



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I861644 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：111149911

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/3065(2006.01)**

(30)優先權：2022/02/16 日本

2022-022024

(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：鈴木淳 SUZUKI, ATSUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2021/0388264A1

US 2021/0391178A1

WO 2020/085468A1

審查人員：孫建文

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 42 頁

(54)名稱

蝕刻方法

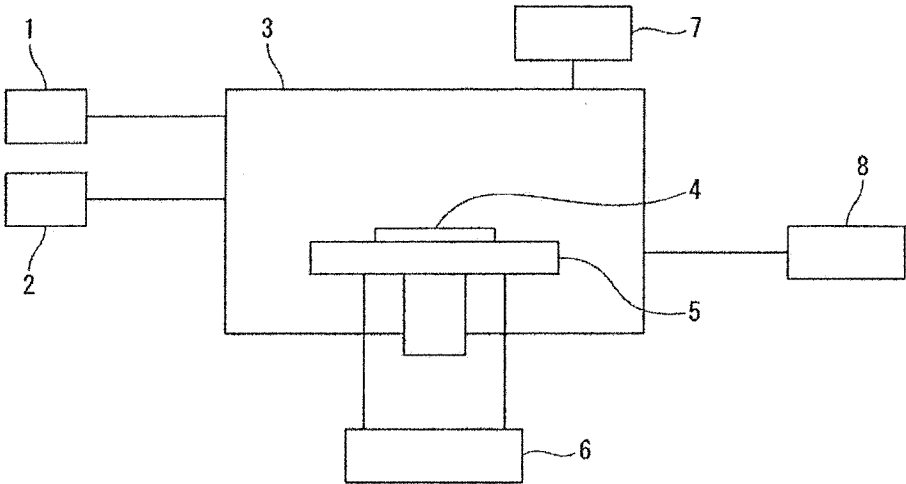
(57)摘要

提供一種不易產生弓翹及蝕刻終止之低溫蝕刻方法。蝕刻方法具備：將具有含有矽之蝕刻對象物之被蝕刻構件(4)之溫度作成 0°C 以下，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件(4)接觸而將蝕刻對象物予以蝕刻的蝕刻步驟。蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，該高沸點雜質為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少 1 種原子且在 101kPa 之壓力下之沸點為 20°C 以上之化合物，在含有高沸點雜質時，所含有之全部種類之高沸點雜質之濃度總和為 500 體積 ppm 以下。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:蝕刻化合物氣體供給部
- 2:稀釋氣體供給部
- 3:腔室
- 4:被蝕刻構件
- 5:載台
- 6:冷卻部
- 7:壓力計
- 8:真空泵



【圖 1】



I861644

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

蝕刻方法

### 【中文】

提供一種不易產生弓翹及蝕刻終止之低溫蝕刻方法。蝕刻方法具備：將具有含有矽之蝕刻對象物之被蝕刻構件(4)之溫度作成 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件(4)接觸而將蝕刻對象物予以蝕刻的蝕刻步驟。蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，該高沸點雜質為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上之化合物，在含有高沸點雜質時，所含有之全部種類之高沸點雜質之濃度總和為 $500$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

1:蝕刻化合物氣體供給部

2:稀釋氣體供給部

3:腔室

4:被蝕刻構件

5:載台

6:冷卻部

7:壓力計

8:真空泵

【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】本發明關於蝕刻方法。

## 【先前技術】

【0002】在製造半導體元件時係藉由電漿蝕刻而在晶圓上形成配線，但邁向配線之微細化，而逐漸變得要求線寬20nm以下之配線。因此，電漿蝕刻中在晶圓上產生、殘留直徑100nm以下之微小顆粒時，會有配線短路，成為其後之蝕刻或沉積步驟等之障礙，導致無法形成配線的憂慮。其結果係由於會在晶圓內產生無法取得如設計般之電特性的區域，故半導體元件之生產性會降低。因此，電漿蝕刻中係以不易產生顆粒為佳。作為不易產生顆粒之電漿蝕刻法，已知有在常溫以上之溫度下進行蝕刻之高溫蝕刻法。

【0003】另一方面，對於在製造半導體元件時所使用之電漿蝕刻，則要求低側蝕率(side etch rate)。即，高長寬比之開口部之蝕刻中，不易產生在遮罩正下方之蝕刻對象物層(例如含矽層)之橫方向之蝕刻為佳。高溫蝕刻法雖不易產生顆粒，但難調側蝕率為足夠低。作為低側蝕率之電漿蝕刻法，已知有在0℃以下之溫度下進行蝕刻的低溫

蝕刻法(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]日本國專利公開公報 2019年第153771號

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0005】**然而，低溫蝕刻法之側蝕率雖為低，但仍有產生低蝕刻速度，低蝕刻選擇性之問題的情況。以下詳細敘述。

蝕刻氣體中會有混入雜質(例如，源自蝕刻氣體製造步驟之雜質)之憂慮，而有經混入之雜質在蝕刻時會凝聚，導致蝕刻速度及蝕刻選擇性降低的憂慮。

**【0006】**例如，在形成孔之蝕刻中若在孔內產生雜質之凝聚時，由於會阻礙蝕刻氣體流通至孔的底部，故會有產生蝕刻終止(蝕刻不會進行而停滯的現象)而蝕刻速度降低的憂慮。又，在形成孔之蝕刻中若在孔內產生雜質之凝聚時，由於經凝聚之雜質會成為蝕刻劑而使不希望之化學性蝕刻進行，故有產生弓翹(bowing：相對於蝕刻方向而往橫方向進行蝕刻從而側壁變成凹形的現象)而蝕刻選擇性降低的憂慮。尤其，由於高沸點之雜質在低溫蝕刻中容易產生凝聚，故容易產生上述問題。

本發明之課題在於提供一種不易產生弓翹及蝕刻終止

之低溫蝕刻方法。

[用以解決課題之手段]

【0007】為了解決前述課題，本發明之一態樣為如以下之[1]~[9]所述。

[1] 一種蝕刻方法，其具備：將具有蝕刻對象物之被蝕刻構件之溫度作成 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與前述被蝕刻構件接觸而蝕刻前述蝕刻對象物的蝕刻步驟，其中該蝕刻對象物含有矽，

前述蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，該高沸點雜質為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上之化合物，

在含有前述高沸點雜質時，所含有之全部種類之前述高沸點雜質之濃度總和為 $500$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

【0008】[2] 如[1]之蝕刻方法，其中所含有之全部種類之前述高沸點雜質之濃度總和為 $0.01$ 體積 $\text{ppm}$ 以上 $300$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

[3] 如[1]或[2]之蝕刻方法，其中前述高沸點雜質為水、氟化氫、乙醇、異丙醇、氯仿、二氯甲烷、環己烷、苯、碘分子、及溴分子之中至少1種。

[4] 如[1]~[3]中任一項之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、及氫原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為

15℃ 以下之化合物。

【0009】[5] 如[4]之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氟原子之化合物，且為六氟化硫、三氟化氮、三氟化氯、七氟化碘、三氟化磷、四氟化矽、氟氣、三氟碘甲烷、氟化羰基、次氟酸三氟甲酯、碳數1以上3以下之鏈狀飽和全氟碳、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氫氟碳、碳數2以上5以下之不飽和全氟碳、碳數2以上4以下之不飽和氫氟碳、碳數3以上5以下之環狀全氟碳、及碳數3以上5以下之環狀氫氟碳之中至少1種。

【0010】[6] 如[4]之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氯原子之化合物，且為三氯化硼、氯氣、氯化氫、三氟化氯、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氯化烴、及碳數2或3之不飽和氯化烴之中至少1種。

[7] 如[4]之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有溴原子之化合物，且為溴化氫、碳數1以上3以下之鏈狀飽和溴化烴、及碳數2之不飽和溴化烴之中至少1種。

【0011】[8] 如[4]之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有碘原子之化合物，且為七氟化碘、碘化氫、三氟碘甲烷、及五氟碘乙烷之中至少1種。

[9] 如[4]之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氫原子之化合物，且為碳數1以上4以下之鏈狀飽和烴、碳數2以上4以下之不飽和烴、及碳數3或4之環狀烴之中至少1種。

[發明效果]

【0012】藉由本發明，不易產生弓翹及蝕刻終止。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]說明本發明之蝕刻方法之一實施形態之蝕刻裝置之一例之示意圖。

【實施方式】

【0014】以下說明關於本發明之一實施形態。尚且，本實施形態為展示本發明之一例者，本發明並非係受到本實施形態所限定者。又，能對於本實施形態施加各種變更或改良，施加此種變更或改良之形態也係能包括在本發明中。

【0015】本實施形態之蝕刻方法具備：將具有含有矽之蝕刻對象物之被蝕刻構件之溫度作成 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸而將蝕刻對象物予以蝕刻的蝕刻步驟。且，蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，該高沸點雜質為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上之化合物，在含有高沸點雜質時，所含有之全部種類之高沸點雜質之濃度總和為 $500$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

尚且，高沸點雜質及蝕刻化合物之沸點為在 $101\text{kPa}$ 之

壓力下之沸點(即，大氣壓下之沸點)，在此以後之記載中亦僅記載為「沸點」。

【0016】使上述含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件進行接觸時，由於含有矽之蝕刻對象物與蝕刻氣體中之上述蝕刻化合物進行反應，從而進行蝕刻對象物之蝕刻。相對於此，由於遮罩等之非蝕刻對象物幾乎不會有上述蝕刻化合物進行反應，故幾乎不會進行非蝕刻對象物之蝕刻。因此，根據本實施形態之蝕刻方法，與非蝕刻對象物相比而可選擇性地將蝕刻對象物予以蝕刻。

【0017】又，本實施形態之蝕刻方法由於係在0℃以下之溫度下進行蝕刻之低溫蝕刻法，故能以低蝕率來進行蝕刻。並且，根據本實施形態之蝕刻方法，由於蝕刻氣體未含有高沸點雜質，或，即使含有也仍為極微量，故即便為低溫蝕刻仍不產生高沸點雜質之凝聚。故，由於不易產生因高沸點雜質之凝聚所導致之不良情況，故蝕刻速度及蝕刻選擇性為高。

【0018】例如，由於在形成孔之蝕刻中在孔內不易產生高沸點雜質之凝聚，蝕刻氣體流通至孔的底部不易受到阻礙，故幾乎不會產生蝕刻終止，且蝕刻速度為高。又，由於幾乎不會有經凝聚之高沸點雜質成為蝕刻劑而不希望之化學性蝕刻進行，故不易產生弓翹且蝕刻選擇性為高。

故，本實施形態之蝕刻方法能利用在半導體元件之製造中。例如，若對於具有由矽化合物構成之薄膜之半導體基板適用本實施形態之蝕刻方法，來進行由矽化合物構成

之薄膜之蝕刻，即可製造半導體元件。本實施形態之蝕刻方法由於蝕刻速度及蝕刻選擇性為高，故半導體元件之生產性為高。

【0019】尚且，本發明中之蝕刻係意指去除被蝕刻構件所具有之蝕刻對象物之一部分或全部而將被蝕刻構件加工成指定形狀(例如三次元形狀)(例如，將被蝕刻構件所具有之由矽化合物構成之膜狀蝕刻對象物加工成指定膜厚)。

【0020】以下，更加詳細說明關於本實施形態之蝕刻方法。

#### [蝕刻方法]

本實施形態之蝕刻方法可使用：使用電漿之電漿蝕刻、不使用電漿之無電漿蝕刻之任一者。作為電漿蝕刻，可舉出例如，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。

又，電漿蝕刻中，可在設置有被蝕刻構件之腔室內產生電漿，亦可區分成電漿產生室與設置被蝕刻構件之腔室(即，亦可使用遠程電漿)。藉由使用遠程電漿之蝕刻，則有能以更高選擇性來蝕刻含有矽之蝕刻對象物的情況。

#### 【0021】

#### [蝕刻化合物]

蝕刻氣體所含有之蝕刻化合物為會與含有矽之蝕刻對象物反應而使蝕刻對象物之蝕刻進行的化合物。蝕刻化合物若為使蝕刻對象物之蝕刻進行的化合物，則其種類並非係受到特別限定者，以分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、及氫原子之中至少1種原子且在101kPa之壓力下之沸點為15℃以下之化合物為佳。

蝕刻化合物在101kPa之壓力下之沸點係以15℃以下為佳，以10℃以下為較佳，以0℃以下為更佳。以下展示蝕刻化合物之例。

【0022】作為分子內具有氟原子之蝕刻化合物之例，可舉出如，六氟化硫( $\text{SF}_6$ )、三氟化氮( $\text{NF}_3$ )、三氟化氯( $\text{ClF}_3$ )、七氟化碘( $\text{IF}_7$ )、三氟化磷( $\text{PF}_3$ )、四氟化矽( $\text{SiF}_4$ )、氟氣( $\text{F}_2$ )、三氟碘甲烷( $\text{CF}_3\text{I}$ )、氟化羰基( $\text{COF}_2$ )、次氟酸三氟甲酯( $\text{CF}_3\text{OF}$ )、碳數1以上3以下之鏈狀飽和全氟碳、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氫氟碳、碳數2以上5以下之不飽和全氟碳、碳數2以上4以下之不飽和氫氟碳、碳數3以上5以下之環狀全氟碳、及碳數3以上5以下之環狀氫氟碳。

【0023】作為碳數1以上3以下之鏈狀飽和全氟碳之具體例，可舉出如，四氟甲烷( $\text{CF}_4$ )、六氟乙烷( $\text{C}_2\text{F}_6$ )、八氟丙烷( $\text{C}_3\text{F}_8$ )。

作為碳數1以上3以下之鏈狀飽和氫氟碳之具體例，可舉出如，氟甲烷( $\text{CH}_3\text{F}$ )、二氟甲烷( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、三氟甲烷( $\text{CHF}_3$ )、氟乙烷( $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ )、二氟乙烷( $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ )、三氟乙烷

( $C_2H_3F_3$ )、四氟乙烷( $C_2H_2F_4$ )、五氟乙烷( $C_2HF_5$ )、氟丙烷( $C_3H_7F$ )、二氟丙烷( $C_3H_6F_2$ )、三氟丙烷( $C_3H_5F_3$ )、四氟丙烷( $C_3H_4F_4$ )、五氟丙烷( $C_3H_3F_5$ )、六氟丙烷( $C_3H_2F_6$ )、七氟丙烷( $C_3HF_7$ )。

【0024】作為碳數2以上5以下之不飽和全氟碳之具體例，可舉出如，四氟乙烯( $C_2F_4$ )、二氟乙炔( $C_2F_2$ )、六氟丙烯( $C_3F_6$ )、四氟丙炔( $C_3F_4$ )、八氟丁烯( $C_4F_8$ )、六氟丁炔( $C_4F_6$ )、八氟戊炔( $C_5F_8$ )。

作為碳數2以上4以下之不飽和氫氟碳之具體例，可舉出如，氟乙烯( $C_2H_3F$ )、二氟乙烯( $C_2H_2F_2$ )、三氟乙烯( $C_2HF_3$ )、氟丙烯( $C_3H_5F$ )、二氟丙烯( $C_3H_4F_2$ )、三氟丙烯( $C_3H_3F_3$ )、四氟丙烯( $C_3H_2F_4$ )、五氟丙烯( $C_3HF_5$ )、氟丙炔( $C_3H_3F$ )、二氟丙炔( $C_3H_2F_2$ )、三氟丙炔( $C_3HF_3$ )、二氟丁烯( $C_4H_6F_2$ )、三氟丁烯( $C_4H_5F_3$ )、五氟丁烯( $C_4H_3F_5$ )、六氟丁烯( $C_4H_2F_6$ )、七氟丁烯( $C_4HF_7$ )、氟丁炔( $C_4H_5F$ )、二氟丁炔( $C_4H_4F_2$ )、三氟丁炔( $C_4H_3F_3$ )、四氟丁炔( $C_4H_2F_4$ )、五氟丁炔( $C_4HF_5$ )。

【0025】作為碳數3以上5以下之環狀全氟碳之具體例，可舉出如，六氟環丙烷( $C_3F_6$ )、八氟環丁烷( $C_4F_8$ )、十氟環戊烷( $C_5F_{10}$ )。

作為碳數3以上5以下之環狀氫氟碳之具體例，可舉出如，氟環丙烷( $C_3H_5F$ )、二氟環丙烷( $C_3H_4F_2$ )、三氟環丙烷( $C_3H_3F_3$ )、四氟環丙烷( $C_3H_2F_4$ )、五氟環丙烷( $C_3HF_5$ )、七氟環丁烷( $C_4HF_7$ )。

尚且，本發明中，氫氟碳係意指烴所具有之氫原子之一部分被氟原子取代之化合物。

【0026】作為分子內具有氯原子之蝕刻化合物之例，可舉出如，三氯化硼( $\text{BCl}_3$ )、氯氣( $\text{Cl}_2$ )、氯化氫( $\text{HCl}$ )、三氟化氯( $\text{ClF}_3$ )、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氯化烴、及碳數2或3之不飽和氯化烴。

【0027】作為碳數1以上3以下之鏈狀飽和氯化烴之具體例，可舉出如，氯甲烷( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )、氯二氟甲烷( $\text{CHClF}_2$ )、氯氟甲烷( $\text{CH}_2\text{ClF}$ )、二氯氟甲烷( $\text{CHCl}_2\text{F}$ )、氯三氟甲烷( $\text{CClF}_3$ )、二氯二氟甲烷( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )、氯乙烷( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ )、氯二氟乙烷( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClF}_2$ )、氯四氟乙烷( $\text{C}_2\text{HClF}_4$ )、氯五氟乙烷( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ )、二氯四氟乙烷( $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ )、氯六氟丙烷( $\text{C}_3\text{HClF}_6$ )、氯七氟丙烷( $\text{C}_3\text{ClF}_7$ )、二氯六氟丙烷( $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ )。

【0028】作為碳數2或3之不飽和氯化烴之具體例，可舉出如氯乙烯( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ )、氯氟乙烯( $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$ )、氯二氟乙烯( $\text{C}_2\text{HClF}_2$ )、氯三氟乙烯( $\text{C}_2\text{ClF}_3$ )、氯三氟丙烯( $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClF}_3$ )、氯四氟丙烯( $\text{C}_3\text{HClF}_4$ )、氯五氟丙烯( $\text{C}_3\text{ClF}_5$ )。

【0029】作為分子內具有溴原子之蝕刻化合物之例，可舉出如，溴化氫( $\text{HBr}$ )、碳數1以上3以下之鏈狀飽和溴化烴、及碳數2之不飽和溴化烴。

作為碳數1以上3以下之鏈狀飽和溴化烴之具體例，可舉出如，溴甲烷( $\text{CH}_3\text{Br}$ )、溴二氟甲烷( $\text{CHBrF}_2$ )、溴氟甲

烷 ( $\text{CH}_2\text{BrF}$ )、溴三氟甲烷 ( $\text{CBrF}_3$ )、溴四氟乙烷 ( $\text{C}_2\text{HBrF}_4$ )、溴五氟乙烷 ( $\text{C}_2\text{BrF}_5$ )、溴七氟丙烷 ( $\text{C}_3\text{BrF}_7$ )。

【0030】作為碳數2之不飽和溴化烴之具體例，可舉出如，溴氟乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrF}$ )、溴二氟乙烯 ( $\text{C}_2\text{HBrF}_2$ )、溴三氟乙烯 ( $\text{C}_2\text{BrF}_3$ )。

作為分子內具有碘原子之蝕刻化合物之例，可舉出如，七氟化碘、碘化氫 ( $\text{HI}$ )、三氟碘甲烷、及五氟碘乙烷 ( $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ )。

作為分子內具有氫原子之蝕刻化合物之例，可舉出如，碳數1以上4以下之鏈狀飽和烴、碳數2以上4以下之不飽和烴、及碳數3或4之環狀烴。

作為碳數1以上4以下之鏈狀飽和烴之具體例，可舉出如，甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、丙烷 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、丁烷 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )。

【0031】作為碳數2以上4以下之不飽和烴之具體例，可舉出如，乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、丙烯 ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、丙炔 ( $\text{C}_3\text{H}_4$ )、丁烯 ( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、丁炔 ( $\text{C}_4\text{H}_6$ )。

作為碳數3或4之環狀烴之具體例，可舉出如，環丙烷 ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、環丁烷 ( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、環丁烯 ( $\text{C}_4\text{H}_6$ )。

該等蝕刻化合物係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。尚且，作為具體例之上述所示之蝕刻化合物之一部分會有存在異構物者，任意之異構物皆係能使用作為本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻化合物。

## 【0032】

[蝕刻氣體]

蝕刻氣體為含有上述蝕刻化合物之氣體。蝕刻氣體可為僅由上述蝕刻化合物所構成之氣體，也可為含有上述蝕刻化合物與稀釋氣體之混合氣體。又，亦可為含有上述蝕刻化合物與稀釋氣體與添加氣體之混合氣體。

稀釋氣體之種類只要係惰性氣體，即並非係受到特別限定者，可使用例如，選自氮氣(N<sub>2</sub>)、氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)、及氙(Xe)之至少1種。

【0033】相對於蝕刻氣體之總量，稀釋氣體之含量係以90體積%以下為佳，以50體積%以下為較佳。又，相對於蝕刻氣體之總量，稀釋氣體之含量係以10體積%以上為佳。

從提升蝕刻速度之觀點，相對於蝕刻氣體之總量，蝕刻氣體中之蝕刻化合物之含量係以5體積%以上為佳，以10體積%以上為較佳。又，從抑制蝕刻化合物之使用量之觀點，相對於蝕刻氣體之總量，以90體積%以下為佳，以80體積%以下為較佳。

【0034】蝕刻氣體係藉由混合構成蝕刻氣體之複數成分(蝕刻化合物、稀釋氣體等)而取得，且複數成分之混合係也皆可在腔室內外進行。即，可各自獨立地將構成蝕刻氣體之複數成分導入至腔室內，而在腔室內進行混合，亦可混合構成蝕刻氣體之複數成分而取得蝕刻氣體，且將取得之蝕刻氣體導入至腔室內。

【0035】

[高沸點雜質]

蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，在含有高沸點雜質時，由於相對於經氣化之蝕刻氣體之總量，所含有之全部種類之高沸點雜質之濃度總和為500體積ppm以下，故如前述般會不易產生因高沸點雜質之凝聚所造成之不良情況，且蝕刻速度及蝕刻選擇性為高。蝕刻氣體所含有之全部種類之高沸點雜質之濃度總和也可為0.01體積ppm以上300體積ppm以下。又，蝕刻氣體所含有之全部種類之高沸點雜質之各濃度皆亦可為0.01體積ppm以上。

尚且，本發明中，高沸點雜質係指分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少1種原子且在101kPa之壓力下之沸點為20℃以上之化合物。有蝕刻氣體或蝕刻化合物中含有1種或複數種高沸點雜質的情況。

【0036】蝕刻氣體或蝕刻化合物所含有之高沸點雜質之濃度係可使用例如，氣相層析法、紅外線分光分析法、紫外線可見光分光分析法、質量分析法等之方法來進行定量。在此，不含有高沸點雜質係意指使用氣相層析法、紅外線分光分析法、及質量分析法之任意方法皆無法進行定量的情況。

作為從蝕刻氣體或蝕刻化合物去除高沸點雜質的方法，可舉出例如，與吸附劑接觸的方法、使用膜來分離的方法、使用蒸餾來分離的方法等。若展示使用蒸餾來分離的方法之具體例，如可將蝕刻氣體或蝕刻化合物封入至不銹鋼製缸體中，在保持於缸體內壓下之蝕刻化合物之沸點

以下之溫度的狀態下(例如蝕刻化合物為二氟甲烷之情況，在些許高於1氣壓之缸體內壓下保持於-50℃之狀態下)，藉由後述實施例記載之方法等來取出氣相部，而分離高沸點雜質。藉由此種去除高沸點雜質的步驟，將蝕刻氣體所含有之高沸點雜質之濃度總和作成500體積ppm以下後，供給至蝕刻氣體為宜。

【0037】高沸點雜質之沸點為20℃以上且未滿200℃時，在低溫蝕刻中容易產生凝聚。

相對於經氣化之蝕刻氣體之總量，沸點為20℃以上且未滿60℃之高沸點雜質之濃度總和有必要為500體積ppm以下，以50體積ppm以下為佳，以1體積ppm以下為較佳。沸點為20℃以上且未滿60℃之高沸點雜質之濃度總和也可為0.01體積ppm以上。

沸點為20℃以上且未滿60℃之高沸點雜質之種類並非係受到特別限定者，可舉出例如，氟化氫(HF，沸點20℃)、溴分子(Br<sub>2</sub>，沸點58.8℃)、二氯甲烷(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，沸點40℃)、三氯三氟乙烷(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>，沸點47.7℃)、二氯三氟乙烷(C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>，沸點27.8℃)、二氯氟乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>F，沸點32℃)、碘甲烷(CH<sub>3</sub>I，沸點42.4℃)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>，沸點21.1℃)。

【0038】相對於經氣化之蝕刻氣體之總量，沸點為60℃以上且未滿100℃之高沸點雜質之濃度總和有必要為500體積ppm以下，以50體積ppm以下為佳，以1體積ppm以下為較佳。沸點為60℃以上且未滿100℃之高沸點雜質之濃

度總和也可為0.01體積ppm以上。

沸點為60℃以上且未滿100℃之高沸點雜質之種類並非係受到特別限定者，可舉出例如，乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，沸點78℃)、異丙醇( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ，沸點82.4℃)、氯仿( $\text{CHCl}_3$ ，沸點61.2℃)、四氯二氟乙烷( $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ ，沸點92.8℃)、苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ ，沸點80℃)、環己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ，沸點81℃)、六氟苯( $\text{C}_6\text{F}_6$ ，沸點80.5℃)、四氯乙烯( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ，沸點87.2℃)、三氯化磷( $\text{PCl}_3$ ，沸點74℃)。

【0039】相對於經氣化之蝕刻氣體之總量，沸點為100℃以上且未滿200℃之高沸點雜質之濃度總和有必要為500體積ppm以下，以50體積ppm以下為佳，以1體積ppm以下為較佳。沸點為100℃以上且未滿200℃之高沸點雜質之濃度總和也可為0.01體積ppm以上。

沸點為100℃以上且未滿200℃之高沸點雜質之種類並非係受到特別限定者，可舉出例如，水( $\text{H}_2\text{O}$ ，沸點100℃)、碘分子( $\text{I}_2$ ，沸點184.3℃)、四溴化炭素( $\text{CBr}_4$ ，沸點190℃)、三溴氟甲烷( $\text{CBr}_3\text{F}$ ，沸點108℃)、五氟化碘( $\text{IF}_5$ ，沸點104℃)、三溴化磷( $\text{PBr}_3$ ，沸點173.2℃)。

【0040】蝕刻氣體在含有高沸點雜質時，所含有之高沸點雜質之數量可為1種也可為2種以上。作為含有高沸點雜質之蝕刻氣體，尤其係可舉出如含有水、氟化氫、乙醇、異丙醇、氯仿、二氯甲烷、環己烷、苯、碘分子、及溴分子之中至少1種之蝕刻氣體。又，作為具體例之上述所示之高沸點雜質之一部分中存在有異構物，任意之異構

物皆係被包含於本實施形態之蝕刻方法中之高沸點雜質中。

尚且，蝕刻氣體中亦可含有沸點未滿 $20^{\circ}\text{C}$ 之化合物作為雜質。相對於經氣化之蝕刻氣體之總量，沸點未滿 $20^{\circ}\text{C}$ 之雜質之濃度總和係以1000體積ppm以下為佳，以50體積ppm以下為較佳，以1體積ppm以下為更佳。沸點未滿 $20^{\circ}\text{C}$ 之雜質之濃度總和也可為0.01體積ppm以上。

#### 【0041】

[蝕刻步驟之溫度條件]

由於本實施形態之蝕刻方法為低溫蝕刻，故係將被蝕刻構件之溫度作成 $0^{\circ}\text{C}$ 以下來進行蝕刻，以將被蝕刻構件之溫度作成 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下為佳，以作成 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下為較佳。若將被蝕刻構件之溫度作成上述範圍內來進行蝕刻，則能在更低蝕率下進行蝕刻。

在此，溫度條件之溫度係指被蝕刻構件之溫度，但也使用設置於蝕刻裝置腔室內之支撐被蝕刻構件之載台的溫度。

關於進行蝕刻時所產生之電漿與被蝕刻構件之間之構成電位差之偏功率，根據所欲之蝕刻形狀而選自0~10000W即可，在進行選擇性蝕刻時則以0~1000W程度為佳。

#### 【0042】

[蝕刻步驟之壓力條件]

本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻步驟之壓力條件並非

係受到特別限定者，以作成10Pa以下為佳，以作成5Pa以下為較佳。壓力條件若在上述範圍內，則容易使電漿安定地產生。另一方面，蝕刻步驟之壓力條件係以0.05Pa以上為佳。壓力條件若在上述範圍內，則產生諸多電離離子而容易取得充足之電漿密度。

蝕刻氣體之流量係因應腔室之容積或將腔室內予以減壓之排氣設備之能力，以腔室內之壓力會保持固定之方式來適宜設定即可。

#### 【0043】

##### [被蝕刻構件]

藉由本實施形態之蝕刻方法來進行蝕刻之被蝕刻構件係具有蝕刻對象之蝕刻對象物，且亦可更具有非蝕刻對象之非蝕刻對象物。

在被蝕刻構件具有蝕刻對象物與非蝕刻對象物之情況，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，也可為以蝕刻對象物與非蝕刻對象物之混合物所形成的構件。又，被蝕刻構件亦可具有蝕刻對象物、非蝕刻對象物以外者。

又，被蝕刻構件之形狀並非係受到特別限定者，例如，也可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。作為被蝕刻構件之例，可舉出如，前述之半導體基板。

#### 【0044】

##### [蝕刻對象物]

蝕刻對象物可為僅以含有矽之材料所形成者，可為具

有僅以含有矽之材料所形成之部分與以其他材質所形成之部分者，也可為以含有矽之材料與其他材質之混合物所形成者。作為含有矽之材料，可舉出例如，氧化矽、氮化矽、聚矽、矽鍺(SiGe)。該等含有矽之材料係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0045】作為氧化矽之例，可舉出如二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )。又，氮化矽係指以任意比例具有矽及氮之化合物，可舉出如 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 為例。氮化矽之純度並無特別限定，以30質量%以上為佳，較佳為60質量%以上，更佳為90質量%以上。

又，蝕刻對象物之形狀並非係受到特別限定者，例如，可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。並且，蝕刻對象物上可形成也可不形成圖型或孔等之形狀。

#### 【0046】

[非蝕刻對象物]

非蝕刻對象物由於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為極慢，故即使藉由本實施形態之蝕刻方法來進行蝕刻，蝕刻仍幾乎不會進行者。非蝕刻對象物只要係具有如上述般之性質，即並非係受到特別限定者，可舉出例如，光阻、非晶碳、氮化鈦，或銅、鎳、鈷等之金屬，或該等金屬之氧化物、氮化物。該等之中，從操作性及取得容易性之觀點，以光阻、非晶碳為較佳。

【0047】又，非蝕刻對象物係可使用作為抑制利用蝕刻氣體之蝕刻對象物之蝕刻用之阻劑或遮罩。故，本實施

形態之蝕刻方法由於能利用在將經圖型化之非蝕刻對象物利用作為阻劑或遮罩，而將蝕刻對象物加工成指定形狀(例如，將被蝕刻構件所具有之膜狀蝕刻對象物加工成指定膜厚)等之方法，故能適宜使用於半導體元件之製造。又，由於非蝕刻對象物幾乎不會受到蝕刻，故可抑制半導體元件中本應不被蝕刻之部分受到蝕刻，且可防止因蝕刻而喪失半導體元件之特性。

【0048】其次，參照圖1並同時說明能實施本實施形態之蝕刻方法之蝕刻裝置之構成之一例，與使用該蝕刻裝置之蝕刻方法之一例。圖1之蝕刻裝置為使用電漿來進行蝕刻之電漿蝕刻裝置。首先，說明關於圖1之蝕刻裝置。

【0049】圖1之蝕刻裝置具備：在內部進行蝕刻之腔室3、在腔室3之內部生成電漿之電漿產生裝置(未圖示)、在腔室3之內部將進行蝕刻之被蝕刻構件4予以支撐之載台5、隔著載台5而使被蝕刻構件4冷卻之冷卻部6、測量被蝕刻構件4之溫度之溫度計(未圖示)、將腔室3之內部予以減壓之真空泵8，及測量腔室3之內部壓力之壓力計7。

電漿產生裝置之電漿生成機構之種類並非係受到特別限定者，可為對平行板施加高頻電壓者，也可為對線圈留通高頻電流者。在電漿中若對被蝕刻構件4施加高頻電壓，則由於會對被蝕刻構件4附加負電壓，正離子會高速且垂直地入射至被蝕刻構件4，故變得能異向性蝕刻。圖1之蝕刻裝置中，載台5與電漿產生裝置之高頻電源受到連接，而變得能對載台5施加高頻電壓。

【0050】又，圖1之蝕刻裝置具備對腔室3之內部供給蝕刻氣體之蝕刻氣體供給部。該蝕刻氣體供給部具有：供給蝕刻化合物氣體之蝕刻化合物氣體供給部1、供給稀釋氣體之稀釋氣體供給部2、連接蝕刻化合物氣體供給部1與腔室3之配管、及連接稀釋氣體供給部2與腔室3之配管。尚且，可在與稀釋氣體供給部2相同之形態下，一併設置供給添加氣體之設備(未圖示)。又，被供給至腔室3內之蝕刻氣體等之氣體係經由未圖示之排氣用配管而能排出至腔室3外。

【0051】且，在使用蝕刻化合物氣體作為蝕刻氣體之情況，藉由使用真空泵8將腔室3內部減壓後，從蝕刻化合物氣體供給部1送出蝕刻化合物氣體，經由配管而將蝕刻化合物氣體供給至腔室3即可。

又，在使用蝕刻化合物氣體與惰性氣體等之稀釋氣體之混合氣體作為蝕刻氣體之情況，藉由使用真空泵8將腔室3內部減壓後，從蝕刻化合物氣體供給部1送出蝕刻化合物氣體，並一同從稀釋氣體供給部2送出稀釋氣體即可。藉此，在腔室3內蝕刻化合物氣體與稀釋氣體受到混合而成為蝕刻氣體。

【0052】本實施形態之蝕刻方法係可使用如圖1之蝕刻裝置般之在半導體元件製造步驟中所使用之一般性電漿蝕刻裝置，且能使用之蝕刻裝置之構成並無特別限定。

例如，腔室3之溫度調節機構之構成由於係只要能將被蝕刻構件4之溫度調節成任意溫度即可，故可為如圖1之

蝕刻裝置般使用裝在外部之冷卻部6從腔室3之外側來冷卻載台5之構成，也可為在載台5上直接具備冷卻載台5之冷卻部的構成。

#### [實施例]

【0053】以下展示實施例及比較例來更加具體說明本發明。調製出以各種濃度來含有高沸點雜質之蝕刻化合物之氣體。以下說明蝕刻化合物之氣體之調製例。

#### 【0054】

##### (調製例1)

準備5個錳鋼製之容量1L缸體(能密閉之圓筒型容器)。將該等缸體依序稱為缸體A、缸體B、缸體C、缸體D、缸體E。藉由對缸體A填充二氟甲烷(壓力101kPa下之沸點： $-52^{\circ}\text{C}$ )500g，並冷卻至 $-50^{\circ}\text{C}$ 使其液化，在些許高於100kPa之壓力狀態下使其形成液相部與氣相部。缸體B、C、D、E係使用真空泵將內部減壓至1kPa以下後冷卻至 $-196^{\circ}\text{C}$ 。

【0055】從缸體A之存在氣相部之上側出口取出二氟甲烷之氣體400g並移送至減壓狀態之缸體B。將殘留於缸體A之二氟甲烷100g作為試樣1-1。其後，從上側出口取出殘留於缸體A之二氟甲烷之氣體，並使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表1。尚且，雜質濃度之測量係對於氟化氫與水採用紅外線分光分析法，對於二氯甲烷與三氯甲烷採

用氣相層析法來進行。

【 0056】

【表 1】

|        | 氟化氫    | 水       | 二氟甲烷   | 三氟甲烷    |
|--------|--------|---------|--------|---------|
|        | 沸點 20℃ | 沸點 100℃ | 沸點 40℃ | 沸點 -82℃ |
| 試樣 1-1 | 9523   | 5329    | 8492   | 1       |
| 試樣 1-2 | 1225   | 483     | 1103   | 17      |
| 試樣 1-3 | 203    | 68      | 174    | 187     |
| 試樣 1-4 | 54     | 8       | 32     | 983     |
| 試樣 1-5 | 6      | 1       | 4      | 5822    |

\*) 數值之單位為體積ppm。

【 0057】 其次，使缸體 B 之溫度升溫至 -50℃ 而形成液相部與氣相部，從缸體 B 之存在氣相部之上側出口取出二氟甲烷之氣體 300g，並移送至減壓狀態之缸體 C。將殘留於缸體 B 之二氟甲烷 100g 作為試樣 1-2。其後，從上側出口取出殘留於缸體 B 之二氟甲烷之氣體，並使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 1。

【 0058】 進一步，將缸體 C 之溫度升溫至 -50℃ 而形成液相部與氣相部，從缸體 C 之存在氣相部之上側出口取出二氟甲烷之氣體 200g，並移送至減壓狀態之缸體 D。將殘留於缸體 C 之二氟甲烷 100g 作為試樣 1-3。其後，從上側出口取出殘留於缸體 C 之二氟甲烷之氣體，並使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 1。

【 0059】 進一步，將缸體 D 之溫度升溫至 -50℃ 而形成液相部與氣相部，從缸體 D 之存在氣相部之上側出口取出二氟甲烷之氣體 100g，並移送至減壓狀態之缸體 E。將殘

留於缸體 D 之二氟甲烷 100g 作為試樣 1-4。其後，從上側出口取出殘留於缸體 D 之二氟甲烷之氣體，並使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 1。

又，將缸體 E 內之二氟甲烷 100g 作為試樣 1-5。從缸體 E 之存在氣相部之上側出口取出二氟甲烷之氣體，並使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 1。

【 0060】

(調製例 2)

除了使用氯氣(壓力 101kPa 下之沸點：-34℃)作為蝕刻化合物之點，與將液化溫度作成 -30℃ 之點以外，其他係與進行與調製例 1 相同之操作，而調製出試樣 2-1~2-5。然後，使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量個別試樣所含有之高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 2。尚且，雜質之濃度之測量係對於氯化氫與水採用紅外線分光分析法，對於二氯甲烷與氯仿採用氣相層析法來進行。

【 0061】

【表 2】

|        | 二氯甲烷   | 氯仿     | 水       | 氯化氫     |
|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 沸點 40℃ | 沸點 61℃ | 沸點 100℃ | 沸點 -85℃ |
| 試樣 2-1 | 6411   | 1582   | 10437   | 1       |
| 試樣 2-2 | 1252   | 288    | 1003    | 5       |
| 試樣 2-3 | 203    | 64     | 105     | 37      |
| 試樣 2-4 | 33     | 15     | 12      | 403     |
| 試樣 2-5 | 7      | 4      | 2       | 2873    |

\*) 數值之單位為體積ppm。

【 0062】

(調製例 3)

除了使用溴化氫(壓力 101kPa 下之沸點：-66℃)作為蝕刻化合物之點，與將液化溫度作成 -60℃ 之點以外，其他係與進行與調製例 1 相同之操作、而調製出試樣 3-1~3-5。然後，使用紅外線分光分析法與氣相層析法與質量分析法來測量個別試樣所含有之高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 3。尚且，雜質之濃度之測量係對於水採用紅外線分光分析法，對於二氧化碳採用氣相層析法，對於溴分子採用質量分析法來進行。

【 0063】

【表 3】

|        | 溴        | 水       | 二氧化碳      |
|--------|----------|---------|-----------|
|        | 沸點 58.5℃ | 沸點 100℃ | 沸點 -78.5℃ |
| 試樣 3-1 | 12048    | 11092   | 4         |
| 試樣 3-2 | 1921     | 1021    | 21        |
| 試樣 3-3 | 224      | 98      | 98        |
| 試樣 3-4 | 36       | 10      | 873       |
| 試樣 3-5 | 8        | 1       | 5729      |

\*) 數值之單位為體積ppm。

【 0064】

(調製例 4)

除了使用三氟碘甲烷(壓力 101kPa 下之沸點：-23℃)作為蝕刻化合物之點，與將液化溫度作成 -20℃ 之點以外，其他係與進行與調製例 1 相同之操作，而調製出試樣 4-1~4-5。然後，使用紅外線分光分析法與質量分析法來測量個別試樣所含有之高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 4。尚且，雜質之濃度之測量係對於水、氟

化氫、碘化氫採用紅外線分光分析法，對於碘分子採用質量分析法來進行。

【 0065】

【表 4】

|        | 碘         | 水       | 氟化氫    | 碘化氫     |
|--------|-----------|---------|--------|---------|
|        | 沸點 184.3℃ | 沸點 100℃ | 沸點 20℃ | 沸點 -35℃ |
| 試樣 4-1 | 14032     | 5031    | 4288   | 51      |
| 試樣 4-2 | 1014      | 783     | 1108   | 134     |
| 試樣 4-3 | 114       | 94      | 210    | 382     |
| 試樣 4-4 | 9         | 11      | 61     | 1082    |
| 試樣 4-5 | 1         | 2       | 15     | 3243    |

\*) 數值之單位為體積ppm。

【 0066】

(調製例 5)

除了使用丙烯(壓力 101kPa 下之沸點：-48℃)作為蝕刻化合物之點，與將液化溫度作成 -45℃ 之點以外，其他係與進行與調製例 1 相同之操作，而調製出試樣 5-1~5-5。然後，使用紅外線分光分析法與氣相層析法來測量個別試樣所含有之高沸點雜質等之各種雜質之濃度。將結果展示於表 5。尚且，雜質之濃度之測量係對於水採用紅外線分光分析法，對於苯、環己烷、乙烷採用氣相層析法來進行。

【 0067】

【表 5】

|        | 苯      | 環己烷    | 水       | 乙烷      |
|--------|--------|--------|---------|---------|
|        | 沸點 80℃ | 沸點 81℃ | 沸點 100℃ | 沸點 -89℃ |
| 試樣 5-1 | 9374   | 8203   | 12076   | 3       |
| 試樣 5-2 | 1052   | 983    | 1186    | 13      |
| 試樣 5-3 | 114    | 108    | 110     | 121     |
| 試樣 5-4 | 14     | 9      | 13      | 913     |
| 試樣 5-5 | 3      | 2      | 3       | 5722    |

\*) 數值之單位為體積ppm。

**【 0068 】**

(實施例 1)

在半導體晶圓之表面上形成厚度 1000nm 之氮化矽膜，更在其之上形成厚度 500nm 之阻劑膜。藉由進行曝光及顯影而在阻劑膜形成直徑 200nm 之孔，並將此作為試驗體。然後，使用蝕刻氣體來進行試驗體之蝕刻。

使用 SAMCO 股份有限公司製之 ICP 蝕刻裝置 RIE-230iP 作為蝕刻裝置。具體而言，將試樣 1-5 之二氟甲烷以流量 10mL/min，將氬以流量 40mL/min，來個別獨立地導入至腔室內，在腔室內進行混合而調製出蝕刻氣體。

**【 0069 】** 其次，以 500W 施加高頻電壓，在腔室內使蝕刻氣體電漿化。然後，在壓力 3Pa、試驗體之溫度 -50℃、偏功率 100W 之蝕刻條件下，進行腔室內之試驗體之蝕刻 1 分鐘。

蝕刻結束後，將試驗體之溫度作成 20℃，並一同將氬以流量 40mL/min 來導入至腔室內來沖洗試驗體之表面。

**【 0070 】** 沖洗結束後，從腔室內取出試驗體並裁切，使用掃描型電子顯微鏡觀察該剖面且測量氮化矽膜之厚度，並算出氮化矽膜之蝕刻速度。又，確認是否產生弓翹及蝕刻終止。將結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 84nm/min 正常地進行蝕刻。尚且，關於有無產生弓翹及蝕刻終止，則係從剖面之在掃描型顯微鏡中之觀察結果來判定者。

**【 0071 】**

【表 6】

|        | 蝕刻化合物                                          | 試樣編號 | 高沸點雜質濃度<br>(體積ppm) | 溫度<br>(°C) | 蝕刻速度<br>(nm/min) | 弓翹 | 蝕刻終止 |
|--------|------------------------------------------------|------|--------------------|------------|------------------|----|------|
| 實施例 1  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-5  | 2                  | -50        | 84               | 無  | 無    |
| 實施例 2  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-5  | 2                  | -5         | 80               | 無  | 無    |
| 參考例 1  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-5  | 2                  | 25         | 79               | 無  | 無    |
| 實施例 3  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-4  | 19                 | -50        | 87               | 無  | 無    |
| 實施例 4  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-3  | 89                 | -50        | 91               | 無  | 無    |
| 比較例 1  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-2  | 562                | -50        | 83               | 產生 | 無    |
| 比較例 2  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-1  | 4669               | -50        | 33               | 產生 | 產生   |
| 比較例 3  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-1  | 4669               | -5         | 81               | 產生 | 微量產生 |
| 比較例 4  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                 | 1-1  | 4669               | 25         | 74               | 產生 | 無    |
| 實施例 5  | Cl <sub>2</sub>                                | 2-5  | 3                  | -50        | 121              | 無  | 無    |
| 實施例 6  | Cl <sub>2</sub>                                | 2-4  | 12                 | -50        | 118              | 無  | 無    |
| 實施例 7  | Cl <sub>2</sub>                                | 2-3  | 74                 | -50        | 119              | 無  | 無    |
| 比較例 5  | Cl <sub>2</sub>                                | 2-2  | 509                | -50        | 47               | 無  | 產生   |
| 比較例 6  | Cl <sub>2</sub>                                | 2-1  | 3686               | -50        | 32               | 無  | 產生   |
| 實施例 8  | HBr                                            | 3-5  | 2                  | -50        | 63               | 無  | 無    |
| 實施例 9  | HBr                                            | 3-4  | 9                  | -50        | 67               | 無  | 無    |
| 實施例 10 | HBr                                            | 3-3  | 64                 | -50        | 64               | 無  | 無    |
| 比較例 7  | HBr                                            | 3-2  | 588                | -50        | 28               | 無  | 產生   |
| 比較例 8  | HBr                                            | 3-1  | 4628               | -50        | 21               | 無  | 產生   |
| 實施例 11 | CF <sub>3</sub> I                              | 4-5  | 4                  | -50        | 71               | 無  | 無    |
| 實施例 12 | CF <sub>3</sub> I                              | 4-4  | 16                 | -50        | 74               | 無  | 無    |
| 實施例 13 | CF <sub>3</sub> I                              | 4-3  | 84                 | -50        | 81               | 無  | 無    |
| 比較例 9  | CF <sub>3</sub> I                              | 4-2  | 581                | -50        | 33               | 產生 | 產生   |
| 比較例 10 | CF <sub>3</sub> I                              | 4-1  | 4670               | -50        | 18               | 產生 | 產生   |
| 實施例 14 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub> | 5-5  | 2                  | -50        | 137              | 無  | 無    |
| 實施例 15 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub> | 5-4  | 7                  | -50        | 133              | 無  | 無    |
| 實施例 16 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub> | 5-3  | 66                 | -50        | 134              | 無  | 無    |
| 比較例 11 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub> | 5-2  | 644                | -50        | 42               | 無  | 產生   |
| 比較例 12 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +CF <sub>4</sub> | 5-1  | 5931               | -50        | 39               | 無  | 產生   |

【 0072】

(實施例 2)

除了將試驗體之溫度作成-5℃之點以外，其他係進行與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 80nm/min 正常地進行蝕刻。

【 0073】

(參考例 1)

除了將試驗體之溫度作成 25℃之點以外，其他係進行與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜

之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度79nm/min正常地進行蝕刻。

#### 【0074】

(實施例3)

除了取代試樣1-5之二氟甲烷而改用試樣1-4之二氟甲烷之點以外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度87nm/min正常地進行蝕刻。

#### 【0075】

(實施例4)

除了取代試樣1-5之二氟甲烷而改用試樣1-3之二氟甲烷之點以外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度91nm/min正常地進行蝕刻。

#### 【0076】

(比較例1)

除了取代試樣1-5之二氟甲烷而改用試樣1-2之二氟甲烷之點以外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及

蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，觀測到在氮化矽膜之中阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。蝕刻速度為83nm/min。

#### 【0077】

(比較例2)

除了取代試樣1-5之二氟甲烷而改用試樣1-1之二氟甲烷之點外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，觀測到在氮化矽膜之中阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。又，蝕刻速度為33nm/min，確認到產生蝕刻終止。

#### 【0078】

(比較例3)

除了將試驗體之溫度作成-5℃之點以外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，觀測到在氮化矽膜之中阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。蝕刻速度為81nm/min。

#### 【0079】

(比較例4)

除了將試驗體之溫度作成25℃之點以外，其他係進行

與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，觀測到在氮化矽膜之中阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。蝕刻速度為 74nm/min。

#### 【 0080】

(實施例 5)

除了取代厚度 1000nm 之氮化矽膜之而改為形成厚度 1000nm 之聚矽膜之點，與取代試樣 1-5 之二氟甲烷而改用試樣 2-5 之氯氣之點以外，其他係進行與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 121nm/min 正常地進行蝕刻。

#### 【 0081】

(實施例 6)

除了取代 2-5 之氯氣而改用試樣 2-4 之氯氣之點以外，其他係進行與實施例 5 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 118nm/min 正常地進行蝕刻。

#### 【 0082】

(實施例 7)

除了取代 2-5 之氯氣而改用試樣 2-3 之氯氣之點以外，

其他係進行與實施例 5 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 119nm/min 正常地進行蝕刻。

**【 0083 】**

(比較例 5)

除了取代 2-5 之氯氣而改用試樣 2-2 之氯氣之點以外，其他係進行與實施例 5 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，蝕刻速度為 47nm/min，確認到產生蝕刻終止。

**【 0084 】**

(比較例 6)

除了取代 2-5 之氯氣而改用試樣 2-1 之氯氣之點以外，其他係進行與實施例 5 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，蝕刻速度為 32nm/min，確認到產生蝕刻終止。

**【 0085 】**

(實施例 8)

除了取代厚度 1000nm 之氮化矽膜而改為形成厚度 1000nm 之聚矽膜之點，與取代試樣 1-5 之二氟甲烷而改用試樣 3-5 之溴化氫之點以外，其他係進行與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否

有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度63nm/min正常地進行蝕刻。

**【0086】**

(實施例9)

除了取代3-5之溴化氫而改用試樣3-4之溴化氫之點以外，其他係進行與實施例8相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度67nm/min正常地進行蝕刻。

**【0087】**

(實施例10)

除了取代3-5之溴化氫而改用試樣3-3之溴化氫之點以外，其他係進行與實施例8相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度64nm/min正常地進行蝕刻。

**【0088】**

(比較例7)

除了取代3-5之溴化氫而改用試樣3-2之溴化氫之點以外，其他係進行與實施例8相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，蝕刻速度為28nm/min，確認到產生蝕刻終止。

**【 0089】**

(比較例 8)

除了取代 3-5 之溴化氫而改用試樣 3-1 之溴化氫之點以外，其他係進行與實施例 8 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將聚矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，蝕刻速度為 21nm/min，確認到產生蝕刻終止。

**【 0090】**

(實施例 11)

除了取代厚度 1000nm 之氮化矽膜而改為形成厚度 1000nm 之氧化矽膜之點，與取代試樣 1-5 之二氟甲烷而改用試樣 4-5 之三氟碘甲烷之點以外，其他係進行與實施例 1 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氧化矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 71nm/min 正常地進行蝕刻。

**【 0091】**

(實施例 12)

除了取代 4-5 之三氟碘甲烷而改用試樣 4-4 之三氟碘甲烷之點以外，其他係進行與實施例 11 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氧化矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 74nm/min 正常地進行蝕刻。

**【 0092】****(實施例 13)**

除了取代 4-5 之三氟碘甲烷而改用試樣 4-3 之三氟碘甲烷之點以外，其他係進行與實施例 11 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氧化矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 81nm/min 正常地進行蝕刻。

**【 0093】****(比較例 9)**

除了取代 4-5 之三氟碘甲烷而改用試樣 4-2 之三氟碘甲烷之點以外，其他係進行與實施例 11 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氧化矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，觀測到氧化矽膜之中在阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。又，蝕刻速度為 33nm/min，確認到產生蝕刻終止。

**【 0094】****(比較例 10)**

除了取代 4-5 之三氟碘甲烷而改用試樣 4-1 之三氟碘甲烷之點以外，其他係進行與實施例 11 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氧化矽膜之蝕刻速度，與是否有產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，觀測到氧化矽膜之中在阻劑膜之正下部分產生孔之直徑變大的弓

翹，且確認到已進行橫方向之蝕刻。又，蝕刻速度為18nm/min，確認到產生蝕刻終止。

#### 【0095】

##### (實施例14)

除了取代試樣1-5之二氟甲烷而改用試樣5-5之丙烯與純度99.99體積%之四氟甲烷之混合物的點以外，其他係進行與實施例1相同之操作來進行試驗體之蝕刻。若詳述之，將試樣5-5之丙烯以流量10mL/min，將四氟甲烷以流量10mL/min，將氬以流量30mL/min，來個別獨立地導入至腔室內，在腔室內進行混合而調製出蝕刻氣體。

將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度137nm/min正常地進行蝕刻。

#### 【0096】

##### (實施例15)

除了取代試樣5-5之丙烯而改用試樣5-4之丙烯之點以外，其他係進行與實施例14相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表6。如表6所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度133nm/min正常地進行蝕刻。

#### 【0097】

##### (實施例16)

除了取代試樣 5-5 之丙烯而改用試樣 5-3 之丙烯之點以外，其他係進行與實施例 14 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，確認到並無產生弓翹及蝕刻終止，且以蝕刻速度 134nm/min 正常地進行蝕刻。

#### 【 0098】

(比較例 11)

除了取代試樣 5-5 之丙烯而改用試樣 5-2 之丙烯之點以外，其他係進行與實施例 14 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，蝕刻速度為 42nm/min，確認到產生蝕刻終止。

#### 【 0099】

(比較例 12)

除了取代試樣 5-5 之丙烯而改用試樣 5-1 之丙烯之點以外，其他係進行與實施例 14 相同之操作來進行試驗體之蝕刻。將氮化矽膜之蝕刻速度，與是否產生弓翹及蝕刻終止之確認結果展示於表 6。如表 6 所示般，蝕刻速度為 39nm/min，確認到產生蝕刻終止。

#### 【符號說明】

#### 【 0100】

1:蝕刻化合物氣體供給部

2:稀釋氣體供給部

3:腔室

4:被蝕刻構件

5:載台

6:冷卻部

7:壓力計

8:真空泵

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種蝕刻方法，其具備：將具有蝕刻對象物之被蝕刻構件之溫度作成 $0^{\circ}\text{C}$ 以下，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與前述被蝕刻構件接觸而蝕刻前述蝕刻對象物的蝕刻步驟，其中該蝕刻對象物含有矽，

前述蝕刻氣體含有或不含有高沸點雜質，該高沸點雜質為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、氫原子、及氧原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為 $20^{\circ}\text{C}$ 以上之化合物，

在含有前述高沸點雜質時，所含有之全部種類之前述高沸點雜質之濃度總和為 $500$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

【請求項2】如請求項1之蝕刻方法，其中所含有之全部種類之前述高沸點雜質之濃度總和為 $0.01$ 體積 $\text{ppm}$ 以上 $300$ 體積 $\text{ppm}$ 以下。

【請求項3】如請求項1或2之蝕刻方法，其中前述高沸點雜質為水、氟化氫、乙醇、異丙醇、氯仿、二氯甲烷、環己烷、苯、碘分子、及溴分子之中至少1種。

【請求項4】如請求項1或2之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、及氫原子之中至少1種原子且在 $101\text{kPa}$ 之壓力下之沸點為 $15^{\circ}\text{C}$ 以下之化合物。

【請求項5】如請求項4之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氟原子之化合物，且為六氟化硫、三氟化氮、三氟化氯、七氟化碘、三氟化磷、四氟化矽、氟

氣、三氟碘甲烷、氟化羰基、次氟酸三氟甲酯、碳數1以上3以下之鏈狀飽和全氟碳、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氫氟碳、碳數2以上5以下之不飽和全氟碳、碳數2以上4以下之不飽和氫氟碳、碳數3以上5以下之環狀全氟碳、及碳數3以上5以下之環狀氫氟碳之中至少1種。

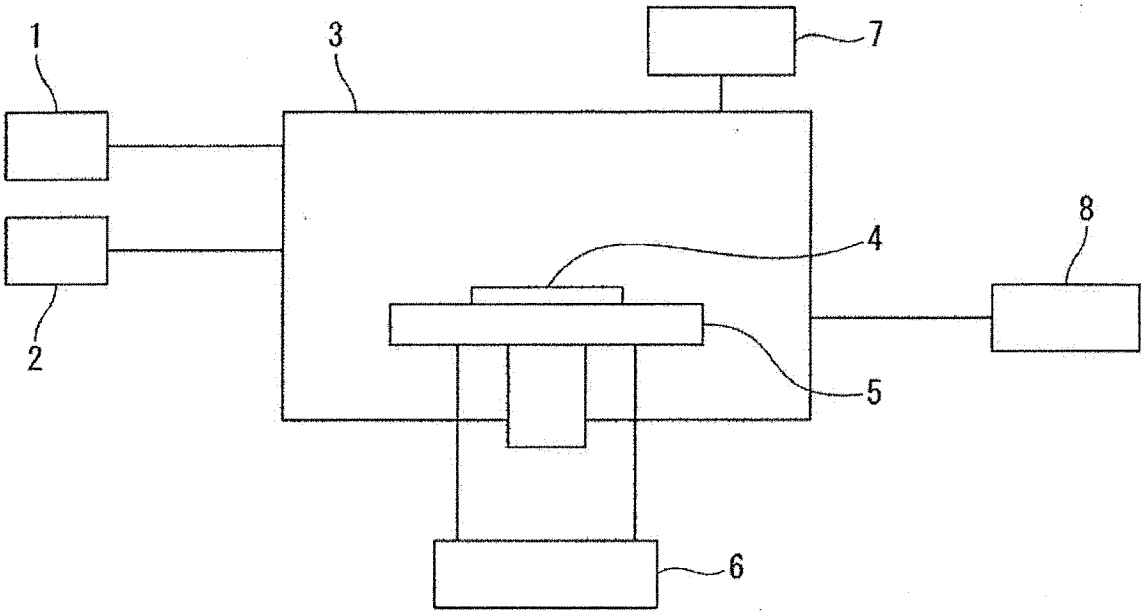
【請求項6】如請求項4之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氯原子之化合物，且為三氯化硼、氯氣、氯化氫、三氟化氯、碳數1以上3以下之鏈狀飽和氯化烴、及碳數2或3之不飽和氯化烴之中至少1種。

【請求項7】如請求項4之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有溴原子之化合物，且為溴化氫、碳數1以上3以下之鏈狀飽和溴化烴、及碳數2之不飽和溴化烴之中至少1種。

【請求項8】如請求項4之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有碘原子之化合物，且為七氟化碘、碘化氫、三氟碘甲烷、及五氟碘乙烷之中至少1種。

【請求項9】如請求項4之蝕刻方法，其中前述蝕刻化合物為分子內具有氫原子之化合物，且為碳數1以上4以下之鏈狀飽和烴、碳數2以上4以下之不飽和烴、及碳數3或4之環狀烴之中至少1種。

【發明圖式】



【圖 1】