



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202407760 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112120323 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 31 日
(51)Int. Cl. : H01L21/02 (2006.01) H01L21/3065(2006.01)
H01L21/311 (2006.01) H01L21/3213(2006.01)
(30)優先權：2022/05/31 日本 2022-089057
(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：松井一真 MATSUI, KAZUMA (JP)；岡優希 OKA, YUKI (JP)；谷脇萌 TANIWAKI,
MOE (JP)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 45 頁

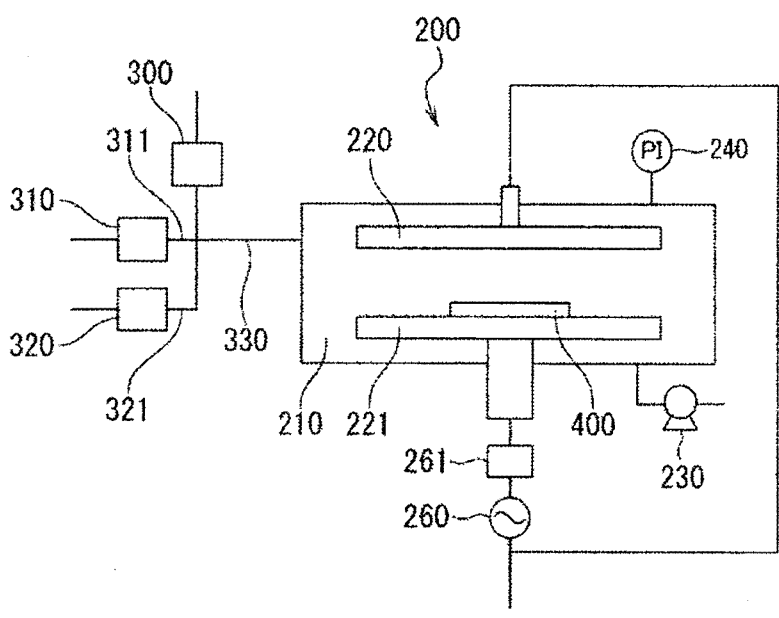
(54)名稱

蝕刻方法

(57)摘要

本發明提供一種相對於非蝕刻對象物能夠選擇性地對蝕刻對象物進行蝕刻的蝕刻方法。蝕刻方法具備：使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有蝕刻對象物(矽材料)與非蝕刻對象物(碳材料)之被蝕刻構件(400)接觸，並且，相對於非蝕刻對象物選擇性地對蝕刻對象物進行蝕刻的蝕刻步驟。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，化學式中之 x 為 2 以上 6 以下， y 為 4 以上 12 以下。蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少 1 種金屬，含有金屬的情況下，所含有之全部種類的金屬的濃度總和為 300 質量 ppb 以下。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 200:蝕刻裝置
- 210:腔室
- 220:上部電極
- 230:真空泵
- 240:壓力計
- 221:下部電極
- 260:高頻電源
- 261:整合器
- 300:氟二硫雜環丁烷氣體供給部
- 310:惰性氣體供給部
- 311:惰性氣體供給用配管
- 320:第二蝕刻化合物氣體供給部
- 321:第二蝕刻化合物氣體供給用配管
- 330:蝕刻氣體供給用配管
- 400:被蝕刻構件

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蝕刻方法

【中文】

本發明提供一種相對於非蝕刻對象物能夠選擇性地對蝕刻對象物進行蝕刻的蝕刻方法。蝕刻方法具備：使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有蝕刻對象物(矽材料)與非蝕刻對象物(碳材料)之被蝕刻構件(400)接觸，並且，相對於非蝕刻對象物選擇性地對蝕刻對象物進行蝕刻的蝕刻步驟。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，化學式中之 x 為 2 以上 6 以下， y 為 4 以上 12 以下。蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少 1 種金屬，含有金屬的情況下，所含有之全部種類的金屬的濃度總和為 300 質量 ppb 以下。

【指定代表圖】圖 1
【代表圖之符號簡單說明】

- 200:蝕刻裝置
- 210:腔室
- 220:上部電極
- 230:真空泵
- 240:壓力計
- 221:下部電極
- 260:高頻電源
- 261:整合器
- 300:氟二硫雜環丁烷氣體供給部
- 310:惰性氣體供給部
- 311:惰性氣體供給用配管
- 320:第二蝕刻化合物氣體供給部
- 321:第二蝕刻化合物氣體供給用配管
- 330:蝕刻氣體供給用配管
- 400:被蝕刻構件

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

蝕刻方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於蝕刻方法。

【先前技術】

【0002】在最先進的乾蝕刻製程中，要求蝕刻選擇比、蝕刻速度、垂直加工性等的蝕刻特性優異。並且，期望開發滿足該要求的新穎蝕刻氣體。

專利文獻1、2中揭示了使用含有含硫化合物作為蝕刻化合物的蝕刻氣體，並以非晶質碳等碳材料作為遮罩對氧化矽、氮化矽等矽材料進行蝕刻的乾蝕刻方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]國際公開第2020/085468號

[專利文獻2]日本國專利公開公報2020年第155773號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】隨著半導體裝置的微細化及三維化，在乾蝕刻製程中，要求前述蝕刻特性，尤其是，矽材料的蝕刻速

度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比更進一步提升。

本發明的課題在於提供一種矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比為高的蝕刻方法。

[用以解決課題之手段]

【0005】為了解決前述課題，本發明的一態樣係如以下[1]~[7]。

[1] 一種蝕刻方法，其具備：

蝕刻步驟，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸，該被蝕刻構件具有作為前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與並非前述蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物，並且，相對於前述非蝕刻對象物選擇性地蝕刻前述蝕刻對象物，

前述蝕刻對象物具有矽材料，前述非蝕刻對象物具有碳材料，

前述蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，前述化學式中之 x 為2以上6以下， y 為4以上12以下，

前述蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為300質量ppb以下。

【0006】[2] 如[1]記載之蝕刻方法，其中，前述氟二

硫雜環丁烷具有2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷中的至少1種。

【0007】[3] 如[1]或[2]記載之蝕刻方法，其中，前述矽材料具有矽化合物及多晶矽中的至少一者，前述矽化合物為具有氧原子及氮原子中的至少一者與矽原子的化合物。

[4] 如[1]~[3]中任一項記載之蝕刻方法，其中，前述碳材料具有光阻及非晶質碳中的至少一者。

[5] 如[1]~[4]中任一項記載之蝕刻方法，其中，前述蝕刻氣體含有前述氟二硫雜環丁烷，與第二蝕刻化合物及惰性氣體中的至少一者。

【0008】[6] 如[5]記載之蝕刻方法，其中，前述第二蝕刻化合物為三氟化氮、六氟化硫、氯氣、氫氣及碳數1以上7以下氟碳化物中的至少1種。

[7] 如[6]記載之蝕刻方法，其中，前述氟碳化物為四氟甲烷、二氟甲烷及六氟丁二烯中的至少1種。

[發明之效果]

【0009】依據本發明，矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比為高。

【圖式簡單說明】**【0010】**

[圖1]圖1為表示對本發明之蝕刻方法的一實施形態進行說明的蝕刻裝置的一例之概略圖。

[圖2]圖2為表示純化氟二硫雜環丁烷或六氟化硫的純化裝置的一例之概略圖。

[圖3]圖3為表示調製氟二硫雜環丁烷中之金屬濃度測定所使用之硝酸水溶液的調製裝置的一例之概略圖。

[圖4]圖4為表示調製六氟化硫中之金屬濃度測定所使用之硝酸水溶液的調製裝置的一例之概略圖。

【實施方式】

【0011】 以下針對本發明之一實施形態進行說明。另，本實施形態係表示本發明之一例者，本發明並不限定於本實施形態。又，可對本實施形態施加各種變更或改良，且該施加各種變更或改良的形態亦可包含於本發明。

【0012】 本實施形態之蝕刻方法係具備蝕刻步驟，其係使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸，該被蝕刻構件具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與並非蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物，並且，相對於非蝕刻對象物選擇性地對蝕刻對象物進行蝕刻。

【0013】 蝕刻對象物具有矽材料，非蝕刻對象物具有碳材料。又，蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷。並且，前述化學式中之 x 為2以上6以下， y 為4

以上12以下。

又，蝕刻氣體含有或不含有鈉(Na)、鎂(Mg)、鋁(Al)、鉀(K)、鈣(Ca)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)及鉬(Mo)中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為300質量ppb以下。

【0014】當含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸時，作為蝕刻對象物的矽材料與蝕刻氣體中的蝕刻化合物反應，因此會進行矽材料的蝕刻。相對於此，作為非蝕刻對象物的碳材料幾乎不會與蝕刻化合物反應，故碳材料的蝕刻幾乎不會進行。因此，依據本實施形態之蝕刻方法，相對於碳材料能夠選擇性地蝕刻矽材料(亦即，可得到高蝕刻選擇性)。

【0015】進而，本實施形態之蝕刻方法係如上所述，使用不含有金屬，或即使含有亦極微量的蝕刻氣體來進行蝕刻，因此，矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比高。

【0016】基於該等，依據本實施形態之蝕刻方法，矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比，可設為例如1.2以上。蝕刻選擇比較佳為2以上，更佳為30以上。

【0017】因此，本實施形態之蝕刻方法可利用於半導體元件的製造。例如，對於具有由矽材料所成之薄膜及由碳材料所成之薄膜的半導體基板，應用本實施形態之蝕刻

方法，通過將由矽材料所成之薄膜作為遮罩來進行由矽材料所成之薄膜的蝕刻，可以製造三維積體而成的半導體元件。

【0018】另，本發明中的蝕刻意指去除被蝕刻構件所具有之蝕刻對象物的一部分或全部而將被蝕刻構件加工成特定形狀(例如三維形狀)(例如，將被蝕刻構件所具有之由矽材料所成之膜狀的蝕刻對象物加工成特定的膜厚)。又，本發明中之「金屬濃度」的「金屬」包含金屬原子與金屬離子。

【0019】以下，針對本實施形態之蝕刻方法進一步詳細說明。

[蝕刻方法]

在本實施形態之蝕刻方法中，可以用使用電漿的電漿蝕刻、不使用電漿的無電漿蝕刻之任一者。作為電漿蝕刻，例如可列舉反應性離子蝕刻(RIE:Reactive Ion Etching)、感應耦合型電漿(ICP:Inductively Coupled Plasma)蝕刻、電容耦合型電漿(CCP:Capacitively Coupled Plasma)蝕刻、電子迴旋共振(ECR:Electron Cyclotron Resonance)電漿蝕刻、微波電漿蝕刻。

【0020】又，在電漿蝕刻中，電漿可在設置有被蝕刻構件的腔室內產生，也可分成電漿產生室與設置被蝕刻構件的腔室(亦即，可使用遠距電漿)。藉由使用遠距電漿的蝕刻，有能以更高的選擇性蝕刻作為蝕刻對象物的矽材料

的情況。

【0021】

[蝕刻化合物]

蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物是難以與碳材料反應，且可與矽材料反應而進行矽材料之蝕刻的化合物。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，前述化學式中之 x 為 2 以上 6 以下，且 y 為 4 以上 12 以下，但就取得容易性及處理容易性的觀點來看，較佳為前述化學式中之 x 為 2 以上 4 以下，且 y 為 4 以上 12 以下的氟二硫雜環丁烷。蝕刻化合物可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0022】 又，作為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，存在具有 1,2-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷與具有 1,3-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷，皆可在本實施形態之蝕刻方法中作為蝕刻化合物使用。但是，就取得容易性的觀點來看，較佳為具有 1,3-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷，更佳為具有 1,3-二硫雜環丁烷構造且不具有不飽和鍵之氟二硫雜環丁烷。

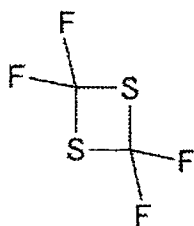
【0023】 若使用含有前述氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體進行蝕刻，可在碳材料的表面形成具有碳-硫鍵之化合物的膜。該化合物的膜係相對於由氟原子、氯原子、溴原子、氧原子、碳原子、氮原子等化學種類的組合所產生且對矽材料的蝕刻有效的活性物種，具有比較高的耐性。因此，該化合物的膜具有抑制碳材料之蝕刻的作用。其結果，與碳材料相比，矽材料被選擇性地蝕刻。

【0024】作為具有1,3-二硫雜環丁烷構造且不具有不飽和鍵之氟二硫雜環丁烷的例，可列舉2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_4S_2$ ，參照化1)、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_8S_2$ ，參照化2)、1,1,2,2,4,4-六氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_6S_2$ ，參照化3)、1,1,1,1,2,2,3,3,3,3,4,4-十二氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_{12}S_2$ ，參照化4)、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷($C_3F_6S_2$ ，參照化5)、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷($C_4F_8S_2$ ，參照化6)及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷($C_6F_{12}S_2$ ，參照化7)。

【0025】該等氟二硫雜環丁烷中，就比較容易取得而言，氟二硫雜環丁烷較佳為2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，就比較容易氣化而言，更佳為2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷。

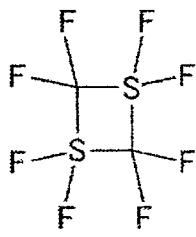
【0026】

【化1】



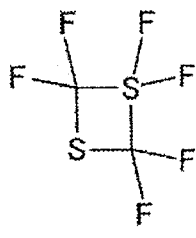
【0027】

【化2】



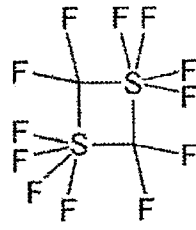
【 0028 】

【化3】



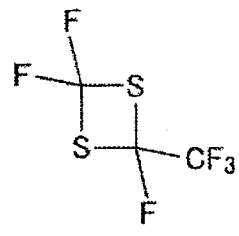
【 0029 】

【化4】



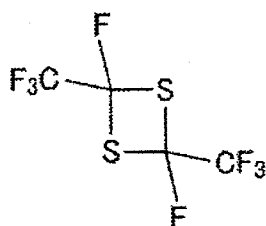
【 0030 】

【化5】



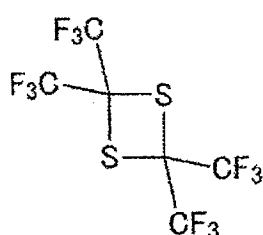
【 0031 】

【化6】



【 0032 】

【化7】



【 0033 】

[蝕刻氣體]

蝕刻氣體為含有蝕刻化合物(氟二硫雜環丁烷)的氣體，可為僅由蝕刻化合物所構成的氣體，也可為含有蝕刻化合物與蝕刻化合物以外之別種氣體的混合氣體。

【0034】蝕刻氣體為含有蝕刻化合物與別種氣體的混合氣體的情況下，蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度只要是可加工矽材料的濃度，則並未特別限定。蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度，例如可設為超過0體積%且未滿100體積%，較佳為1體積%以上50體積%以下，更佳為3體積%以上30體積%以下，再更佳為5體積%以上20體積%以下，特佳為10體積%以上20體積%以下。

【0035】若蝕刻氣體中之蝕刻化合物的濃度在上述數值範圍內，則矽材料的蝕刻速度容易變高。又，由於碳材

料的電漿蝕刻耐性提高，因此矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比容易變高。

作為蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物以外的別種氣體，例如可舉出第二蝕刻化合物、惰性氣體。蝕刻氣體中，可含有第二蝕刻化合物及惰性氣體的任一者，也可含有兩者。

【0036】作為混合蝕刻氣體中之各成分的方法，可舉出將蝕刻化合物以外的別種氣體以任意比例導入至收容有蝕刻化合物的容器中之方法；一邊分別控制蝕刻化合物的流量與蝕刻化合物以外的別種氣體的流量，一邊供給至容器或蝕刻裝置的方法等。

【0037】第二蝕刻化合物係指可蝕刻被蝕刻構件之至少一部分的化合物，且為前述氟二硫雜環丁烷以外的化合物。作為第二蝕刻化合物的例，可舉出含鹵化合物、含氧化合物、氫氣(H₂)。含鹵化合物係指分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子的化合物。含氧化合物係指分子內具有氧原子的化合物。第二蝕刻化合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。另，第二蝕刻化合物中，不包含後述作為雜質所例示的化合物。

【0038】若蝕刻氣體一併含有蝕刻化合物與第二蝕刻化合物，則有可以改善蝕刻特性的情況。作為蝕刻特性的改善例，可舉出垂直加工性之精度的提升、矽材料之蝕刻速度的提升、蝕刻選擇比的提升、晶圓面內之蝕刻速度分佈之均勻性的提升等。

【0039】此觀點中，作為第二蝕刻化合物，特佳為使用氫氣，蝕刻氣體中含有之氫氣的濃度，例如可設為0體積%以上30體積%以下，較佳設為超過0體積%且20體積%以下，更佳設為3體積%以上10體積%以下。

【0040】例如，蝕刻氣體一併含有氟二硫雜環丁烷與作為第二蝕刻化合物之含鹵化合物的情況，相較於蝕刻氣體不含有氟二硫雜環丁烷且含有含鹵化合物的情況，有矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比改善1.2倍以上的情形。並且，若備齊較佳的條件，有蝕刻選擇比改善1.5倍以上的情況，若備齊更佳的條件，有蝕刻選擇比改善2倍以上的情況。

【0041】作為含鹵化合物的例，可列舉氟氣(F_2)、氯甲烷(CH_3Cl)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、氯仿($CHCl_3$)、四氯化碳(CCl_4)、氯氣(Cl_2)、三氯化硼(BCl_3)、溴(Br_2)、溴化氫(HBr)、碘(I_2)、碘化氫(HI)、二氟化氧(OF_2)、三氟化氯(ClF_3)、三氟化溴(BrF_3)、五氟化溴(BrF_5)、五氟化碘(IF_5)、七氟化碘(IF_7)、三氟化氮(NF_3)、六氟化硫(SF_6)、亞硝醯氟(NOF)、氟碳化物。

【0042】氟碳化物係指烴所具有之氫原子的一部分或全部被氟原子取代的化合物。氟碳化物中，就取得容易性的觀點來看，碳數較佳為1以上7以下，更佳為1以上5以下，再更佳為1以上4以下。另，氟碳化物可具有碳原子及氟原子以外的原子，例如可具有氫原子(H)、氮原子(N)、氧原子(O)、硫原子(S)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)、碘原子

(I)等原子。

【0043】作為氟碳化物的具體例，可列舉四氟甲烷(CF_4)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、氟甲烷(CH_3F)、二氟二溴甲烷(CBr_2F_2)、三氟碘甲烷(CF_3I)、碳酰氟(COF_2)、六氟乙烷(C_2F_6)、氯三氟乙烯、($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$)、1-氯-1-氟乙烯($\text{C}_2\text{H}_2\text{FCl}$)、溴三氟乙烯($\text{C}_2\text{F}_3\text{Br}$)、1-溴-1-氟乙烯($\text{C}_2\text{H}_2\text{FBr}$)、八氟丙烷(C_3F_8)、八氟環丁烷($\text{c-C}_4\text{F}_8$)、六氟丁二烯(例如六氟-1,3-丁二烯(C_4F_6))、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丁烯($\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ ，E體及Z體)、全氟環戊烯(C_5F_8)、六氟苯(C_6F_6)、八氟甲苯(C_7F_8)等。

【0044】該等含鹵化合物中，就取得容易性的觀點來看，較佳為氯氣、三氟化氮、六氟化硫、四氟甲烷、八氟環丁烷、三氟甲烷、二氟甲烷、六氟-1,3-丁二烯，更佳為氯氣、三氟化氮、六氟化硫、四氟甲烷、二氟甲烷、六氟-1,3-丁二烯。

【0045】蝕刻氣體中含有之含鹵化合物的濃度並未特別限定。雖根據含鹵化合物的種類而定，但，蝕刻氣體中含有之含鹵化合物的濃度，例如可設為0體積%以上且未滿100體積%，較佳為超過0體積%且30體積%以下，更佳為3體積%以上25體積%以下，再更佳為10體積%以上20體積%以下。

【0046】作為含氧化合物的例，可列舉氧氣(O_2)、臭氧(O_3)、一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化硫(SO_3)。如前所述，在蝕刻中，於碳材料

的表面形成源自氟二硫雜環丁烷的具有碳-硫鍵之化合物的膜，但藉由於蝕刻氣體中添加含氧化合物，有能夠抑制該化合物的膜過度堆積的情況。蝕刻氣體中含有之含氧化合物的濃度雖根據含氧化合物的種類而定，但，例如可設為0體積%以上30體積%以下，較佳設為超過0體積%且20體積%以下，更佳設為3體積%以上10體積%以下。

【0047】惰性氣體的種類只要是在不產生電漿的條件下幾乎不與氟二硫雜環丁烷及第二蝕刻化合物反應者，則並未特別限定。作為惰性氣體的例，可列舉氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)及氙(Xe)等稀有氣體。該等惰性氣體中，就取得容易性的觀點來看，較佳為氦及氬，更佳為氬。惰性氣體可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0048】藉由添加惰性氣體，容易取得電漿容易穩定且容易得到均勻的電漿等效果。蝕刻氣體中含有之惰性氣體的濃度，例如可設為0體積%以上且未滿100體積%，較佳為30體積%以上95體積%以下，更佳為50體積%以上90體積%以下，再更佳為60體積%以上80體積%以下。

【0049】蝕刻氣體可藉由混合構成蝕刻氣體的複數成分(蝕刻化合物、第二蝕刻化合物、惰性氣體等)而獲得，複數成分的混合可在進行蝕刻的腔室內外的任一者進行。亦即，可將構成蝕刻氣體的複數成分分別獨立地導入至腔室內，在腔室內進行混合，或者可將構成蝕刻氣體的複數成分混合而獲得蝕刻氣體，再將所得之蝕刻氣體導入至腔室內。

【0050】又，蝕刻氣體存在含有雜質的情況。雜質係指蝕刻氣體之成分中，與蝕刻化合物及前述別種氣體為不同的成分。作為蝕刻氣體中可含有的雜質，例如可列舉水(H₂O)、氟化氫(HF)、氯化氫(HCl)、硫化氫(H₂S)、二氧化硫(SO₂)等雜質氣體或金屬。關於金屬，於之後進行詳細說明。

【0051】作為前述雜質氣體的水(水蒸氣)、氟化氫、氯化氫、硫化氫及二氧化硫，有會腐蝕輸送氣體的氣體配管、進行蝕刻的腔室、氟二硫雜環丁烷的儲存容器等之虞。因此，較佳為盡可能從蝕刻氣體中去除雜質氣體。據此，蝕刻的再現性容易變高。

【0052】但，若是為了從蝕刻氣體中去除雜質氣體而進行過度純化，則會導致蝕刻氣體的製造成本增加，因此若是少量的雜質氣體，亦可在蝕刻氣體中含有也沒有關係。蝕刻氣體中之雜質氣體的濃度較佳為1體積%以下，更佳為1000體積ppm以下，再更佳為100體積ppm以下。

【0053】

[金屬]

若蝕刻氣體中存在金屬，則有該金屬殘留於碳材料的表面並與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子鍵結的情況。若金屬與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子鍵結，則會有碳材料表面之碳原子與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子之鍵結變得未充分形成，或由氟二硫雜環丁烷產生的活性物種之比例變化之虞。

【0054】其結果，碳材料變得容易被蝕刻，矽材料的蝕刻速度降低，因此會有矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比降低之虞。因此，在蝕刻氣體中金屬的濃度較佳盡可能低，蝕刻氣體或蝕刻化合物含有金屬的情況下，較佳藉由純化盡可能去除。作為金屬的去除方法，可使用蒸餾、昇華、過濾、膜分離、吸附、再結晶等一般純化方法。

【0055】作為應降低濃度的金屬種類，為相當於週期表之第3週期~第6週期的金屬元素，例如可列舉鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅(Zn)、銻(Sb)、鉬及鎢(W)。

【0056】該等金屬之中鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬，大多包含於與蝕刻氣體接觸的構件(例如金屬配管、保管容器)的材料中，因此容易混入至蝕刻氣體。

【0057】因此，蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬作為雜質，蝕刻氣體含有前述金屬的情況下，必須將所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和設為300質量ppb以下。

【0058】據此，矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比變高。例如，使用含有氟二硫雜環丁烷且所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為300質量ppb以下的蝕刻氣體的情況，雖根據所使用之氟二硫

雜環丁烷的種類而定，但，相較於使用含有氟二硫雜環丁烷且所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和超過300質量ppb的蝕刻氣體的情況，有矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比改善1.1倍以上的情形。並且，若備齊較佳的條件，有蝕刻選擇比改善1.2倍以上的情況，若備齊更佳的條件，有蝕刻選擇比改善1.3倍以上的情況。

【0059】該等金屬，有作為單體及/或金屬化合物包含於蝕刻氣體的可能性。金屬化合物意指具有金屬元素的化合物，例如可舉出金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物、金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物、金屬硫化物等。

【0060】蝕刻氣體中之金屬的濃度可藉感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)進行定量。此處，不含有金屬意指無法藉感應耦合電漿質譜儀進行定量的情況。

另，蝕刻氣體所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和較佳為1質量ppb以上300質量ppb以下，更佳為5質量ppb以上200質量ppb以下，再更佳為10質量ppb以上100質量ppb以下。

【0061】

[被蝕刻構件]

藉由本實施形態之蝕刻方法進行蝕刻的被蝕刻構件，具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與並非蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物。蝕刻對象物具有矽材料，

非蝕刻對象物具有碳材料。

【0062】被蝕刻構件可為具有以蝕刻對象物所形成之部分與以非蝕刻對象物所形成之部分的構件，亦可為以蝕刻對象物與非蝕刻對象物的混合物所形成的構件。又，被蝕刻構件可具有蝕刻對象物、非蝕刻對象物以外者。

又，被蝕刻構件的形狀並未特別限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。作為被蝕刻構件的例，可舉例為前述半導體基板。

【0063】

[蝕刻對象物]

蝕刻對象物具有矽材料，可為僅以矽材料形成者，可為具有僅以矽材料形成之部分與以其他材質形成之部分者，亦可為以矽材料與其他材質的混合物所形成者。又，蝕刻對象物的形狀並未特別限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。

【0064】矽材料係指在組成中具有10莫耳%以上100莫耳%以下的矽(Si)的材料，較佳具有20莫耳%以上100莫耳%以下的矽，更佳具有30莫耳%以上100莫耳%以下的矽。矽材料係除了矽以外，亦可具有氫(H)、碳(C)、氮(N)、氧(O)、鍺(Ge)等元素。

【0065】作為此種矽材料的例，可列舉單晶矽、多晶矽、非晶矽、氮化矽、氧化矽、氮氧化矽(SiON)、矽鍺($\text{Si}_t\text{Ge}_{100-t}$ ， t 為係數)。該等矽材料中，較佳為矽化合物及多晶矽。此處，矽化合物係指具有氧原子及氮原子中的至

少一者與矽原子之化合物，例如氮化矽、氧化矽、氮氧化矽。

【0066】作為氧化矽的例，可舉例二氧化矽(SiO_2)。又，氮化矽係指以任意比例具有矽及氮的化合物，作為例子可舉出 Si_3N_4 。氮化矽的純度並未特別限定，較佳為30質量%以上，更佳為60質量%以上，再更佳為90質量%以上。

【0067】另，矽材料可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，雖附註了表示矽鍺的化學式，但該等僅為一例，本發明領域具有通常知識者可輕易想到根據製膜條件及使用之原料，變更化學組成及係數。

【0068】

[非蝕刻對象物]

非蝕刻對象物係實質上不與上述蝕刻化合物反應，或與上述蝕刻化合物之反應極慢，因此，即使藉由本實施形態之蝕刻方法進行蝕刻，蝕刻也幾乎不會進行。

【0069】非蝕刻對象物具有碳材料，可為僅以碳材料形成者，可為具有僅以碳材料形成之部分與以其他材質形成之部分者，亦可為以碳材料與其他材質之混合物所形成者。又，非蝕刻對象物的形狀並未特別限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。

【0070】碳材料係指在組成中具有20質量%以上100質量%以下的碳的材料，較佳具有50質量%以上100質量%以下的碳，更佳具有60質量%以上100質量%以下的碳。碳

材料可具有碳以外的元素。

【0071】作為此種碳材料的例，可列舉非晶質碳、碳添加氧化矽、光阻。該等碳材料中，較佳為非晶質碳及光阻。另，碳材料可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0072】又，非蝕刻對象物可使用作為用於抑制蝕刻氣體之蝕刻對象物的蝕刻的光阻或遮罩。因此，本實施形態之蝕刻方法可利用於利用經圖案化的非蝕刻對象物作為光阻或遮罩，將蝕刻對象物加工成特定形狀(例如，將被蝕刻構件所具有之膜狀蝕刻對象物加工成特定膜厚)等之方法中，故對於半導體元件之製造可適當地使用。又，由於非蝕刻對象物幾乎未被蝕刻，故可抑制半導體元件中本來不應被蝕刻之部分被蝕刻，可防止藉由蝕刻而使半導體元件特性喪失。

【0073】碳材料的形成方法並未特別限制，可使用一般用於碳材料之製膜的方法，例如噴霧塗佈、旋轉塗佈、熱堆積法(CVD)、電漿堆積法(PECVD)等。特別是，非晶質碳之製膜中使用烴前驅物的PECVD法為一般所使用，但烴前驅物的種類並未特別限制，可使用烷烴、烯烴、炔烴之任一者。

【0074】更具體來說，作為烴前驅物，可列舉甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丙炔(C_3H_4)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})、丁烯(C_4H_8 ，包含異構物)、丁二烯(C_4H_6)、乙炔(C_2H_2)、甲苯(C_7H_8)及該等之混合物。

【 0075】**[蝕刻步驟的溫度條件]**

本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻步驟的溫度條件並未特別限定，但蝕刻時之被蝕刻構件的溫度較佳設為 -60°C 以上 100°C 以下，更佳設為 -40°C 以上 80°C 以下，再更佳設為 -20°C 以上 60°C 以下，特佳設為 10°C 以上 40°C 以下。若將被蝕刻構件的溫度設為上述範圍內進行蝕刻，則蝕刻選擇比更容易變高。

【 0076】**[蝕刻步驟的壓力條件]**

本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻步驟的壓力條件並未特別限定，但進行蝕刻之腔室內的壓力較佳設為 0.1Pa 以上 100Pa 以下，更佳設為 0.5Pa 以上 20Pa 以下，再更佳設為 1Pa 以上 10Pa 以下。若壓力條件在上述範圍內，則電漿容易穩定且容易得到均勻的電漿。

【 0077】 另，本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻氣體的使用量，例如，在電漿蝕刻裝置中，往進行電漿蝕刻的腔室之蝕刻氣體的總流量，可因應腔室的內容量、將腔室內減壓之排氣設備的能力、腔室內的壓力等而適宜調整。

【 0078】 接著，邊參照圖 1，邊說明可實施本實施形態之蝕刻方法之蝕刻裝置之構成的一例與使用該蝕刻裝置之蝕刻方法的一例。圖 1 之蝕刻裝置為，將電容耦合型電漿作為電漿源進行蝕刻之電漿蝕刻裝置。首先，針對圖 1 之蝕刻裝置加以說明。

【0079】圖1之蝕刻裝置200具備：在內部進行電漿蝕刻的腔室210、在腔室210之內部形成用於將蝕刻氣體電漿化的電場及磁場的上部電極220、在腔室210之內部支撐進行電漿蝕刻的被蝕刻構件400的下部電極221、將腔室210之內部減壓的真空泵230、測定腔室210之內部的壓力的壓力計240。

【0080】又，上部電極220與下部電極221中，連接有產生高頻的高頻電源260。進而，下部電極221與高頻電源260通過整合器261而連接。整合器261具有用於將高頻電源260的輸出阻抗與上部電極220及下部電極221的阻抗進行整合的電路。另，上部電極220與下部電極221中，可分別連接其他頻率的高頻電源。此情況下，上部電極220及下部電極221與高頻電源之個別的連接，較佳為皆通過整合器進行。

【0081】又，圖1之蝕刻裝置200具備將蝕刻氣體供給至腔室210之內部的蝕刻氣體供給部。此蝕刻氣體供給部具有：供給氟二硫雜環丁烷之氣體的氟二硫雜環丁烷氣體供給部300、供給惰性氣體的惰性氣體供給部310、供給第二蝕刻化合物之氣體的第二蝕刻化合物氣體供給部320、連接氟二硫雜環丁烷氣體供給部300與腔室210的蝕刻氣體供給用配管330、將惰性氣體供給部310連接至蝕刻氣體供給用配管330之中間部的惰性氣體供給用配管311、將第二蝕刻化合物氣體供給部320連接至蝕刻氣體供給用配管330之中間部的第二蝕刻化合物氣體供給用配管321。

【0082】接著，對腔室210供給作為蝕刻氣體之氟二硫雜環丁烷的氣體時，係從氟二硫雜環丁烷氣體供給部300向蝕刻氣體供給用配管330送出氟二硫雜環丁烷之氣體，藉此經由蝕刻氣體供給用配管330對腔室210供給氟二硫雜環丁烷之氣體。

【0083】供給蝕刻氣體前之腔室210內的壓力，只要是蝕刻氣體的供給壓力以下或比蝕刻氣體之供給壓力為低壓則並未特別限定，但例如較佳為 10^{-5} Pa以上且未滿100kPa，更佳為1Pa以上80kPa以下。

【0084】又，將作為蝕刻氣體之氟二硫雜環丁烷之氣體與惰性氣體的混合氣體供給至腔室210時，係從氟二硫雜環丁烷氣體供給部300向蝕刻氣體供給用配管330送出氟二硫雜環丁烷之氣體，同時從惰性氣體供給部310向蝕刻氣體供給用配管330之中間部經由惰性氣體供給用配管311送出惰性氣體。藉此，於蝕刻氣體供給用配管330之中間部中氟二硫雜環丁烷之氣體與惰性氣體混合成為混合氣體，該混合氣體經由蝕刻氣體供給用配管330而供給至腔室210。

【0085】進而，藉由進行與上述相同的操作，可將氟二硫雜環丁烷之氣體與第二蝕刻化合物之氣體的混合氣體，或氟二硫雜環丁烷之氣體與第二蝕刻化合物之氣體與惰性氣體的混合氣體作為蝕刻氣體供給至腔室210。

【0086】另，為了促進氟二硫雜環丁烷的氣化，可以藉由外部加熱器(未圖示)等加熱氟二硫雜環丁烷氣體供給

部 300，且為了防止含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體在配管內液化，也可藉由外部加熱器(未圖示)等加熱惰性氣體供給用配管 311、第二蝕刻化合物氣體供給用配管 321、蝕刻氣體供給用配管 330。

【0087】使用此種蝕刻裝置 200 進行電漿蝕刻時，將被蝕刻構件 400 載置於配置在腔室 210 之內部的下部電極 221 上，藉由真空泵 230 將腔室 210 之內部減壓後，由蝕刻氣體供給部將蝕刻氣體供給至腔室 210 之內部。接著，當通過高頻電源 260 對上部電極 220 及下部電極 221 施加高頻功率時，藉由在腔室 210 之內部形成電場及磁場使電子加速，該經加速之電子與蝕刻氣體中之氟二硫雜環丁烷等碰撞而生成新的離子與電子，結果進行放電並形成電漿。

【0088】當電漿產生時，被蝕刻構件 400 被蝕刻。蝕刻氣體之對腔室 210 的供給量及蝕刻氣體(混合氣體)中之氟二硫雜環丁烷的濃度，可通過分別設置在蝕刻氣體供給用配管 330、第二蝕刻化合物氣體供給用配管 321 及惰性氣體供給用配管 311 上的質量流量控制器(未圖示)，藉由分別控制氟二硫雜環丁烷之氣體、第二蝕刻化合物之氣體及惰性氣體的流量來調整。

[實施例]

【0089】以下顯示實施例及比較例，更具體說明本發明。分別調製以各種濃度含有金屬的氟二硫雜環丁烷之氣體，及第 2 蝕刻化合物之氣體。以下說明氟二硫雜環丁烷

之氣體及第2蝕刻化合物之氣體的調製例。

【0090】

(調製例1)

使用圖2所示之純化裝置將氟二硫雜環丁烷進行純化。填充有1kg之2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷的原料容器10(錳鋼製，容量3L)係通過SUS316製的配管11連接至氣體過濾器12(Entegris股份有限公司製的Wafergard(註冊商標))的入口側。原料容器10上裝設有旋塞閥(stopcock)。

【0091】 氣體過濾器12的出口側係與分支成十字狀的SUS316製的分配管13的一個支管連接。並且，分配管13的其他3個支管分別連接至真空泵60、真空計40、接受容器50(錳鋼製，容量3L)。原料容器10、配管11及分配管13可藉由外部加熱器(未圖示)加熱至任意溫度。

【0092】 在真空泵60所連接之支管的中間部，設置有真空泵管路閥30。接受容器50為收容藉由通過氣體過濾器12而純化的氟二硫雜環丁烷的容器，並且設置在測定接受容器50之質量的接受容器質量計41上。又，接受容器50上裝設有旋塞閥。

【0093】 分配管15從接受容器50所連接之支管的中間部延伸，並與氣化器70(錳鋼製，容量30mL)連接。氣化器70為收容藉由通過氣體過濾器12而純化的氟二硫雜環丁烷的容器，並且設置在測定氣化器70之質量的氣化器質量計73上。氣化器70上裝設有入口氣化器閥71與出口氣化器閥72，入口氣化器閥71連接至分配管15，出口氣化器閥

72常時關閉。

【0094】將原料容器10加熱至70℃，將配管11、分支配管13、分支配管15加熱至100℃，將原料容器10之旋塞閥設為關閉狀態，將接受容器50的旋塞閥與入口氣化器閥71設為打開狀態，然後打開真空泵管路閥30，藉由真空泵60將配管11、分支配管13、分支配管15、接受容器50、氣化器70的內部壓力減壓至10Pa以下。

【0095】之後，關閉真空泵管路閥30，打開原料容器10的旋塞閥及分支配管13的主閥，從原料容器10將2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷分別送出500g至接受容器50、10g至氣化器70。將原料容器10內的未純化2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-1，將實施純化處理而填充至接受容器50及氣化器70的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-2。又，藉由與上述相同操作，將樣品1-2進一步純化。將實施2次純化處理的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-3。

【0096】以下述方式求出樣品1-2與樣品1-3中含有的金屬濃度(M)。首先，使用圖3所示的調製裝置調製氟二硫雜環丁烷與硝酸水溶液的混合液。以下對混合液的調製方法進行說明。將填充有經純化的氟二硫雜環丁烷的氣化器70，從圖2的純化裝置取出並裝設於圖3的調製裝置。亦即，氣化器70的入口氣化器閥71係通過氬氣用配管76與質量流量控制器75及氬氣供給部74連接，出口氣化器閥72係通過連接配管77與硝酸容器79連接。硝酸容器79中收容有

40g之濃度1質量%的硝酸水溶液78，連接配管77的前端配置在硝酸水溶液78中。又，硝酸容器79上設置有排氣口80。

【0097】藉由外部加熱器(未圖示)將氣化器70加熱至80℃，藉由外部加熱器(未圖示)將連接配管77加熱至100℃。接著，藉由從氫氣供給部74通過氫氣用配管76將流量40mL/min的氫氣供給至氣化器70，使氣化器70內的氟二硫雜環丁烷於硝酸容器79的硝酸水溶液78中起泡。起泡結束後以氣化器質量計73測定氣化器70的質量，結果比起泡前減少10g(A)。因此，認為氣化器70內的氟二硫雜環丁烷全部氣化，被供給至硝酸容器79的硝酸水溶液78中。

【0098】接著，以硝酸容器79中之收容物的質量為50g(B)的方式，添加濃度1質量%的硝酸水溶液，得到氟二硫雜環丁烷與硝酸水溶液的混合液。提取該混合液的水層部1g，使用感應耦合電漿質譜儀進行金屬分析，分別測量混合液中含有之鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬的訊號強度(y)。接著，使用檢量線從前述訊號強度算出前述各金屬的濃度，並將該等合計求出金屬濃度的總和。

【0099】所使用的檢量線，係如以下方式進行製作。亦即，製造金屬濃度為0質量ppb(不含有金屬)、10質量ppb、100質量ppb、300質量ppb、700質量ppb及1200質量ppb的硝酸標準溶液，使用感應耦合電漿質譜儀進行分析。接著，製作繪製以金屬濃度為橫軸，以訊號強度為縱

軸的檢量線，求出其斜率(a)與截距(b)。對於鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬進行相同操作，分別製作各金屬的檢量線。

【0100】 氟二硫雜環丁烷中含有的金屬濃度M可以通過下式算出。

$$M = [(y - b) / a] \times (B / A)$$

另，氬氣中的金屬濃度，未達感應耦合電漿質譜儀的檢測極限，由於檢測極限為0.1質量ppb，故無視氬氣中的金屬濃度。

同樣地，對於填充在原料容器10中的未純化氟二硫雜環丁烷(樣品1-1)，亦求出所含有之各金屬的濃度與其總和。將樣品1-1、樣品1-2、樣品1-3的分析結果示於表1。

【0101】

【表1】

	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	合計
樣品 1-1	32	17	31	39	38	211	101	189	121	98	75	101	1053
樣品 1-2	6	8	6	6	6	43	21	55	13	11	11	12	198
樣品 1-3	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	5	52
樣品 2-1	41	34	43	25	27	258	98	171	144	101	81	121	1144
樣品 2-2	4	4	3	4	3	5	5	4	4	4	4	4	48
樣品 3-1	42	55	51	26	30	189	157	179	118	54	37	103	1041
樣品 3-2	4	4	4	4	4	8	5	5	6	7	5	4	60
樣品 4-1	27	55	55	31	37	257	198	157	96	22	76	88	1099
樣品 4-2	4	4	4	5	4	5	4	6	4	5	4	4	53
樣品 5-1	32	12	23	11	26	251	108	110	83	91	101	161	1009
樣品 5-2	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	50
樣品 6-1	12	10	57	10	7	101	206	99	141	101	87	212	1043
樣品 6-2	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	52

*)數值的單位為質量ppb

【 0102】

(調製例 2~5)

與調製例 1 的情況相同方式，將各氟二硫雜環丁烷分別進行純化，對於未純化氟二硫雜環丁烷與經純化的氟二硫雜環丁烷，求出所含有之各金屬的濃度與其總和。將結果示於表 1。

【 0103】 調製例 2 的氟二硫雜環丁烷為 1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 2-1，將純化品設為樣品 2-2。調製例 3 的氟二硫雜環丁烷為 2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 3-1，將純化品設為樣品 3-2。

【 0104】 調製例 4 的氟二硫雜環丁烷為 2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 4-1，將純化品設為樣品 4-2。調製例 5 的氟二硫雜環丁烷為 2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 5-1，將純化品設為樣品 5-2。

【 0105】

(調製例 6)

將 SynQuest Laboratories 公司製的六氟化硫，使用圖 2 所示之純化裝置並與調製例 1 的情況相同方式進行純化。將未純化品設為樣品 6-1，將純化品設為樣品 6-2。

【 0106】 接著，以與調製例 1 的情況相同方式求出樣品 6-2 中含有的各金屬的濃度與其總和。又，以下述方式求出樣品 6-1 中含有的各金屬的濃度與其總和。首先，使

用圖4所示的調製裝置調製六氟化硫與硝酸水溶液的混合液。以下對混合液的調製方法進行說明。填充有六氟化硫50g之容器90的主閥係通過連接配管93與硝酸容器96連接。硝酸容器96中收容有100mL之濃度1質量%的硝酸水溶液94，連接配管93的前端配置在硝酸水溶液94中。又，硝酸容器96上設置有排氣口95。又，在連接配管93的中間部，設置有壓力調整器91與質量流量控制器92。

【0107】打開容器90的主閥，邊藉由壓力調整器91與質量流量控制器92分別控制供給壓力與流量，邊通過連接配管93使六氟化硫的氣體於硝酸容器96的硝酸水溶液94中起泡，並從排氣口95排出。起泡時的壓力以表壓計為0.1MPa，流量設為100mL/min，繼續起泡直到起泡出10g六氟化硫為止。藉此，得到六氟化硫與硝酸水溶液的混合液。將如此調製之混合液，以與調製例1的情況相同方式進行分析，求出樣品6-1中含有的各金屬的濃度與其總和。將結果示於表1。

【0108】

(實施例1)

使用SAMCO股份有限公司製的ICP蝕刻裝置RIE-200iP同時對5種類的蝕刻試驗體進行電漿蝕刻。5種類的蝕刻試驗體為，於矽基板上成膜膜厚2000nm之多晶矽(Poly-Si)膜而成者(SEIREN KST股份有限公司製)、於矽基板上成膜膜厚1000nm之二氧化矽膜而成者(SEIREN KST股份有限公司製)、於矽基板上成膜膜厚1000nm之氮化矽(Si₃N₄)膜而成

者(SEIREN KST股份有限公司製)、於矽基板上成膜膜厚1000nm之光阻膜而成者、於矽基板上成膜膜厚1000nm之非晶質碳膜而成者(應用材料股份有限公司製的APF(註冊商標))。

【0109】光阻膜係藉由將東京應化工業股份有限公司製的光阻TSCR(註冊商標)塗佈在矽基板上之後，進行曝光並硬化而成膜。又，該等5種類的蝕刻試驗體中使用的矽基板，皆為一邊2公分的正方形狀。

【0110】接著，針對電漿蝕刻的條件進行說明。ICP蝕刻裝置之腔室的容積為 46000cm^3 ，蝕刻氣體為樣品1-3之2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與氬氣的混合氣體。藉由將導入腔室之樣品1-3的流量設為 20mL/min ，氬氣的流量設為 80mL/min ，將腔室內之蝕刻氣體中之2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷的濃度調整為20體積%。此處所使用之氬氣中含有的金屬濃度未達檢測極限。

【0111】又，藉由下式算出此時的蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和。

蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和

$$=M_1 \times V_1 \times X_1 / (M_1 \times V_1 + M_2 \times V_2)$$

其中， M_1 為氟二硫雜環丁烷的分子量， M_2 為惰性氣體(氬氣)的原子量， V_1 為氟二硫雜環丁烷之氣體的流量， V_2 為惰性氣體的流量， X_1 為氟二硫雜環丁烷所含有之各金屬的濃度的總和。

【0112】將腔室內部的壓力設定為 3Pa ，電源功率設

定為400W，偏壓功率設定為200W，蝕刻試驗體的溫度設定為20℃，然後分別常時監測2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷之氣體的流量、氬氣的流量、壓力、電源功率、偏壓功率及蝕刻試驗體的溫度，邊確認分別的設定值與實施值沒有差異，邊進行電漿蝕刻。

【0113】蝕刻結束後，從腔室內取出蝕刻試驗體，測定形成在矽基板上之各膜的膜厚，算出各膜的蝕刻速度。膜厚的測定係使用Filmetrics公司製的反射率分光膜厚計F20來進行。又，各膜的蝕刻速度係通過從蝕刻前的膜厚減去蝕刻後的膜厚，並將其除以蝕刻時間而算出。將結果示於表2。

【0114】膜厚的測定條件如以下。亦即，測定環境為空氣，測定溫度為25℃。又，測定波長的範圍是擬合優度(Goodness of fit)為0.9以上的波長範圍。具體來說，約為以下的波長範圍。亦即，多晶矽為500~1200nm，二氧化矽為300~1100nm，氮化矽為500~1500nm，光阻為400~1000nm，非晶質碳為400~800nm。

【0115】接著，從如上述所求得之各膜的蝕刻速度算出蝕刻選擇比。亦即，算出多晶矽的蝕刻速度相對於光阻的蝕刻速度之比(多晶矽的蝕刻速度/光阻的蝕刻速度)、二氧化矽的蝕刻速度相對於光阻的蝕刻速度之比(二氧化矽的蝕刻速度/光阻的蝕刻速度)、氮化矽的蝕刻速度相對於光阻的蝕刻速度之比(氮化矽的蝕刻速度/光阻的蝕刻速度)。

【0116】並且，算出多晶矽的蝕刻速度相對於非晶質碳的蝕刻速度之比(多晶矽的蝕刻速度/非晶質碳的蝕刻速度)、二氧化矽的蝕刻速度相對於非晶質碳的蝕刻速度之比(二氧化矽的蝕刻速度/非晶質碳的蝕刻速度)、氮化矽的蝕刻速度相對於非晶質碳的蝕刻速度之比(氮化矽的蝕刻速度/非晶質碳的蝕刻速度)。將結果示於表2。

【0117】

【表2】

	蝕刻氣體				蝕刻速度 (nm/min) ²⁾					蝕刻選擇比						
	氟二硫雜 環丁烷	第二蝕刻 化合物	惰性氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	多晶矽	氮化矽	氧化矽	光阻	非晶質碳	多晶矽/ 光阻	氮化矽/ 光阻	氧化矽/ 非晶質碳	氮化矽/ 非晶質碳		
實施例1	樣品1-3	無	Ar	20/0/80	26	47	53	80	2	1	24	27	40	47	53	80
實施例2	樣品2-2	無	Ar	20/0/80	29	85	106	110	3	3	28	35	37	28	35	37
實施例3	樣品3-2	無	Ar	20/0/80	34	70	112	92	4	2	18	28	23	35	56	46
實施例4	樣品4-2	無	Ar	20/0/80	33	72	111	109	-6	-9	-	-	-	-	-	-
實施例5	樣品5-2	無	Ar	20/0/80	35	91	172	95	4	2	23	43	24	46	86	48
實施例6	樣品1-2	無	Ar	20/0/80	100	47	47	82	3	2	16	16	27	24	24	41
實施例7	樣品1-1+1-2 ³⁾	無	Ar	20/0/80	273	48	51	85	3	2	16	17	28	24	26	43
比較例1	樣品1-1	無	Ar	20/0/80	533	49	53	92	5	4	10	11	18	12	12	23
比較例2	樣品2-1	無	Ar	20/0/80	687	73	112	83	8	6	9	14	10	12	13	14
比較例3	樣品3-1	無	Ar	20/0/80	596	86	93	103	6	7	14	16	17	12	13	15
比較例4	樣品4-1	無	Ar	20/0/80	684	65	105	89	8	6	8	13	11	11	18	15
比較例5	樣品5-1	無	Ar	20/0/80	701	72	168	97	8	6	9	21	12	12	28	16
實施例8	樣品1-3	CF ₄	Ar	10/20/70	14	44	66	53	28	21	2	2	2	2	3	3
實施例9	樣品1-3	NF ₃	Ar	15/15/70	20	113	53	46	32	21	4	1.7	1.4	5	2.5	2.2
實施例10	樣品1-3	樣品6-2	Ar	10/20/70	32	206	45	53	28	26	7	2	2	8	2	2
實施例11	樣品1-3	CH ₂ F ₂	Ar	10/20/70	16	52	122	55	32	23	2	4	2	2	5	2
實施例12	樣品1-3	Cl ₂	Ar	10/20/70	15	131	32	37	19	16	7	2	2	8	2	2
實施例13	樣品1-3	C ₄ F ₆	Ar	10/20/70	11	25	42	87	16	8	2	3	5	3	5	11
實施例14	樣品1-3	o-C ₄ F ₆	Ar	10/20/70	10	32	28	355	18	21	2	2	20	2	1.3	17
實施例15	樣品1-3	H ₂	Ar	20/3/77	27	32	91	51	-3	-8	-	-	-	-	-	-
比較例6	無	CF ₄	Ar	0/20/80	2未滿	56	72	60	78	75	1	0.9	0.8	0.7	1	0.8
比較例7	無	NF ₃	Ar	0/15/85	2未滿	121	62	21	218	183	1	0.3	0.1	0.7	0.3	0.1
比較例8	無	樣品6-2	Ar	0/20/80	25	237	31	4	55	38	4	0.6	0.1	6	0.8	0.1
比較例9	無	CH ₂ F ₂	Ar	0/20/80	2未滿	52	151	48	94	58	1	2	0.5	0.9	3	0.8
比較例10	無	Cl ₂	Ar	0/20/80	2未滿	95	20	13	58	37	2	0.3	0.2	3	0.5	0.4
比較例11	無	C ₄ F ₆	Ar	0/20/80	2未滿	9	53	90	32	21	0.3	2	3	0.4	3	4
比較例12	無	o-C ₄ F ₆	Ar	0/20/80	2未滿	13	26	380	33	34	0.4	0.8	12	0.4	0.8	11
參考例1	無	樣品6-1	Ar	0/20/80	498	210	33	4	56	42	4	0.6	0.1	5	0.8	0.1

1)為氟二硫雜環丁烷與第二蝕刻化合物與惰性氣體之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與第二蝕刻化合物與惰性氣體之流量分別為20mL/min、0mL/min、80mL/min時，記載為「20/0/80」。

2)當蝕刻速度為負值時，意指形成了源自氟二硫雜環丁烷的化合物所形成的膜，該數值表示膜的堆積速度。

3)40體積%的樣品1-1與60體積%的樣品1-2的混合物

【 0118】

(實施例 2~7 及比較例 1~5)

除了使用表 2 所示的氟二硫雜環丁烷代替樣品 1-3 的氟二硫雜環丁烷的點以外，進行與實施例 1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。接著，與實施例 1 的情況同樣地，測定矽材料與碳材料的蝕刻速度，算出矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比。將結果示於表 2。

【 0119】

(實施例 8~15)

除了蝕刻氣體為樣品 1-3 的 2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與表 2 所示的第 2 蝕刻化合物(四氟甲烷、三氟化氮、六氟化硫、二氟甲烷、氯氣、六氟-1,3-丁二烯、八氟環丁烷或氫氣)的氣體和氫氣之混合氣體的點；以及該等 3 種氣體的流量係如表 2 所示的點以外，進行與實施例 1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。接著，與實施例 1 的情況同樣地，測定矽材料與碳材料的蝕刻速度，算出矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比。將結果示於表 2。

【 0120】 另，藉由下式算出蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和。

蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和

$$=(M_1 \times V_1 \times X_1 + M_3 \times V_3 \times X_3) / (M_1 \times V_1 + M_2 \times V_2 + M_3 \times V_3)$$

其中， M_1 為氟二硫雜環丁烷的分子量， M_2 為惰性氣

體(氬氣)的原子量， M_3 為第2蝕刻化合物的分子量， V_1 為氟二硫雜環丁烷之氣體的流量， V_2 為惰性氣體的流量， V_3 為第2蝕刻化合物的流量， X_1 為氟二硫雜環丁烷所含有之各金屬的濃度的總和， X_3 為第2蝕刻化合物所含有之各金屬的濃度的總和。

【0121】

(比較例6~12及參考例1)

除了蝕刻氣體為表2所示的第2蝕刻化合物的氣體和氬氣之混合氣體的點；以及該等2種氣體的流量係如表2所示的點以外，進行與實施例1的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。接著，與實施例1的情況同樣地，測定矽材料與碳材料的蝕刻速度，算出矽材料的蝕刻速度相對於碳材料的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比。將結果示於表2。

【0122】另，藉由下式算出蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和。

$$\text{蝕刻氣體中之各金屬的濃度的總和} = \frac{M_3 \times V_3 \times X_3}{(M_2 \times V_2 + M_3 \times V_3)}$$

其中， M_2 為惰性氣體(氬氣)的原子量， M_3 為第2蝕刻化合物的分子量， V_2 為惰性氣體的流量， V_3 為第2蝕刻化合物的流量， X_3 為第2蝕刻化合物所含有之各金屬的濃度的總和。

【0123】從實施例1~7及比較例1~5的結果可知如下。亦即，藉由使用含有氟二硫雜環丁烷且金屬濃度經減低的蝕刻氣體，作為碳材料的光阻與非晶質碳的蝕刻速度比矽

材料的蝕刻速度慢，或者，在碳材料上形成源自氟二硫雜環丁烷的化合物所成的膜，碳材料未被蝕刻。結果，與碳材料相比，矽材料被選擇性蝕刻。

【0124】又，使用含有之各金屬的濃度的總和為100質量ppb的蝕刻氣體之實施例6及使用275質量ppb的蝕刻氣體之實施例7，相較於使用未滿50質量ppb的蝕刻氣體之其他實施例，可發現矽材料對於碳材料之蝕刻選擇比有稍微降低的傾向但也足夠高。另一方面，使用含有之各金屬的濃度的總和為500質量ppb以上的蝕刻氣體之情況下(比較例1~5)，矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比低。基於該等，教示了藉由從氟二硫雜環丁烷中去除作為雜質的金屬，可提升矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比。

【0125】從實施例8~15及比較例6~12的結果可知如下。亦即，使用氟二硫雜環丁烷與第二蝕刻化合物進行蝕刻的實施例8~15，與不使用氟二硫雜環丁烷而僅以第二蝕刻化合物進行蝕刻的比較例6~12相比，矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比高。

【0126】又，使用氫氣作為第二蝕刻化合物的實施例15，與使用不含有氫氣的蝕刻氣體的情況相比，矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比高。由此可知，藉由使用氫氣作為第二蝕刻化合物，可提升矽材料相對於碳材料的蝕刻選擇比。

【0127】將使用金屬濃度高的六氟化硫作為蝕刻氣體之參考例1與使用金屬濃度低的六氟化硫作為蝕刻氣體之

比較例8進行比較，矽材料與碳材料的蝕刻速度為相同程度。由此教示了，金屬濃度的降低所帶來的蝕刻選擇比的提升效果是特定的蝕刻氣體所特有的。

【符號說明】

【0128】

- 200:蝕刻裝置
- 210:腔室
- 220:上部電極
- 221:下部電極
- 300:氟二硫雜環丁烷氣體供給部
- 310:惰性氣體供給部
- 320:第二蝕刻化合物氣體供給部
- 400:被蝕刻構件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種蝕刻方法，其具備：

蝕刻步驟，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸，該被蝕刻構件具有作為前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與並非前述蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物，並且，相對於前述非蝕刻對象物選擇性地蝕刻前述蝕刻對象物；

前述蝕刻對象物具有矽材料，前述非蝕刻對象物具有碳材料，

前述蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，前述化學式中之 x 為2以上6以下， y 為4以上12以下，

前述蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為300質量ppb以下。

【請求項2】如請求項1之蝕刻方法，其中，前述氟二硫雜環丁烷具有2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷中的至少1種。

【請求項3】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述矽材料具有矽化合物及多晶矽中的至少一者，前

述矽化合物為具有氧原子及氮原子中的至少一者與矽原子的化合物。

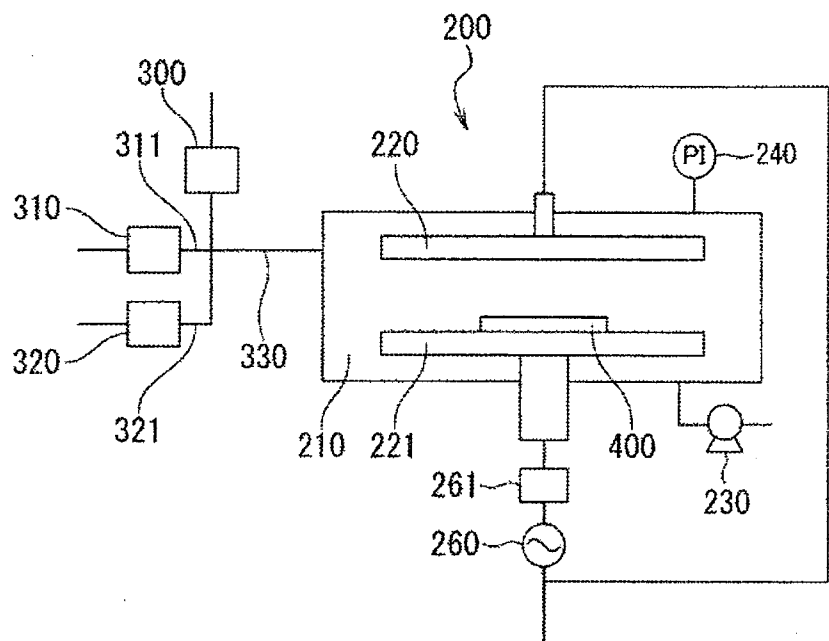
【請求項4】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述碳材料具有光阻及非晶質碳中的至少一者。

【請求項5】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述蝕刻氣體含有前述氟二硫雜環丁烷，與第二蝕刻化合物及惰性氣體中的至少一者。

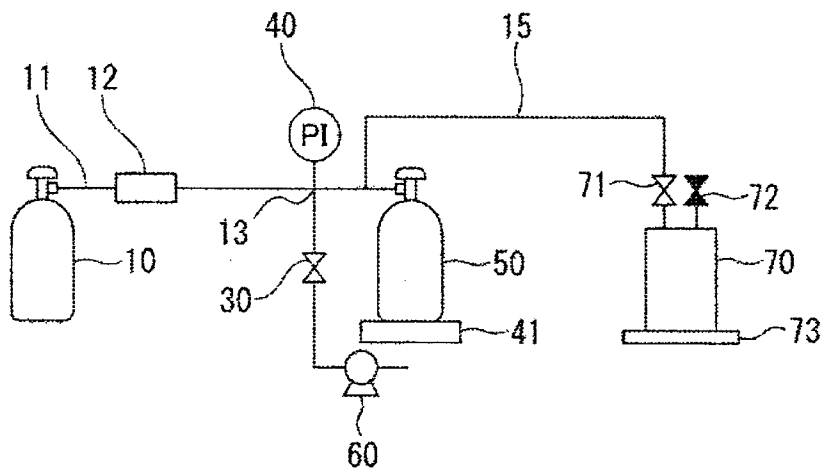
【請求項6】如請求項5之蝕刻方法，其中，前述第二蝕刻化合物為三氟化氮、六氟化硫、氯氣、氫氣及碳數1以上7以下氟碳化物中的至少1種。

【請求項7】如請求項6之蝕刻方法，其中，前述氟碳化物為四氟甲烷、二氟甲烷及六氟丁二烯中的至少1種。

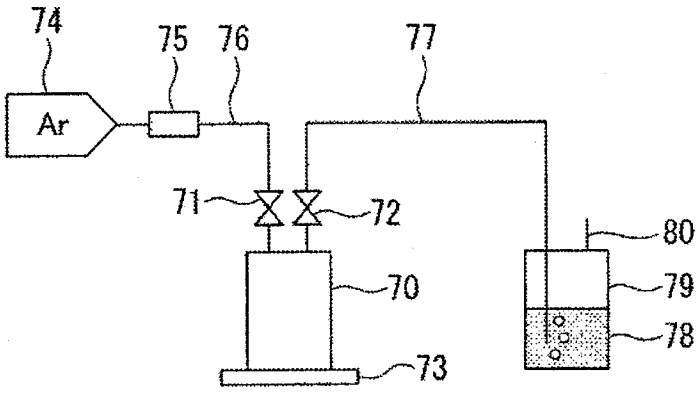
【發明圖式】



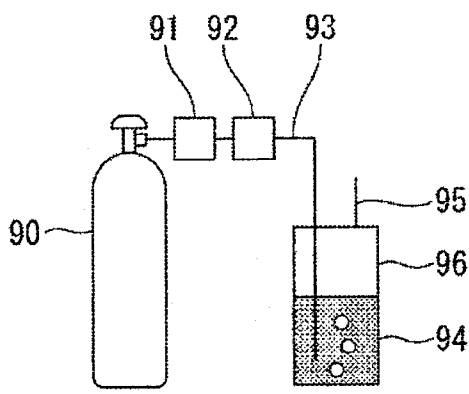
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】