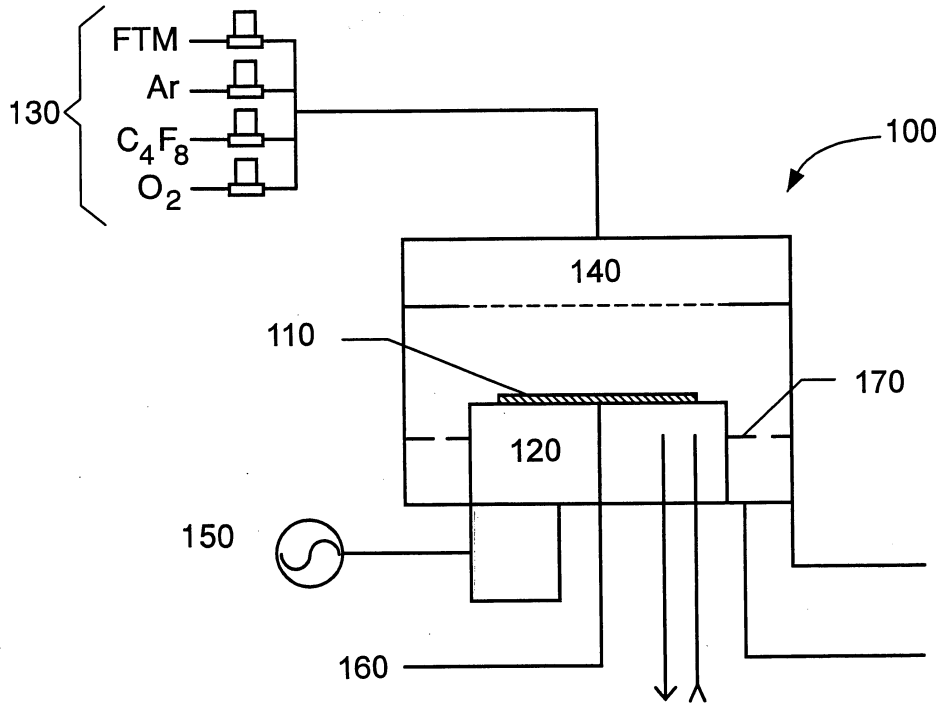


圖 1

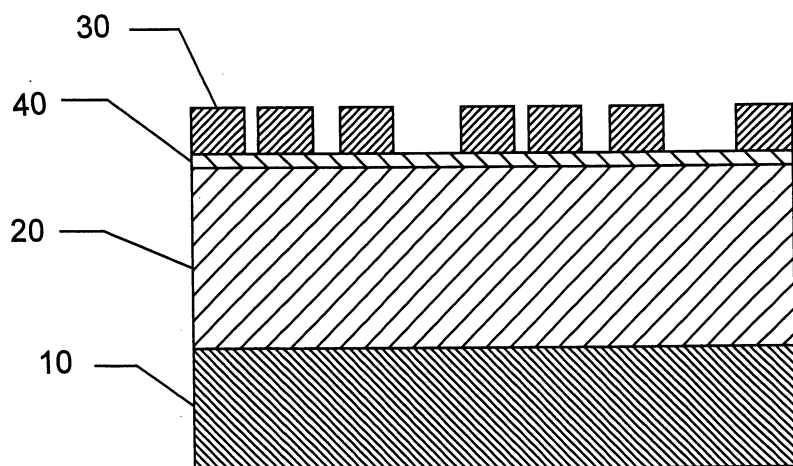


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於蝕刻層狀基材中的介電材料的混合物，該混合物含有：

一種碳氟化合物包含一具有式  $C_hF_i$  的化合物，其中  $h$  為 1-10，及  $i$  為  $h$  至  $2h+2$ ；和

一種選自次氟酸酯、氟代過氧化物、氟代三氧化物及其混合所組成之族群的含氟氧化劑，其中該混合物具有該含氟氧化劑與該碳氟化合物的體積比為 0.1:1 至 20:1，其中該氟代過氧化物選自二氟代過氧化物、氟代三氟甲基過氧化物、雙三氟甲基過氧化物、五氟乙基-三氟甲基過氧化物、雙五氟乙基過氧化物、二氟代雙環氧乙烷、雙三氟甲基過氧化二碳酸酯、氟代甲醯基三氟甲基過氧化物、雙氟代甲醯基過氧化物及其混合所組成之族群。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其還含有一種惰性稀釋氣體。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的混合物，其中該惰性稀釋氣體選自氫、氖、氬、氦、氮、氬及其混合所組成之族群的至少一種。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述的混合物，其中該混合物含有 0.1-99 體積%的惰性稀釋氣體。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其中該碳氟化合物選自全氟化碳、氫代碳氟化合物及其混合所組成之族群的至少一種。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的混合物，其中該碳氟

化合物是至少一種選自四氟甲烷、三氟甲烷、八氟環丁烷、八氟環戊烯、六氟-1,3-丁二烯及其混合所組成之族群的全氟化碳。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的混合物，其中該全氟化碳為六氟-1,3-丁二烯。

8. 如申請專利範圍第 5 項所述的混合物，其中該碳氟化合物是至少一種氫代碳氟化合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其中該含氟氧化劑為具有式  $C_xH_yF_z(OF)_nO_m$  的次氟酸酯，其中  $x$  為 0-8， $y$  為 0-17， $z$  為 0-17， $n$  為 1 或 2， $m$  為 0、1 或 2。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其中該含氟氧化劑為選自雙三氟甲基三氧化物、氟代三氟甲基三氧化物、氟代甲醯基三氟甲基三氧化物及其混合所組成之族群的氟代三氧化物。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其中該介電材料是選自矽、含矽組合物、二氧化矽 ( $SiO_2$ )、未摻雜的矽酸鹽玻璃 (USG)、摻雜的矽酸鹽玻璃、含有矽和氮的材料、有機矽酸鹽玻璃 (OSG)、有機氟矽酸鹽玻璃 (OFSG)、低介電常數的材料、聚合材料、多孔的低介電常數的材料及其混合所組成之族群的至少一種。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其含有該碳氟化合物和該次氟酸酯。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述的混合物，其含有該碳氟化合物和該氟代過氧化物。

14. 如申請專利範圍第1項所述的混合物，其含有該碳氟化合物和該氟代三氧化物。

15. 一種用於從層狀基材上除去部分介電材料的方法，該方法包括：

將該層狀基材放置在反應室內；

提供如申請專利範圍第1項所述的混合物；

為該氣體混合物施加能量以形成活性物質；和

使該活性物質與該層狀基材接觸，其中該活性物質與該介電材料至少部分反應從而除去該部分介電材料。

16. 如申請專利範圍第15項所述的方法，其中該氣體混合物的壓力為0.1-10000mTorr。

17. 如申請專利範圍第15項所述的方法，其中該氣體混合物的流量為10-50000標準立方釐米每分鐘（sccm）。

18. 如申請專利範圍第15項所述的方法，其中該氣體混合物是通過下述方法中的至少一種提供的：普通鋼瓶、安全傳輸系統、真空傳輸系統、基於固體的發生器、基於液體的發生器、使用點發生器及其混合所組成之族群。

19. 如申請專利範圍第15項所述的方法，其中施加步驟中的能源是選自 $\alpha$ 粒子、 $\beta$ 粒子、 $\gamma$ 射線、x射線、高能電子、電子束源、紫外線、可見光、紅外光、微波、無線電頻率波、熱能、RF放電、DC放電、電弧放電、電暈放電、音波能、超音波能、兆音波能及其混合所組成之族群的至少一種。

20. 一種用於從層狀基材上蝕刻至少部分介電材料的

方法，其包括：將該層狀基材與含有如申請專利範圍第 1 項所述的混合物的活性物質相接觸，其中，該混合物的活性物質與該介電材料至少部分反應從而除去該至少部分介電材料。