



(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 202433589 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112150541 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 25 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/3065(2006.01)* *H01L21/308 (2006.01)*
H01L21/311 (2006.01) *H01L21/321 (2006.01)*
H01L21/67 (2006.01) *H01L21/768 (2006.01)*
H01J37/32 (2006.01)

(30)優先權：2022/12/30 美國 18/091,528

(71)申請人：法商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：郭翔宇 GUO, XIANGYU (CN)；斯塔福德 南森 STAFFORD, NATHAN (US)；比
爾泰克 史考特 BILTEK, SCOTT (US)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

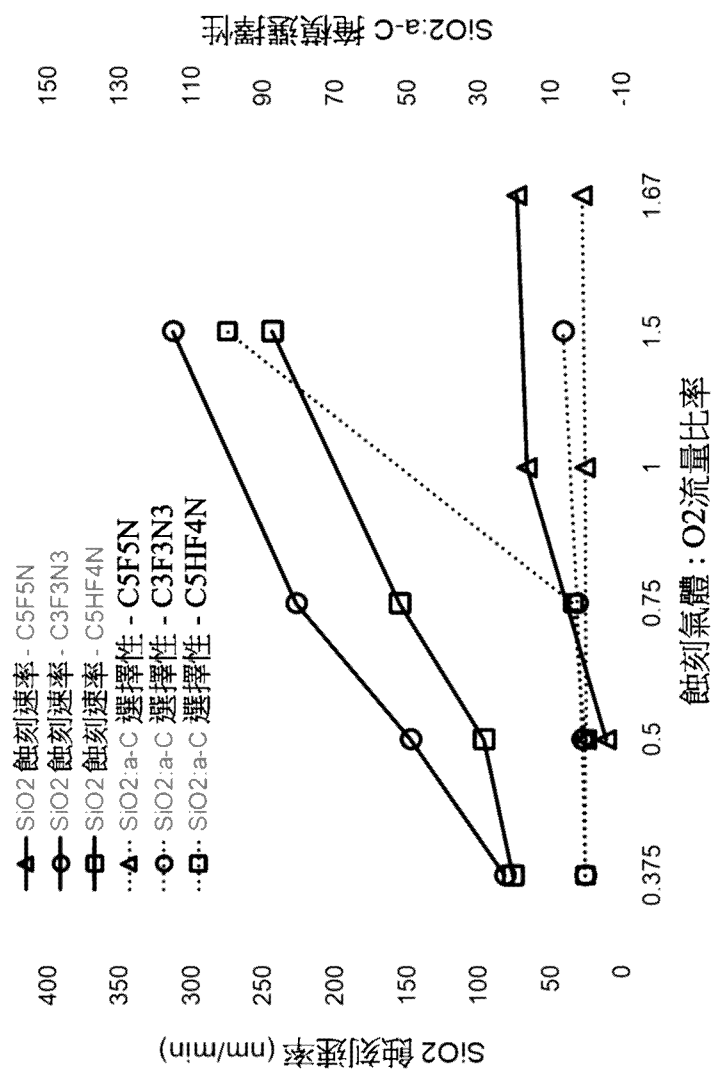
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 70 頁

(54)名稱
用於電漿蝕刻和沈積之含氮芳香族或環結構分子

(57)摘要
一種用於形成基本上垂直的結構之方法，該方法包括：將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣，該襯底具有設置在其上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層；將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及使蝕刻反應在未被該圖案化的掩模層覆蓋的該膜與該經活化的含氮環狀化合物之間進行，以從該圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜，從而形成該基本上垂直的結構，其中該含氮環狀化合物減少沿該基本上垂直的結構的側壁在其側壁上形成導電性側壁鈍化層積聚的電荷。還揭露了一種在襯底上沈積導電性聚合物層之方法以及一種循環方法。

A method for forming a substantially vertical structure comprises: exposing a substrate to a vapor of an additive comprising a nitrogen-containing cyclic compound, the substrate having a film disposed thereon and a patterned mask layer disposed on the film, activating a plasma to produce an activated nitrogen-containing cyclic compound, and allowing an etching reaction to proceed between the film uncovered by the patterned mask layer and the activated nitrogen-containing cyclic compound to selectively etch the film from the patterned mask layer, thereby forming the substantially vertical structure, wherein the nitrogen-containing cyclic compound reduces a charge that builds up along sidewalls of the substantially vertical structure forming a conductive sidewall passivation layer on the sidewalls thereof. A method of depositing a conductive polymer layer on a substrate and a cyclic method are also disclosed.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於電漿蝕刻和沈積之含氮芳香族或環結構分子

【英文發明名稱】 NITROGEN-CONTAINING AROMATIC OR RING

STRUCTURE MOLECULES FOR PLASMA ETCH AND DEPOSITION

【中文】

一種用於形成基本上垂直的結構之方法，該方法包括：將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣，該襯底具有設置在其上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層；將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及使蝕刻反應在未被該圖案化的掩模層覆蓋的該膜與該經活化的含氮環狀化合物之間進行，以從該圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜，從而形成該基本上垂直的結構，其中該含氮環狀化合物減少沿該基本上垂直的結構的側壁在其側壁上形成導電性側壁鈍化層積聚的電荷。還揭露了一種在襯底上沈積導電性聚合物層之方法以及一種循環方法。

【英文】

A method for forming a substantially vertical structure comprises: exposing a substrate to a vapor of an additive comprising a nitrogen-containing cyclic compound, the substrate having a film disposed thereon and a patterned mask layer disposed on the film, activating a plasma to produce an activated nitrogen-containing cyclic compound, and allowing an etching reaction to proceed between the film uncovered by the patterned mask layer and the activated nitrogen-containing cyclic compound to selectively etch the film from the patterned mask layer, thereby forming the substantially vertical structure, wherein the nitrogen-containing cyclic compound

第1頁，共 3 頁(發明摘要)

reduces a charge that builds up along sidewalls of the substantially vertical structure forming a conductive sidewall passivation layer on the sidewalls thereof. A method of depositing a conductive polymer layer on a substrate and a cyclic method are also disclosed.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於電漿蝕刻和沈積之含氮芳香族或環結構分子

【英文發明名稱】 NITROGEN-CONTAINING AROMATIC OR RING

STRUCTURE MOLECULES FOR PLASMA ETCH AND DEPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明關於使用含氮芳香族或環結構分子之蝕刻和沈積方法，該等蝕刻和沈積方法用於形成基本上垂直的結構（其上沈積有高導電性側壁鈍化層）的高縱橫比（HAR）電漿蝕刻，以及用於在平坦的和/或圖案化的襯底上形成高導電性層的沈積應用。

【先前技術】

【0002】 HAR蝕刻製程已成為製造記憶體件的關鍵製程。HAR特徵的藉由增加有效偏置功率的離子能量控制不斷取得進展。已做出巨大努力來增加離子能量以便克服HAR孔洞內蝕刻前沿上的電荷積聚。基於過去數年偏置功率的趨勢，所需的功率已經超過20 kW。當偏置功率增加時，許多挑戰出現。防止電弧、有效冷卻、以及功率輸送系統對於實現高功率容量皆為關鍵的。此外，隨著縱橫比增加，補償中性溶劑更加困難，因為中性物質只能藉由穿過HAR孔洞擴散來傳遞。

【0003】 電漿蝕刻，尤其是在 HAR 結構中的電漿蝕刻係一個尚未完全理解的複雜過程。電漿的化學成分由離子和中性物質組成。作為來自注入電漿的蝕刻化學成分的碎片的中性物質在反應性物質和聚合物物質的形成中發揮著複雜

作用。反應性物質可以與襯底材料以及電漿中的其他物質反應。穿過蝕刻結構的孔洞的中性物質熔劑係複雜的，因為其反應性和形成聚合物的傾向以及其黏附係數可能會影響其向不同深度的傳輸。蝕刻化學成分的 C:F 比率係提供關於產生不可預測的電漿的物質的一些想法的基本概念。

【0004】藉由在電漿殼層形成期間的離子傳輸獲得蝕刻特徵的垂直各向同性。原則上，正粒子和負粒子在 HAR 孔洞內應具有相同的軌跡並且在 HAR 孔洞的底部平衡電荷。然而，由於電子遮蔽效應，電荷在 HAR 掩模圖案的底部積聚，這能導致不完全蝕刻、彎曲、扭曲、和 HAR 孔洞的頂部與底部之間臨界尺寸 (CD) 的變化。因此，工業界做出了許多努力並且正在持續努力除去或最小化 HAR 蝕刻期間的側壁電荷積聚，以改善蝕刻輪廓和 CD 控制。

【0005】US 7344975 B2 揭露了一種 HAR 接觸蝕刻之方法，即使用硬光致抗蝕劑掩模在氧化物層中的基本上垂直的接觸孔洞。電漿蝕刻氣體係包含以下之一的鹶氟化物： CH_2F_2 、 C_4F_8 、 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_5$ 、 C_4F_8 、 CHF_3 、 C_2F_6 ； C_2HF_5 、 CH_3F 、或其組合。摻雜劑分子包含 HI、 CH_3I 、碳、鉀、鈣、 PF_6 、 BF_3 、氯化物、 AsF_6 或其組合中的一種。

【0006】US 007846846 B2 揭露了藉由在每個接觸開口的側壁上形成高導電性薄膜來蝕刻 HAR 接觸開口同時防止蝕刻輪廓的彎曲或折彎。碳氟化合物/氟代鹶蝕刻氣體包含 C_2F_4 、 C_4F_6 、 CH_2F_2 或 C_4F_8 中的至少一種。

【0007】US 9543158 B2 揭露了涉及用於在襯底上的介電材料中形成凹陷特徵之方法和系統的各種實施方式。以循環方式採用單獨的蝕刻和沈積操作。蝕刻化學成分係碳氟化合物和氧氣、 C_4F_6 、 C_4F_3 、 N_2 、CO、 CF_4 和 O_2 的組合。反應物包括 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{B}$ 、 $\text{B}(\text{CD}_3)_3$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ 、 BCl_3 、 BH_3 、 B_2H_6 、 BF_3 、

B(OCH₃)₃、矽烷、鹵代矽烷或胺基矽烷，如 SiH₄、Si₂H₆、甲基矽烷、乙基矽烷、異丙基矽烷、三級丁基矽烷、二甲基矽烷、二乙基矽烷、二-三級丁基矽烷、烯丙基矽烷、二級丁基矽烷、三級己基矽烷（thexylsilane）、異戊基矽烷、三級丁基二矽烷、二三級丁基二矽烷等。

【0008】 US 20060062914 A1 揭露了用於處理襯底表面的至少一部分的設備和方法。表面處理的化學成分僅包括僅用於蝕刻的 C₃F₃N₃。未揭露圖案蝕刻。

【0009】 US 6508948 B2 揭露了一種藉由從選定區域移除襯底材料同時使得襯底在其他區域基本不受影響而將特徵蝕刻到襯底中之方法。所揭露的分子係 C₅F₅N（CAS 號：700-16-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-81-1）、C₄N₂F₄（CAS 號：13177-77-0）、C₄N₂F₄（CAS 號：767-79-3）、C₃F₃N₃（CAS 號：675-14-9）、C₄NF₅（CAS 號：445235-48-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-82-2）、C₄N₂F₄（CAS 號：7627-80-7）、C₃F₂N₃Cl（CAS 號：696-85-5）、C₃FN₃Cl₂（CAS 號：696-84-4）、和 C₃N₃Cl₃（CAS 號：108-77-0）。所有列出的分子皆為 C_xF_yN_z 芳香族結構，其不包括任何特定的含氫分子。他們揭露了分子可以是烴。唯一提及的式係 C₃Cl_xF_{3-x}N₃（其中 x = 0、1、2、3 及其混合物）。因此，當 x = 0 時，分子係 C₃F₃N₃。

【0010】 US 5814563 揭露了使用蝕刻劑氣體組成物蝕刻電介質之方法，該蝕刻劑氣體組成物包含 (i) 選自由以下組成之群組的氟代烴氣體：CH₃F、CHF₃、C₂HF₅、C₂H₂F₂、和 C₂H₄F₂，並且更較佳的是 CHF₃；和 (ii) 選自由以下組成之群組的碳氟化合物氣體：CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₈ 和 C₄F₁₀，並且更較佳的是 CF₄。產生 NH₃ 的氣體包括 NH₃、NH₄OH、CH₃NH₂、C₂H₅NH₂、C₃H₈NH₂、及其混合物，其中 NH₃ 係較佳的。揭露了使用 NH 型氣體作為碳氟化合物蝕刻製程的添

加劑。碳-氧氣體包括 CO、CO₂、HCOOH、HCOH、CH₃COOH、CH₃OH、及其混合物，其中 CO 係較佳的。

【0011】 Surla 等人的 US 9659788 揭露了用於蝕刻半導體結構的含氮化合物。所揭露的分子可以含有一個或多個 C=N 和 C≡N，但並未揭露聚合物的環和芳香族結構以及電導率。揭露了 C₅F₅N 的對比數據。揭露了 C₃HF₄N，其可以製造含 C、F、N 和 O 的聚合物。每種元素的組成百分比沒有揭露，但表明聚合物膜中存在氮。Surla 等人揭露了氮可以充當更好的側壁鈍化層並且幫助在高縱橫比蝕刻期間產生垂直輪廓。

【0012】 US 10410878 揭露了用於 3D NAND 和 DRAM 應用的含-NH₂ 官能基的氫氟烴

【0013】 US 10347498 揭露了使用(N≡C-)-(R)-(-C≡N)·R_x[-C=N(R_z)]_y 和 R_(3-a)-N-H_a 在低 k 蝕刻製程期間使電漿引起的側壁損傷最小化之方法。

【0014】 US 7153779 B2 揭露了消除由乾法蝕刻引起的條紋和表面粗糙度之方法，其中所用的含氮氣體包括 N₂O、NH₃、N₂H₄RNH₂，其中 R 係 C₁-C₃ 烴或氟代烴及其混合物，較佳的是 NH₃。

【0015】 US 2014/0199851 揭露了藉由使 NF 和 NH 流動以移除氮化矽層的改性部分進行的以圖案化氮化矽介電膜的電漿製程。

【0016】 US 5242538 揭露了使用 CF 和 NH 蝕刻氣體和最高達 100:1 的氧化矽選擇性比多晶矽選擇性。

【0017】 US 5843847 揭露了將附加的氮氣添加到氟化的蝕刻氣體中以輔助特徵尺寸控制。

【0018】 US 2006/0062914 揭露了一種經活化的反應性氣體，以藉由該經活化的反應性氣體處理襯底的面，該經活化的反應性氣體包括多種含氟氣體，包括 $C_3F_3N_3$ ，氟胺如 NH_2F ，氟腈如 CFN ，和 $CFNO$ 。

【0019】 WO 2009019219 揭露了使用對環境有利的化合物或組成物（例如氟代醚，氟代烷，氟代酮，氮、硫、和磷取代的氟化物）用於應用如發泡、溶劑清潔和製冷、作為蝕刻氣體用於半導體蝕刻或室清潔、傳熱、滅火和氣凝膠生產之方法，以及可應用於該等製程中的至少一個的特定共沸物。

【0020】 Khandelwal 等人（「Dry removal technology for advanced CMOS devices[用於先進的 CMOS 器件的乾式移除技術]」，Nanochip Tech. J.[奈米晶片技術雜誌], 第 11 卷, 第 2 期, 2013, 第 17-19 頁）揭露了使用 NHF 作為蝕刻劑的原位乾式移除製程。

【0021】 傳統的蝕刻氣體包括八氟環丁烷（ cC_4F_8 ）、六氟-1,3-丁二烯（ C_4F_6 ）、 CF_4 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、和/或 CHF_3 。眾所周知，選擇性和聚合物沈積速率隨 C:F 比率增加而增加（即， $C_4F_6 > C_4F_8 > CF_4$ ）。參見例如 Hung 等人的 US 6387287。然而，對於非常高縱橫比的蝕刻應用，例如 > 20:1 的應用如 3DNAND 或 DRAM，它們可能不具有足夠的性能。側壁上的- C_xF_y 聚合物可能易於藉由離子轟擊和與 Si 材料的 F^* 反應而被蝕刻。

【0022】 其結果係，蝕刻圖案可能不是垂直的，並且蝕刻結構可能顯示出彎曲、尺寸變化、圖案坍塌和/或增加的粗糙度。

【0023】 彎曲可能是由掩模層的側壁蝕刻導致的，該掩模層可經常是無定形碳（a-C）材料。a-C 材料可能被電漿中的氧自由基蝕刻，這可能引起增加的掩模開口並導致彎曲狀、或成角的/曲線的蝕刻結構。

【0024】 C : F 聚合物其本質上係非常電絕緣的材料。C : F 聚合物中的碳來源係含 C : F 的蝕刻氣體與碳掩模材料自身的組合。如此，它們使圖案結構的側壁鈍化，並在蝕刻製程期間由於電漿電子因其隨機熱運動而撞擊側壁而導致電荷積聚，從而產生局部電場。當離子沿著蝕刻孔洞行進時，此種電荷積聚將導致離子軌跡偏轉，並導致彎曲和其他現象，如扭曲和蝕刻停止。此種現象描述於包括 US 2014/0252589 在內的許多參考文獻中。例如，H. Ohtake 等人（*Japanese Journal of Applied Physics* [日本應用物理學雜誌] 49 (2010)）解釋說，AR 約為 15 的 SiO₂ 溝槽側壁中的電荷積聚電勢根據側壁電導率在 0.1 MV/cm 至 0.3 MV/cm 變化。

【0025】 減少側壁帶電的一種方法係改變所沈積的聚合物的電導率。例如，US 7344975 B2 教導了用摻雜添加劑如碳、鉀、鈣、PF₆、BF₃、氯化物、AsF₆ 或其組合摻雜聚合物之方法。但這可能會在蝕刻室中產生難以清潔的物質，如金屬化合物，並導致後續步驟出現問題。

【0026】 US 2015294880 教導了蝕刻氣體的 C : F 比率並不直接對應於所沈積的聚合物中的 C : F 比率。例如，具有相同化學式但結構不同的分子可能產生具有不同 C : F 比率、不同沈積速率、不同碎片（如藉由質譜法測量的）、以及對於多種材料（SiO₂、a-C、光致抗蝕劑、SiN）不同的蝕刻速率和選擇性的聚合物。

【0027】 Clark 等人（*Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* [聚合物科學: 聚合物化學版], 第 19 卷, 2689-2703, 1981）教導了 C₆H₂F₄ 的異構物產生藉由電漿沈積的不同 C : F 化學計量量的聚合物。

【0028】 Shin 等人（「全氟-2-丁烯（1-C₄F₈）和六氟丙烯（1-C₃F₆）的 SiO₂ 蝕刻特性」, Environmentally Benign Etching Technology Laboratory Association of Super-advanced Electronics Technologies（超尖端電子技術協會環境友好蝕刻技術實驗室），日本厚木市的 Morinosato Wakamiya 3-1, 243-0198）比較了 C₄F₈ 的兩種異構物的蝕刻特性，並且發現 SiO₂ 的蝕刻速率和相對於材料如 PR、SiN 和 Si 的選擇性係不同的並且因此與蝕刻氣體的結構有關，而不僅僅與 C:F 比率有關。

【0029】 Shimmura 等人（Journal of Vacuum Science & Technology B [真空科學與技術學報 B] 20, 2346(2002)）教導了具有相同 C:F 比率的 2 種分子（C₂F₄ 和 C₄F₈）由於分子結構的差異（尤其是-C=C-相比-C-C-鍵合）而具有顯著不同的聚合物電導率和聚合物組成。他們假設使用可以形成-C=C-結構的化學成分在側壁上沈積聚合物可以增加膜的電導率並且因此有助於減少側壁電荷的積聚。

【0030】 Ito 等人（J. Vac. Sci. Technol. A [真空科學與技術學報 A] 29, 050601 (2011)）教導了 H 既能藉由形成可以是揮發性 HCN 來蝕刻 SiN，而且 H 也能從沈積的膜中清除氟原子。由於來自分子碎裂的不同 H 物質可能表現出蝕刻和鈍化的截然不同的行為的事實，這使得情況變得複雜。

【0031】 因此，化學結構和化學式兩者都可能影響實際所沈積的聚合物，這將影響聚合物在蝕刻過程中在電導率特性以及其對蝕刻物質和離子轟擊的耐受性方面的行為方式。

【0032】 除半導體製造製程的蝕刻和沈積方法以外的應用也可能需要導電性聚合物，如製造化學感測器，電磁遮罩、抗靜電塗層，腐蝕抑制劑，緊湊型電子器件（如基於聚合物的轉換器、發光二極體（LED））以及雷射器，微波吸收塗層（特別是隱形飛行器上的雷達吸收塗層）和生物醫學應用。

【0033】 因此，需要新的蝕刻分子，該等蝕刻分子能夠產生導電性側壁聚合物以改善用於高縱橫比結構的蝕刻性能。

【發明內容】

【0034】 揭露了一種用於形成基本上垂直的結構之方法，該方法包括：

將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣，該襯底具有設置在其上的膜和設置在膜上的圖案化的掩模層；

將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及

使蝕刻反應在未被圖案化的掩模層覆蓋的膜與經活化的含氮環狀化合物之間進行，以從圖案化的掩模層選擇性地蝕刻膜，從而形成基本上垂直的結構，

其中該含氮環狀化合物減少沿該基本上垂直的結構的側壁在其側壁上形成導電性側壁鈍化層積聚的電荷。所揭露的用於形成基本上垂直的結構之方法可以包括以下特徵中的一個或多個：

- 該方法進一步包括：在活化電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於一種或多種氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體與該添加劑；

- 該一種或多種氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體選自 C_4F_6 、 C_4F_8 、 $C_4H_2F_6$ 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_{10} 、 C_5F_8 、 C_6F_6 、 $C_1-C_6 C_xF_y$ 分子（x 和 y 係整數）、 C_2H_5F 、 C_3H_7F 、 $C_3H_2F_6$ 、 C_2HF_5 、或其組合；

- 該一種或多種氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體選自 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 ；

- 該方法進一步包括：在活化電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於惰性氣體與該添加劑；
- 該惰性氣體選自 Ar、Kr、Xe、Ne、N₂、He、或其組合；
- 該方法進一步包括：在活化電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於共反應物與該添加劑；
- 該共反應物選自 O₂、CO、CO₂、NO、NO₂、N₂O、SO₂、H₂S、或 COS、或其組合；
- 該含氮環狀化合物含有環狀或芳香族結構、至少 1 個 C=C 雙鍵、和至少一個包含在該環狀或芳香族結構內的氮；
- 該含氮環狀化合物具有通式 C_xH_yX_zX'_aN_b，其中 x = 3 - 6；y = 0 - 4；z = 0 - 8；a = 0 - 1；b = 1 - 3；X = F、Cl、Br 或 I（鹵素），X' = F、Cl、Br、I（鹵素）或 CN 基團，其中 X ≠ X'，前提係該含氮環狀化合物不包括 C₅F₅N（CAS 號：700-16-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-81-1）、C₄N₂F₄（CAS 號：13177-77-0）、C₄N₂F₄（CAS 號：767-79-3）、C₃F₃N₃（CAS 號：675-14-9）、C₄NF₅（CAS 號：445235-48-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-82-2）、C₄N₂F₄（CAS 號：7627-80-7）、C₃F₂N₃Cl（CAS 號：696-85-5）、C₃FN₃Cl₂（CAS 號：696-84-4）、和 C₃N₃Cl₃（CAS 號：108-77-0）；
- 該含氮環狀化合物不包括 C₅F₅N（CAS 號：700-16-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-81-1）、C₄N₂F₄（CAS 號：13177-77-0）、C₄N₂F₄（CAS 號：767-79-3）、C₃F₃N₃（CAS 號：675-14-9）、C₄NF₅（CAS 號：445235-48-3）、C₃F₄N₂（CAS 號：478693-82-2）、C₄N₂F₄（CAS 號：7627-80-7）、C₃F₂N₃Cl（CAS 號：696-85-5）、C₃FN₃Cl₂（CAS 號：696-84-4）、和 C₃N₃Cl₃（CAS 號：108-77-0）；

• 所揭露的用作添加劑或主蝕刻氣體的蝕刻和沈積化學成分包含具有下式的環狀或芳香族含氮環分子： $C_xH_yF_zI_aN_b$ 、或 $C_xH_yI_zN_b$ 、或 $C_xH_yCl_zN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ 。例如，當 $z = 0$ 時，所揭露的用作添加劑或主蝕刻氣體的蝕刻和沈積化學成分包括吡啶 (C_5H_5N)；

• 該含氮環狀化合物選自 C_5HF_4N (CAS 號：2875-18-5)、 C_5F_5N (CAS 號：700-16-3)、 $C_3F_3N_3$ (CAS 號：675-14-9)、 $C_3F_3N_3$ (CAS 號：112291-51-7)、 $C_3F_3N_3$ (CAS 號：75995-67-4)、 $C_4F_4N_2$ (CAS 號：13177-77-0)、 $C_4F_4N_2$ (CAS 號：7627-80-7)、 $C_4F_4N_2$ (CAS 號：767-79-3)、 $C_6F_9N_3$ (CAS 號：368-66-1)、 $C_5H_2F_3N$ (CAS 號：3512-18-3)、 $C_5H_2F_3N$ (CAS 號：67815-54-7)、 $C_5H_2F_3N$ (CAS 號：76469-41-5)、 $C_5H_2F_3N$ (CAS 號：837365-04-5)、 $C_3HF_2N_3$ (CAS 號：1207861-13-9)、 $C_3HF_2N_3$ (CAS 號：919785-60-7)、 $C_3H_2FN_3$ (CAS 號：96100-45-7)、 $C_5F_7N_3$ (CAS 號：714-56-7)、 $C_5F_7N_3$ (CAS 號：717-62-4)、 $C_4F_5N_3$ (CAS 號：368-55-8)、 C_5H_4NI (CAS 號：5029-67-4)、 C_5H_4NI (CAS 號：1120-90-7)、 C_5H_4NI (CAS 號：15854-87-2)、 $C_3F_4N_2$ (CAS 號：478693-82-2)、 $C_3F_4N_2$ (CAS 號：478693-82-1)、 $C_3F_4N_2$ (CAS 號：442872-78-8)、 C_4NF_5 (CAS 號：445235-48-3)、 C_5H_4FN (CAS 號：372-47-4)、 $C_3Cl_3N_3$ (CAS 號：108-77-0)、 C_5HCl_4N (CAS 號：2402-79-1)、 C_5H_4ClN (CAS 號：626-60-8)、 C_5H_5N (CAS 號：110-86-1)、 $C_4H_4N_2$ (CAS 號：289-95-2)、 $C_4H_4N_2$ (CAS 號：290-37-9)、 $C_3H_3N_3$ (CAS 號：290-87-9)、 C_6F_7N (CAS 號：3244-44-8)、 C_6F_7N (CAS 號：3146-94-9)、 C_6F_7N (CAS 號：440367-82-8)、 $C_5F_6N_2$ (CAS 號：27077-33-4)、 $C_5F_6N_2$ (CAS 號：27077-34-5)、 $C_5F_6N_2$ (CAS 號：27077-35-6)、 $C_5F_6N_2$ (CAS 號：442872-68-6)、 $C_6F_8N_2$ (CAS 號：49616-39-9)、 $C_6F_8N_2$ (CAS 號：67096-98-4)、

$C_6F_8N_2$ (CAS 號：57684-66-9)、 $C_6F_8N_2$ (CAS 號：55827-93-5)、 $C_6F_8N_2$ (CAS 號：54415-66-6)、 $C_6F_8N_2$ (CAS 號：54415-65-5)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：1513-65-1)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：84476-99-3)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：71902-33-5)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：1513-66-2)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：34941-90-7)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS 號：82878-63-5)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：696-82-2)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：17573-78-3)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：17573-79-4)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：55215-60-6)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：103526-69-8)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS 號：2386912-84-9)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：675-21-8)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：31575-35-6)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：4949-13-7)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：31462-55-2)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：157496-33-8)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS 號：157496-32-7)、 $C_4H_2FN_3$ (CAS 號：2169434-14-2)、或 $C_4H_2FN_3$ (CAS 號：2116289-91-7)；

- 該含氮環狀化合物係 C_5HF_4N (CAS 號：2875-18-5)；
- 該基本上垂直的結構係在膜中形成的孔、通孔、孔洞或溝槽；
- 該基本上垂直的結構的縱橫比的範圍在大約1:1與大約500:1之間；
- 該導電性側壁鈍化層至少含有C、F和N；
- 該導電性側壁鈍化層中所含的氮含量大於2.5%；
- 反應器中的壓力保持在大約1毫托與大約100托之間；以及
- 反應器中襯底溫度的範圍在大約-110°C至大約2000°C之間。

【0035】此外，揭露了一種在襯底上沈積導電性聚合物層之方法，該方法包括：

- a) 將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；
- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及

c) 藉由在襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在襯底上形成導電性聚合物層，

其中該含氮環狀化合物減少沿襯底在其上形成導電性聚合物鈍化層積聚的電荷，

其中該導電性聚合物層中所含的氮含量大於2.5%。所揭露的用於形成基本上垂直的結構之方法可以包括以下特徵中的一個或多個：

- 該含氮環狀化合物具有通式 $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ； $X = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素）， $X' = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素），其中 $X \neq X'$ ；

- 該含氮環狀化合物係 C_5HF_4N （CAS號：2875-18-5）；

- 該碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體選自 C_4F_6 、 C_4F_8 、 $C_4H_2F_6$ 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_{10} 、 C_5F_8 、 C_6F_6 、 $C_1-C_6 C_xF_y$ 分子（ x 和 y 係整數）、 C_2H_5F 、 C_3H_7F 、 $C_3H_2F_6$ 、 C_2HF_5 、或其組合；

- 該蝕刻氣體係 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 ；

- 該方法進一步包括

在步驟a)中，順序地或同時地，將該襯底暴露於氧化劑與添加劑，其中該氧化劑選自 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、或 COS 、或其組合；以及

- 在膜中形成的所希望深度的蝕刻結構具有在大約1：1與大約500：1之間的縱橫比。

【0036】此外，揭露了一種形成結構的循環方法，該結構形成於設置在襯底上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層中，該方法包括：

a) 將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；

- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；
- c) 藉由在襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在襯底上形成導電性聚合物層，其中該含氮環狀化合物減少了沿著該襯底在其上形成導電性聚合物層積聚的電荷；
- d) 用惰性氣體進行吹掃過程；
- e) 將襯底暴露於蝕刻氣體，該蝕刻氣體選自含氮環狀化合物、氫氟烴、烴、HBr、HCl、HI、HF、H₂、或其組合；
- f) 將電漿活化以產生經活化的蝕刻氣體；
- g) 使蝕刻反應在該經活化的蝕刻氣體與未被該圖案化的掩模層覆蓋的該膜和該導電性聚合物層之間進行，以從該圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜和該導電性聚合物層，
- h) 用該惰性氣體進行另一個吹掃過程；
- i) 重複步驟a) 至h)，直至在膜中形成所希望深度的該結構。
用該惰性氣體進行另一個吹掃過程；以及
- j) 重複步驟a) 至h)，直至形成所希望深度的該結構。所揭露的用於形成基本上垂直的結構之方法可以包括以下特徵中的一個或多個：
 - 該導電性聚合物層中所含的氮含量大於2.5%；
 - 該含氮環狀化合物具有通式C_xH_yX_zX'_aN_b，其中x = 3 - 6；y = 0 - 4；z = 0 - 8；a = 0 - 1；b = 1 - 3；X = F、Cl、Br或I（鹵素），X' = F、Cl、Br或I（鹵素），其中X ≠ X'；
 - 該含氮環狀化合物係C₅HF₄N（CAS號：2875-18-5）；

- 在膜中形成的所希望深度的蝕刻結構具有在大約1：1與大約500：1之間的縱橫比。

- 該方法進一步包括：

在步驟a) 中，順序地或同時地，將該襯底暴露於氧化劑與該添加劑，其中該氧化劑選自O₂、CO、CO₂、NO、NO₂、N₂O、SO₂、H₂S、或COS、或其組合；以及

- 該方法進一步包括：

在步驟e) 中，體順序地或同時地，將襯底暴露於惰性氣體與該蝕刻氣，其中該惰性氣體選自Ar、Kr、Xe、Ne、N₂、He或其組合。

注解和命名

【0037】 以下詳細說明和申請專利範圍利用了本領域中通常眾所周知的許多縮寫、符號和術語，並且包括：

【0038】 如本文所使用，不定冠詞「一個/種 (a 或 an)」意指一個/種或多個/種。

【0039】 如本文所使用，在正文或申請專利範圍中的「約 (about)」或「大約 (around 或 approximately)」意指所述值的± 10%。

【0040】 如本文所使用，在正文或申請專利範圍中的「室溫」意指從大約20°C 至大約25°C。

【0041】 術語「襯底」係指在其上進行製程的一種或多種材料。襯底可以是指具有在其上進行製程的一種或多種材料的晶圓。襯底可以是在半導體、光伏、平板或 LCD-TFT 器件製造中使用的任何合適的晶圓。襯底還可以具有從先前的製造步驟已經沈積在其上的一個或多個不同材料層。例如，晶圓可以包括矽

層（包括但不限於結晶的、無定形的、多孔的等）、含 Si 層（包括但不限於 SiO₂、SiN、SiON、SiCOH 等）、金屬或含金屬的層（包括但不限於銅、鈷、鈦、鎢、鉑、鈮、鎳、鈳、金等）或其組合。此外，襯底可以是平面的或圖案化的。襯底可以是有機圖案化的碘化碳層膜。襯底可以包括用作場效應電晶體（FET）如 FinFET、MOFSET、GAAFET（全環繞閘極 FET）、帶狀 FET、奈米片、叉片 FET、互補 FET（CFET）、MEMS、3D NAND、MIM、DRAM 或 FeRam 器件應用中的介電材料（例如，基於 ZrO₂ 的材料、基於 HfO₂ 的材料、基於 TiO₂ 的材料、基於稀土氧化物的材料、基於三元氧化物的材料等）的氧化物層或用作電極的基於氮化物的膜（例如，TaN、TiN、NbN）。熟悉該項技術者將認識到，本文所使用的術語「膜」或「層」係指鋪設或鋪展在表面上的一定厚度的某種材料並且該表面可為溝槽或線。在整個說明書和申請專利範圍中，晶圓及其上的任何相關層被稱為襯底。襯底可以是在其表面上具有傾向於與 SAM 的反應性頭反應的官能基的任何固體，並且可以包括而不限於 3D 物體或粉末。

【0042】如本文所使用，術語「處理」包括圖案化、曝光、顯影、蝕刻、清潔和/或根據形成所述結構所需將材料移除。

【0043】術語「晶圓」或「圖案化的晶圓」是指在襯底上具有膜的疊層並且至少最頂部的膜具有已經產生的用於圖案蝕刻的形貌特徵的晶圓。

【0044】術語「圖案蝕刻」或「圖案化的蝕刻」係指蝕刻非平面結構，如在圖案化的硬掩模層下方的含矽膜的疊層。

【0045】如本文所使用，術語「蝕刻（etch 或 etching）」意指使用蝕刻化合物和/或電漿經由離子轟擊、遠端電漿、或蝕刻氣體與襯底之間的化學氣相反應來移除材料，並且是指各向同性蝕刻製程和/或各向異性蝕刻製程。各向同性

蝕刻製程涉及蝕刻化合物與襯底之間的化學反應，從而導致襯底上的部分材料被移除。這種類型的蝕刻製程包括化學乾式蝕刻、氣相化學蝕刻、熱乾式蝕刻等。各向同性蝕刻製程在襯底中產生橫向或水平蝕刻輪廓。各向同性蝕刻製程在襯底中預先形成的孔的側壁上產生凹槽或水平凹槽。各向異性蝕刻製程涉及電漿蝕刻製程（即，乾式蝕刻製程），其中離子轟擊使垂直方向上的化學反應加速，使得沿著掩蔽特徵的邊緣以與襯底成直角形成垂直側壁（Manos 和 Flamm，Thermal etching an Introduction [熱蝕刻導論]，Academic Press, Inc. [學術出版社公司] 1989 第 12-13 頁）。電漿蝕刻製程在襯底中產生垂直蝕刻輪廓。電漿蝕刻製程在襯底中產生垂直通孔、孔、溝槽、通道孔洞、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔洞、接觸孔洞、狹縫蝕刻、自對準接點、自對準通孔、超通孔等。

【0046】在本文中需注意，術語「蝕刻化合物」、「蝕刻劑」、「蝕刻氣體」和「製程氣體」在蝕刻化合物在室溫和環境壓力下呈氣態時可以互換使用。應理解的是，蝕刻化合物可以對應於蝕刻氣體或蝕刻劑或製程氣體，或者與蝕刻氣體或蝕刻劑或製程氣體相關，並且蝕刻氣體或蝕刻劑或製程氣體可以是指蝕刻化合物。

【0047】術語「掩模」係指抵抗蝕刻的層。掩模層可位於待蝕刻的層的上方。掩模層還是指硬掩模層。掩模層可以是無定形碳（a-C）層、摻雜的 a-C 層、光致抗蝕劑層、減反射層、有機平坦化層、及其組合。掩模層還可以是矽層如多晶矽，金屬氧化物如 Ti、Al、Zr、Hf 等的氧化物，以及其組合。

【0048】術語「縱橫比」係指溝槽（或孔）的高度與溝槽的寬度（或孔的直徑）的比率。

【0049】術語「高縱橫比（HAR）」係指在大約 1 : 1 至大約 500 : 1 範圍內、較佳的是在大約 20 : 1 至大約 400 : 1 範圍內的縱橫比。

【0050】術語「蝕刻終止」係指在待蝕刻的層的下方保護下面的層的層。

【0051】術語「器件通道」係指係實際器件的一部分的層，並且對其的任何損害將影響器件性能。

【0052】術語「選擇性」意指一種材料的蝕刻速率與另一種材料的蝕刻速率的比率。術語「選擇性的蝕刻（selective etch）」或「選擇性地蝕刻（selectively etch）」意指蝕刻一種材料多於另一種材料，或換言之，在兩種材料之間具有大於或小於 1 : 1 的蝕刻選擇性。

【0053】術語「低偏置功率」或「減小的偏置功率」係指低於基準製程的偏置功率。

【0054】本文使用的術語「添加劑」係指被添加到其他蝕刻化合物並提供一些改進的蝕刻特性如改進的輪廓特性，如彎曲、CD、橢圓率等的化合物或氣體。

【0055】本文使用的術語「橢圓率」係指測量掩模劣化之方法，其中在蝕刻應用中，為簡單起見，藉由（短的孔洞寬/長的孔洞寬）*100%來估計蝕刻孔洞的橢圓率；因此，完全的圓形的橢圓率定義為 100%。

【0056】如本文所使用，縮寫「NAND」係指「與非（「Negated AND」或「Not AND」）」門；縮寫「2D」係指平面襯底上的 2 維閘極結構；縮寫「3D」係指 3 維或垂直閘極結構，其中閘極結構在垂直方向上堆疊。

【0057】本文使用的術語「電導率」係電阻率的倒數並且代表材料傳導電流的能力。本文使用的電導率的單位係西門子/釐米（S/cm）。其使用汞探針測量並使用 $\sigma = \frac{I * T}{V * A}$ 的解法從在 0.2 MV/cm 的電場下的電流-電壓曲線計算，其中 σ 係電導率，I 係汞探針測量的電流；T 係聚合物的厚度；A 係汞探針的接觸面積。電場定義為施加的電壓除以聚合物厚度。例如，在圖 4 中，當電場係 0.2 MV/cm 時，測量的電流係 1.92×10^{-11} Amp。C₄F₈ 聚合物的電導率計算為 2.14×10^{-9} S/cm。

第17頁，共 56 頁(發明說明書)

【0058】 本文使用的術語「高導電性側壁鈍化層」係指高於 C_4F_8 聚合物的電導率（其計算為 $2.14 \times 10^{-9} S/cm$ ）的側壁鈍化層的電導率。

【0059】 在本文中需注意，術語「膜」和「層」可以互換使用。應理解的是，膜可以對應於層或者與層相關，並且該層可以是指該膜。此外，熟悉該項技術者將認識到，本文所使用的術語「膜」或「層」是指鋪設或鋪展在表面上的一定厚度的某種材料並且該表面可在從與整個晶圓一樣大至與溝槽或線一樣小的範圍內。

【0060】 在本文中需注意，術語「孔（aperture）」、「通孔（via）」、「孔洞（hole）」、「溝槽（trench）」和「結構（structure）」可以互換地用於指半導體襯底中形成的開口。

【0061】 如本文所使用，縮寫「TSV」是指所謂的矽通孔製程，其是指形成垂直地穿過矽結構、主要穿過矽晶圓或矽結構的電連接的製程。

【0062】 在本文中需注意，術語「循環」或「循環的」可以是指重複蝕刻或沈積製程中的步驟的過程。這樣的實例可以包括在製程如「Bosch」蝕刻製程或原子層蝕刻（ALE）製程中將蝕刻和沈積步驟交替進行設定的次數。

【0063】 在本文中需注意，術語「Bosch」蝕刻製程係指交替沈積和蝕刻步驟以在矽結構中形成垂直結構的循環蝕刻製程（如 TSV 製程）。傳統方法使用 C_4F_8 作為沈積氣體沈積 C_xF_y （x 和 y 係整數）聚合物，並使用 SF_6 作為蝕刻氣體。

【0064】 在本文中需注意，術語「摻雜（dope 或 doping）」有意地用於藉由各種方法將一種或多種元素結合到膜組成物中的製程，其中那些元素可以是化學鍵合或物理鍵合的。該元素可以在膜內間隙摻雜或替代摻雜。

【0065】 請注意，含矽膜，如 SiN 和 SiO，貫穿本說明書和申請專利範圍列出，而不提及其適當的化學計量學。含矽膜可以包括純矽 (Si) 層，如晶體 Si、多晶矽 (p-Si 或多晶 Si)、或無定形矽；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、以及 n 範圍為 0.1 至 6 (包括端點)。較佳的是，氮化矽為 Si_kN_l ，其中 k 和 l 各自範圍為 0.5 至 1.5。更較佳的是，氮化矽為 Si_3N_4 。在本文中，以下描述中的 SiN 可以用於表示含 Si_kN_l 的層。較佳的是，氧化矽為 Si_nO_m ，其中 n 範圍為 0.5 至 1.5 並且 m 範圍為 1.5 至 3.5。更較佳的是，氧化矽為 SiO_2 。在本文中，以下描述中的 SiO 可以用於表示含 Si_nO_m 的層。含矽膜還可以是基於氧化矽的介電材料，如基於有機物或基於氧化矽的低-k 介電材料，如應用材料公司 (Applied Materials, Inc.) 的 Black Diamond II 或 III 材料 (具有式 SiOCH)。含矽膜還可以包括 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{N}_c$ ，其中 a、b、c 範圍為 0.1 至 6。含矽膜還可以包括摻雜劑，如 B、C、P、As、Ga、In、Sn、Sb、Bi 和/或 Ge、及其組合。

【0066】 本文中使用來自元素週期表的元素的標準縮寫。應理解，可藉由該等縮寫提及元素 (例如，Si 係指矽，N 係指氮，O 係指氧，C 係指碳，H 係指氫，F 係指氟等)。

【0067】 在本文中需注意，術語「沈積溫度」和「襯底溫度」可以互換使用。應理解的是，襯底溫度可以對應於沈積溫度或者與沈積溫度相關，並且沈積溫度可以是指襯底溫度。

【0068】 在本文中需注意，當先質在室溫和環境壓力下呈氣態時，術語「先質」和「沈積化合物」和「沈積氣體」可以互換使用。應理解的是，先質可以對應於沈積化合物或沈積氣體，或者與沈積化合物或沈積氣體相關，並且沈積化合物或沈積氣體可以是指先質。

【0069】 提供了由化學文摘服務社（Chemical Abstract Service）指定的唯一的 CAS 登記號（即「CAS」）以識別所揭露的特定分子。

【0070】 在本文中需注意，術語「扇形化（scallop 或 scallop）」係指在蝕刻多層疊層或循環蝕刻製程時向內蝕刻一個層。扇形化產生粗糙的側壁。隨著扇形化尺寸變大，側壁表面變得更粗糙。

【0071】 如本文所使用，術語「烴基」係指僅含有碳和氫原子的飽和或不飽和的官能基。如本文所使用，術語「烷基」係指僅含有碳和氫原子的飽和官能基。烷基係一種類型的烴基。另外，術語「烷基」指直鏈、支鏈或環狀烷基。直鏈烷基的實例包括但不限於甲基、乙基、丙基、丁基等。支鏈烷基的實例包含但不限於三級丁基。環狀烷基的實例包括但不限於環丙基、環戊基、環己基等。

【0072】 在本文中範圍可以表述為從約一個具體值和/或到約另一個具體值。當表述此種範圍時，應理解的是另一個實施方式係從該一個具體值和/或到該另一個具體值、連同在所述範圍內的所有組合。本文中列舉的任何和所有範圍都包括其端點（即， $x = 1$ 至 4 ，或 x 在從 1 至 4 的範圍內，包括 $x = 1$ 、 $x = 4$ 並且 $x =$ 中間的任意數字），無論是否使用術語「包含性地」。

【0073】 在本文中對「一個實施方式」或「實施方式」的提及意指關於該實施方式描述的特定特徵、結構或特性可以包括在本發明之至少一個實施方式中。說明書中不同地方出現的短語「在一個實施方式中」不一定全部係指同一個實施方式，單獨的或替代性的實施方式也不一定與其他實施方式互斥。上述情況也適用於術語「實施」。

【0074】 如本文所使用，當在描述 R 基團的上下文中使用時，術語「獨立地」應理解為表示主題 R 基團不僅相對於帶有相同或不同下標或上標的其他 R

基團獨立地選擇，而且還相對於相同 R 基團的任何附加種類係獨立選擇的。例如，在式 $MR^1_x(NR^2R^3)_{(4-x)}$ 中，其中 x 為 2 或 3，兩個或三個 R^1 基團可（但無需）彼此相同或與 R^2 或 R^3 相同。此外，應理解，除非另外特別規定，否則 R 基團的值在用於不同式中時彼此獨立。

【0075】 如本申請所使用，詞語「示例性的」在本文中用於意指充當實例、示例或例證。本文中描述為「示例性的」的任何方面或設計並不一定被解釋為優於或有利於其他方面或設計。而是，使用詞語示例性的旨在以具體的方式呈現概念。

【0076】 此外，術語「或」旨在意指包括性的「或」而不是排他性的「或」。也就是說，除非另有說明或從上下文中清楚，否則「X 採用 A 或 B」旨在意指任何自然的包括性排列。也就是說，如果 X 採用 A；X 採用 B；或 X 採用 A 和 B 兩者，則在任何前述情況下均滿足「X 採用 A 或 B」。此外，如在本申請和所附申請專利範圍中使用的冠詞「一個/一種（a/an）」通常應被解釋為意指「一個或多個/一種或多種（one or more）」，除非另有說明或從上下文清楚地指向單數形式。

【圖式簡單說明】

【0077】 為了進一步理解本發明之本質和目的，應結合附圖來參考以下詳細說明，在附圖中相同元件給予相同或類似的附圖標記，並且其中：

[圖 1]示出了多種蝕刻氣體的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性；

[圖 2]示出了 $C_3F_3N_3$ 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性；

[圖 3]示出了 C_5HF_4N 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性；

[圖 4]示出了 C_5HF_4N 與本領域已知的分子（ C_4F_6 、 C_4F_8 、 $C_3F_3N_3$ 、 C_6F_6 、 $C_4H_2F_6$ 和矽摻雜氣體）之間的聚合物電導率對比；

[圖 5]示出了 C_5F_5N 蝕刻性能之質譜圖；並且

[圖 6]示出了 C_5HF_4N 蝕刻性能之質譜圖。

【實施方式】

【0078】 揭露了使用添加劑或添加劑化學品或者使用添加劑作為主蝕刻氣體以支持在 HAR 蝕刻期間在蝕刻結構的側壁上形成高導電性側壁聚合物鈍化層或導電層的蝕刻方法。所揭露之方法提供了：在 HAR 蝕刻期間使用新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物或蝕刻氣體、或作為添加劑或作為主蝕刻氣體的新的蝕刻材料，以形成高導電性側壁聚合物鈍化層或導電層。導電層可以是聚合物鈍化層。所產生的聚合物鈍化層的導電狀態藉由去除電荷並確保在低偏置功率水平或小至無偏置功率下臨界尺寸（CD）變化的適當控制來減少沿側壁的電荷積聚以防止所形成的 HAR 孔洞或結構的扭曲。此外，所產生的聚合物鈍化層易於用傳統清潔製程清潔，諸如如使用 O_2 或 CF_4 的電漿清潔方法或使用水、有機溶劑或酸（如 HF）的濕法清潔方法，並且不會有額外的室污染問題，因為揮發性副產物係在電漿相中形成的，並且可以被迅速泵出蝕刻室。

【0079】 所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物或蝕刻氣體也可以被認為是低偏置能蝕刻氣體，因為在最小化的側壁電荷下，反應性離子需要更少的電漿偏置功率來到達 HAR 孔的底部。此外，本文揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物、添加劑或蝕刻氣體不含任何難以清潔的元素，這也使室污染問題最小化並減少工具維護/停機時間。此外，已經發現，所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物、添加劑或蝕刻氣體自身產生導電性聚合物，而不需要額外的摻雜劑添加劑。與本領域已知的傳統蝕刻氣體相比，所產生的聚合物鈍化層的電導率顯著增大。

【0080】 還揭露了使用所揭露的添加劑或添加劑化學品作為沈積先質以在襯底中的可以是平坦的或圖案化的表面上沈積導電層的沈積方法。所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物或作為添加劑的新的蝕刻材料可用作主沈積先質，以在半導體應用中在平坦的或圖案化表面上形成導電層。

【0081】 所揭露之方法可以用在沈積步驟中，並且所揭露的用作添加劑的芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物還可以在循環或連續沈積/蝕刻製程中用作沈積先質，以在表面上沈積導電性鈍化層，如 ALE 製程或 TSV 蝕刻製程、或在導電性聚合物可能有用的其他應用中。

【0082】 關於芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物，N 在環內與 N 在環外有兩個關鍵區別。N 在環內（相比於 C=N、NH 等）可以更穩定以形成更大的碎片。因此，較佳的是，所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物或蝕刻氣體、或新的蝕刻材料含有至少一個在環或芳香族結構內的氮。該等環可以打開並形成聚合物鏈。我們認為環上的氮本身可能是相較於全氟化結構的關鍵優勢。C-H 鍵可能會斷裂，並且這係一個已知的之後可能發生聚合的反應位點。已經知

道的是，已知分子中的氫會形成更具聚合性的結構。在一些關鍵應用（如蝕刻氮化物膜）中，分子中有氫係有利的。此外，降低的 F : C 比率可以增加更交聯的膜，這導致對掩模的更高選擇性。此外，H 和 C=C 兩者均會提高對掩模的選擇性和聚合物沈積速率，但 H 可能更有利，具有較少的聚合物但選擇性提高。離子能量可以比含氫分子更容易幫助破壞雙鍵分子的沈積，但是掩模的雙鍵沈積保護可能不如含氫分子。

【0083】所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物包含具有下式的環狀或芳香族含氮環分子： $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ； $X = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素）， $X' = F、Cl、Br、I$ （鹵素）或 CN 基團，其中 $X \neq X'$ 。

【0084】可替代地，所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物包含具有下式的環狀或芳香族含氮環分子： $C_xH_yF_zI_aN_b$ 、 $C_xH_yI_zN_b$ 、或 $C_xH_yCl_zN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ 。例如，當 $z = 0$ 時，所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物包括吡啶（ C_5H_5N ）。更具體地，所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物不包括以下化合物： C_5F_5N （CAS 號：700-16-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS 號：478693-81-1）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號：13177-77-0）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號：767-79-3）、 $C_3F_3N_3$ （CAS 號：675-14-9）、 C_4NF_5 （CAS 號：445235-48-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS 號：478693-82-2）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號：7627-80-7）、 $C_3F_2N_3Cl$ （CAS 號：696-85-5）、 $C_3FN_3Cl_2$ （CAS 號：696-84-4）、和 $C_3N_3Cl_3$ （CAS 號：108-77-0），該等揭露於專利 US 6508948 B2 中。

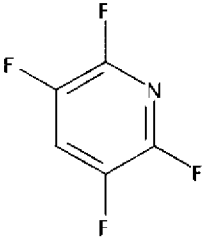
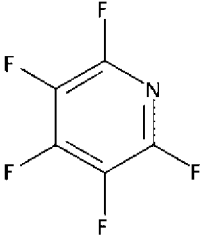
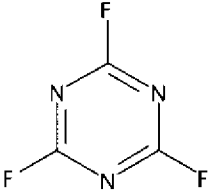
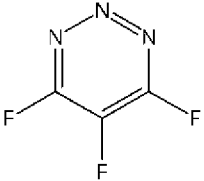
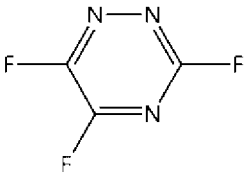
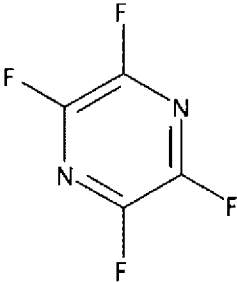
【0085】所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物係新的蝕刻和沈積材料。

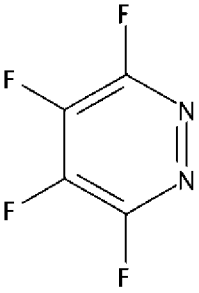
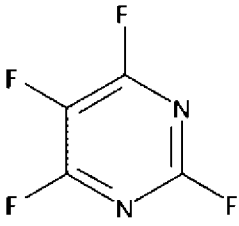
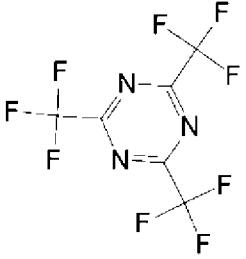
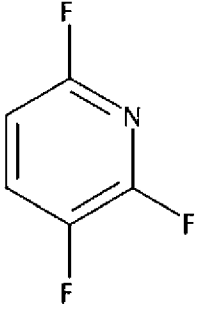
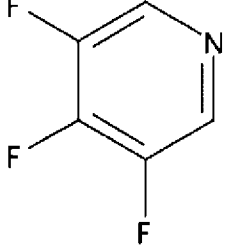
【0086】 所揭露的用於在 HAR 蝕刻期間形成高導電性側壁鈍化層的蝕刻和沈積組成物可以包括以下組分，可以包含一種或多種每種組分。

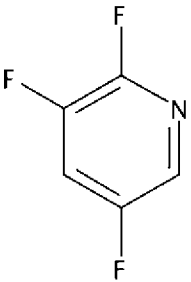
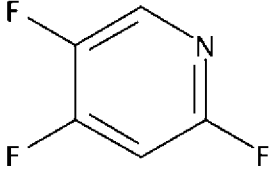
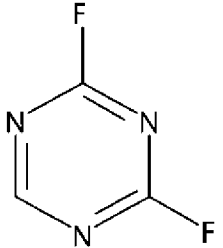
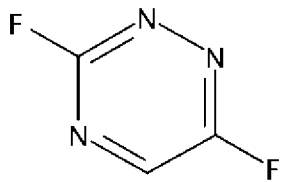
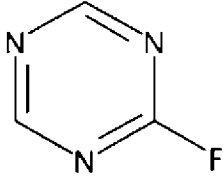
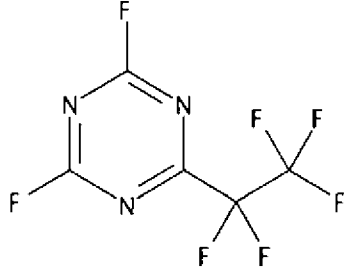
- 蝕刻氣體，如選自以下的碳氟化合物/氟代烴： C_4F_6 、 C_4F_8 、 $C_4H_2F_6$ 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_{10} 、 C_5F_8 、 C_6F_6 、 $C_1-C_6 C_xF_y$ 分子（ x 和 y 係整數）、 C_2H_5F 、 C_3H_7F 、 $C_3H_2F_6$ 、 C_2HF_5 、或其組合，或者其他蝕刻氣體，如 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 ；
- 選自以下的共反應物或氧化劑： O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、或 COS ；
- 選自以下的惰性氣體： Ar 、 Xe 、 Kr 、 Ne 、 He 、 N_2 、或其組合；以及
- 具有以下通式的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料： $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ； $X = F$ 、 Cl 、 Br 或 I （鹵素）， $X' = F$ 、 Cl 、 Br 、 I （鹵素）或 CN 基團，其中 $X \neq X'$ ，或者 $C_xH_yF_zI_aN_b$ 、或 $C_xH_yI_zN_b$ 、或 $C_xH_yCl_zN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ，其中該新的蝕刻材料含有至少 1 個 $C=C$ 雙鍵、環狀或芳香族結構、和至少一個包含在該環狀或芳香族結構內的氮，其中該新的蝕刻材料不包括以下化合物： C_5F_5N （CAS 號 700-16-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS 號 478693-81-1）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號 13177-77-0）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號 767-79-3）、 $C_3F_3N_3$ （CAS 號 675-14-9）、 C_4NF_5 （CAS 號 445235-48-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS 號 478693-82-2）、 $C_4N_2F_4$ （CAS 號 7627-80-7）、 $C_3F_2N_3Cl$ （CAS 號 696-85-5）、 $C_3FN_3Cl_2$ （CAS 號 696-84-4）、和 $C_3N_3Cl_3$ （CAS 號 108-77-0）。

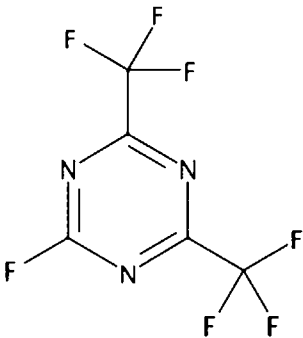
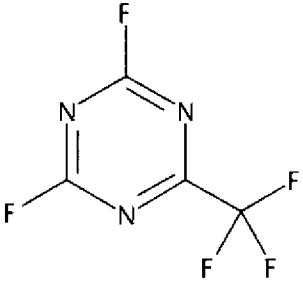
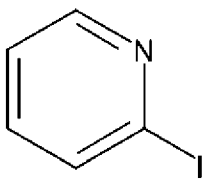
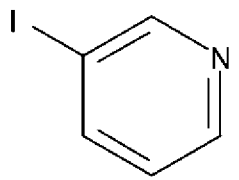
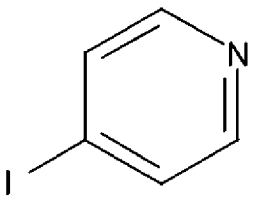
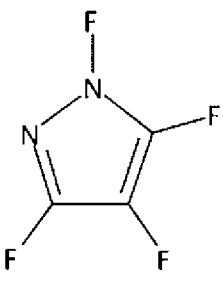
【0087】 所揭露的新型芳香族含氮碳氟化合物和含碘化合物或新的蝕刻和沈積材料的一些示例性分子可以用作添加劑，其 CAS 號和沸點如表 1 所示。

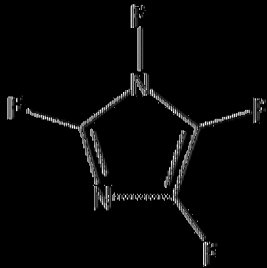
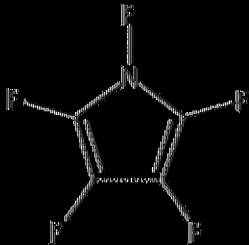
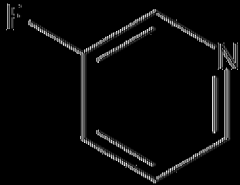
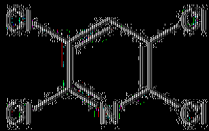
[表 1]

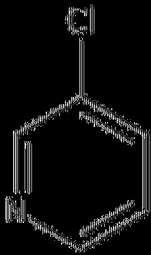
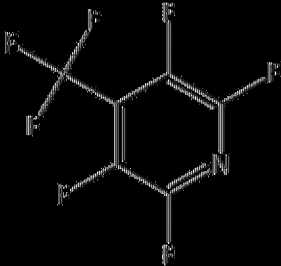
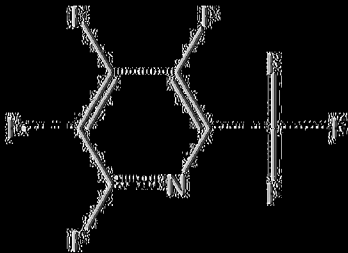
分子結構	分子式	CAS 號	沸點
	C ₅ HF ₄ N	2875-18-5	102°C
	C ₅ F ₅ N	700-16-3	83°C - 85°C
	C ₃ F ₃ N ₃	675-14-9	73°C - 74°C
	C ₃ F ₃ N ₃	112291-51-7	
	C ₃ F ₃ N ₃	75995-67-4	
	C ₄ F ₄ N ₂	13177-77-0	52°C - 54°C 熔點

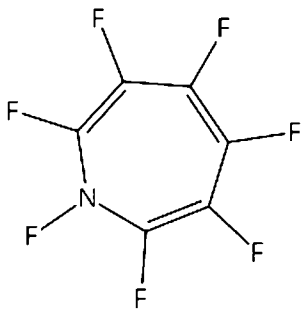
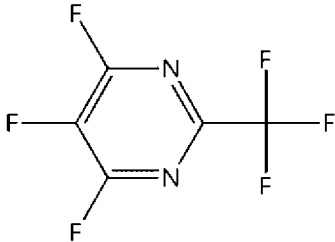
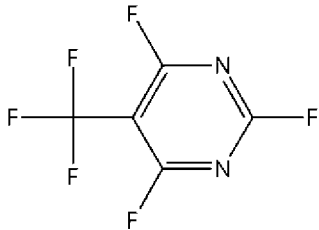
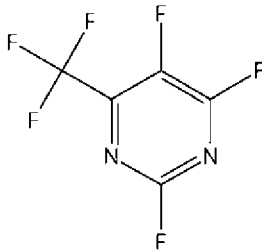
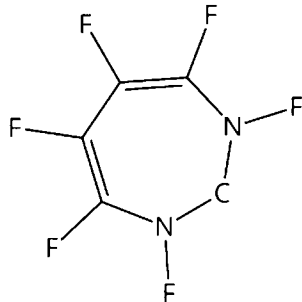
	$C_4F_4N_2$	7627-80-7	
	$C_4F_4N_2$	767-79-3	83°C
	$C_6F_9N_3$	368-66-1	在 748 mmHg 下 98.3°C - 98.5°C
	$C_5H_2F_3N$	3512-18-3	100°C - 102°C
	$C_5H_2F_3N$	67815-54-7	85°C - 87°C

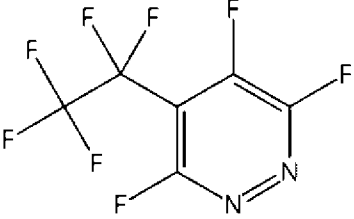
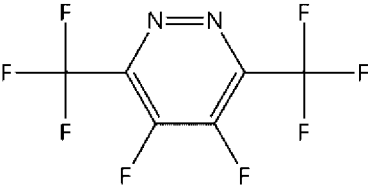
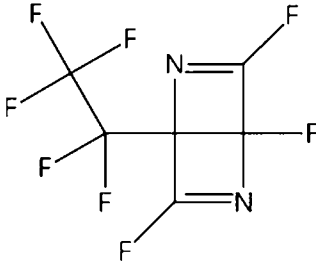
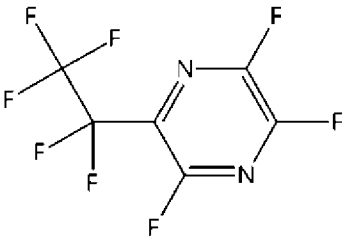
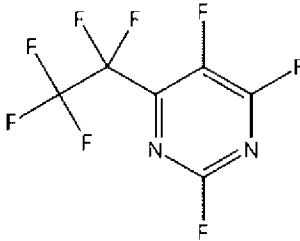
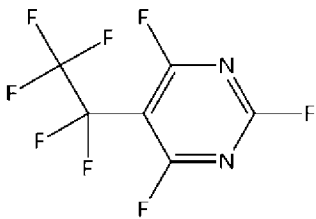
	$C_5H_2F_3N$	76469-41-5	102°C
	$C_5H_2F_3N$	837365-04-5	
	$C_3HF_2N_3$	1207861-13-9	
	$C_3HF_2N_3$	919785-60-7	
	$C_3H_2FN_3$	96100-45-7	
	$C_5F_7N_3$	714-56-7	

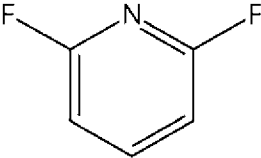
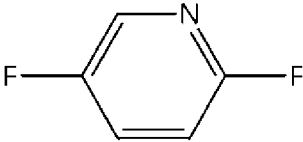
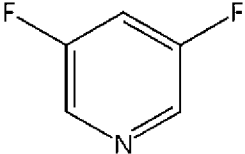
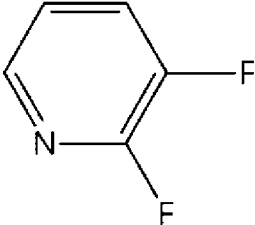
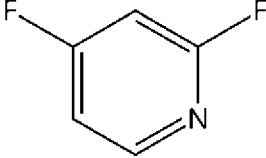
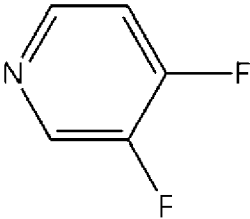
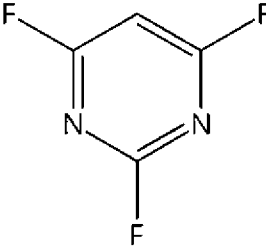
	$C_5F_7N_3$	717-62-4	
	$C_4F_5N_3$	368-55-8	
	C_5H_4NI	5029-67-4	在 13 托下 93°C 熔點 (MP) : 118°C
	C_5H_4NI	1120-90-7	在 2.03 托下 4°C MP : 53°C
	C_5H_4NI	15854-87-2	MP : 106°C - 108°C
	$C_3F_4N_2$	478693-82-2	

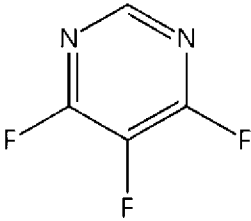
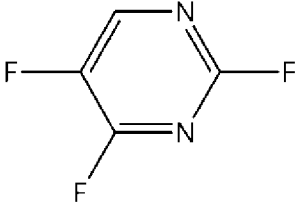
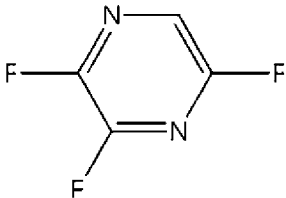
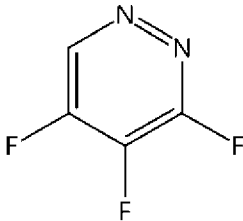
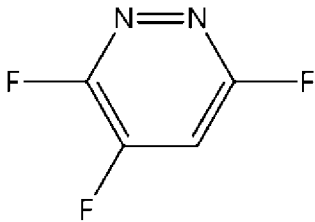
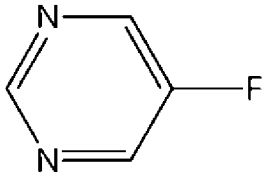
	<chem>C3F4N2</chem>	4/8693.82.1	
	<chem>C3F4N2</chem>	4428/2.7/8.8	
	<chem>C4NF5</chem>	445235.48.3	
	<chem>C5H4FN</chem>	3/2.4/4	10/5°C
	<chem>C3Cl3N3</chem>	108.7/0	144°C - 148°C
	<chem>C5HCl4N</chem>	2402.7/9.1	250°C - 252°C

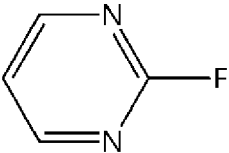
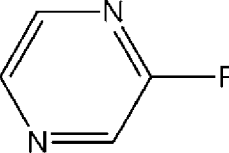
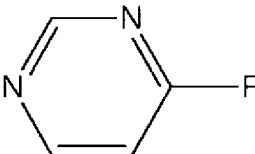
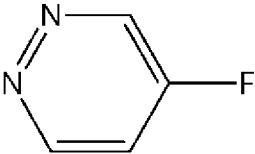
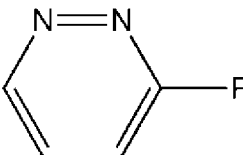
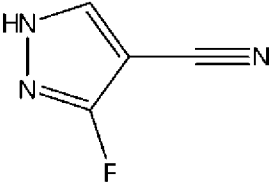
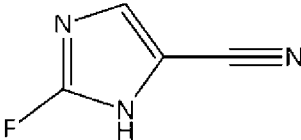
	C_5H_4ClN	62.6-60.8	147°C - 149°C
	C_5H_5N	110-86.1	114°C - 115°C
	$C_4H_4N_2$	289-95.2	123°C - 124°C
	$C_4H_4N_2$	290-37.9	115°C - 116°C
	$C_4H_4N_2$	290-87.9	114°C - 115°C
	$C_5H_1F_4N$	3244-44.8	132.7°C
	$C_5H_1F_4N$	3146-94.9	103.5°C - 105.0°C

	C_6F_7N	440367-82-8	
	$C_5F_6N_2$	27077-33-4	
	$C_5F_6N_2$	27077-34-5	96°C
	$C_5F_6N_2$	27077-35-6	
	$C_5F_6N_2$	442872-68-6	

	$C_6F_8N_2$	49616-39-9	
	$C_6F_8N_2$	67096-98-4	
	$C_6F_8N_2$	57684-66-9	
	$C_6F_8N_2$	55827-93-5	
	$C_6F_8N_2$	54415-66-6	
	$C_6F_8N_2$	54415-65-5	

	$C_5H_3F_2N$	1513-65-1	125°C
	$C_5H_3F_2N$	84476-99-3	113°C - 115°C
	$C_5H_3F_2N$	71902-33-5	92.5°C
	$C_5H_3F_2N$	1513-66-2	118°C
	$C_5H_3F_2N$	34941-90-7	104°C - 106°C
	$C_5H_3F_2N$	82878-63-5	101°C - 103°C
	$C_4HF_3N_2$	696-82-2	98°C

	$C_4HF_3N_2$	17573-78-3	
	$C_4HF_3N_2$	17573-79-4	在 23 托下 88°C - 91°C
	$C_4HF_3N_2$	55215-60-6	
	$C_4HF_3N_2$	103526-69-8	
	$C_4HF_3N_2$	2386912-84-9	
	$C_4H_3FN_2$	675-21-8	

	$C_4H_3FN_2$	31575-35-6	在 20 mmHg 下 75°C
	$C_4H_3FN_2$	4949-13-7	
	$C_4H_3FN_2$	31462-55-2	
	$C_4H_3FN_2$	157496-33-8	
	$C_4H_3FN_2$	157496-32-7	
	$C_4H_2FN_3$	2169434-14-2	
	$C_4H_2FN_3$	2116289-91-7	

【0088】表 1 中確定的分子用作蝕刻氣體或添加劑係新穎的，並且沒有在任何確定的參考文獻中提及用作蝕刻氣體或添加劑。US 6508948 揭露了芳香族含 N 分子，但列出的所有分子都不含氫。表 1 中含有氫的分子被認為有利於需

要蝕刻 SiN 膜的應用，如用於 3D NAND 應用的 ONON 通道的 HAR 蝕刻。在此方面，含 N 分子可以支持 SiO 和 SiN 蝕刻速率的調節，這可以有助於提供平滑的側壁和較少的扇形化。此外，US 6508948 沒有給出該等分子的式，只是給出了通用術語全氟化雜芳香族胺，並使用了術語氫--意指含有氫。先前技術中並未提及該等分子可以產生高導電性側壁聚合物。US 6508948 沒有揭露使用 Kr 或 Xe。

【0089】眾所周知，向分子結構中加入氫以提高 SiN 的蝕刻速率，這對於 SiO 和 SiN 交替層的 3D NAND 蝕刻至關重要。然而，H 的加入可以起到兩個作用。這對於控制 SiO 和 SiN 的蝕刻速率以防止在 ONON 3DNAND 蝕刻應用中 HAR 結構的側壁中的扇形化可能是重要的。因此，控制每種材料的蝕刻速率至關重要。蝕刻一種材料比蝕刻另一種材料更快的材料可以用作調節氣體來增大或減小一種材料的蝕刻速率，從而產生更平滑的側壁。

【0090】此外，具體地，表 1 中列出的一些可以用作添加劑的不含 H 的示例性含 N 芳香族分子如表 2 所示，該表示出了-F 至-CF₃ 取代和-C 至-N 取代的排列。

[表 2]

		-F 至-CF ₃ 取代→			
		無-CF ₃ 末端	-CF ₃	-(CF ₃) ₂	-(CF ₃) ₃
C 至-N 取代↓	-N ₁	C ₅ F ₅ N	C ₆ F ₇ N		
	-N ₂	C ₄ F ₄ N ₂	C ₅ F ₆ N ₂	C ₆ F ₈ N ₂	
	-N ₃	C ₃ F ₃ N ₃	C ₄ F ₅ N ₃	C ₅ F ₇ N ₃	C ₆ F ₉ N ₃
			C ₅ F ₇ N ₃	C ₆ F ₉ N ₃	

【0091】 具體地，表 1 中列出的一些可以用作添加劑的含有 H 的示例性含 N 芳香族分子如表 3 所示，該表示出了-F 至-H 取代和-C 至-N 取代的排列。

[表 3]

		-F 至-H 取代→			
		-H	-H ₂	-H ₃	-H ₄
C 至 N 取代 ↓	-N ₁	C ₅ HF ₄ N	C ₅ H ₂ F ₃ N	C ₅ H ₃ F ₂ N	C ₅ H ₄ FN
	-N ₂	C ₄ HF ₃ N ₂	C ₅ H ₂ F ₂ N ₂	C ₄ H ₃ FN ₂	C ₄ H ₄ N ₂
	-N ₃	C ₃ HF ₂ N ₃	C ₄ H ₂ FN ₃	C ₃ H ₃ N ₃	

【0092】 所揭露的可以用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料適合用於設計在 HAR 孔洞/溝槽側壁上形成的鈍化層的特性。側壁鈍化和向下蝕刻同時發生。鈍化層可以由電漿蝕刻氣體的碳源、由蝕刻氣體與被暴露的材料之間的反應、或由蝕刻製程的副產物的再沈積形成。蝕刻劑的添加劑藉由引入導電性元素和/或化學鍵強烈影響側壁鈍化的化學組成，由此正影響側壁鈍化的電導率。在電漿蝕刻過程中，蝕刻結構的底部的電位使帶正電荷而側壁帶負電荷，由此在蝕刻結構內建立不希望的局部電場。只有能量大於沿該局部電場的電勢差的高能離子可以到達底部。當側壁鈍化的電導率增加時，側壁上的電荷快速消散。需要的偏置功率低於基準製程。

【0093】 所揭露的蝕刻氣體可以是碳氟化合物/氫氟烴。示例性的揭露的碳氟化合物/氫氟烴包括 C₄F₆、C₄F₈、C₄H₂F₆、CHF₃、CH₂F₂、CH₃F、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、SF₆、NF₃、C₂F₄、C₃F₆、C₄F₁₀、C₅F₈、C₆F₆、C₁-C₆ C_xF_y 分子（x 和 y 係整數）、C₂H₅F、C₃H₇F、C₃H₂F₆、C₂HF₅、或其組合。所揭露的碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體適用於蝕刻含矽膜，其包括以下各項的層：氧化矽（SiO），氮化矽（SiN），純矽（Si）如晶體矽、多晶矽（p-Si 或多晶 Si）；無定形矽、低 k SiCOH、SiOCN、

SiC 、 SiON 、 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{H}_c\text{C}_d\text{N}_e$ ，其中 $a > 0$ ； b 、 c 、 d 和 $e \geq 0$ ；含金屬的膜（例如銅、鈷、鈦、鎢、銻、鉑、鈮、鎳、鈦、金等）等。含矽膜還可以包括交替的 SiO 和 SiN （ONON）層或 SiO 和 p-Si （OPOP）層。含矽膜含有 O 和/或 N 。含矽膜還可以包括摻雜劑，如 B 、 C 、 P 、 As 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Bi 和/或 Ge 、及其組合。所揭露的蝕刻氣體可以是其他蝕刻氣體，如 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 。

【0094】所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和所揭露的碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體以大於 95% v/v 純度、較佳的是以大於 99.99% v/v 純度、並且更較佳的是以大於 99.999% v/v 純度提供。

【0095】所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和所揭露的碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體含有按體積計小於 1% 的痕量氣體雜質，其中按體積計小於 150 ppm 的雜質氣體，如 N_2 和/或 H_2O 和/或 CO_2 ，包含在所述痕量氣體雜質中。較佳的是，添加劑中的水含量為按重量計低於 20 ppmw。可藉由蒸餾和/或使氣體或液體通過適合的吸附劑（如 4Å 分子篩）產生經純化的添加劑產品。

【0096】所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和所揭露的碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體含有小於 10% v/v、較佳的是小於 1% v/v、更較佳的是小於 0.1% v/v、並且甚至更較佳的是小於 0.01% v/v 的任何其異構物，其可以藉由蒸餾氣體或液體以移除異構物進行純化並且可以提供更好的製程可重複性。

【0097】所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和/或所揭露的碳氟化合物/氫氟烴蝕刻氣體從掩埋著陸層或材料選擇性地蝕刻含矽層，該掩埋著陸層或材料在大多數應用中是位於待蝕刻的結構的底部的金屬層。所揭露的碳氟化合物/氫氟烴不蝕刻金屬著陸層。掩埋著陸層可以是蝕刻終止層或擴散阻擋層。金屬著陸層的材料可以是在 3D NAND 結構中的鎢金屬加工線和/或另一種金屬（如 W 、 Cu 、 Al 、 Ru 、 Pt 、 Ti 、 Ta 、 Ni 、 Co 、 Mo 、 Mn 、 Pd 、 Ir 、 Nb 、 Cr 、 Rh 、 V 、 Au 、 Ag 、或其組合）和/或蝕刻終止層如金屬或金屬氧化物或氮化物層（如

AlO、WO、HfO、TiO、TaO、InO、CrO、RuO、CoO、MoO、ZrO、SnO、TiN、TaN、HfN、AlN、WN、MoN、NiN、NbN、CrN、RuN、CoN、ZrN、SnN、或其組合等）。

【0098】 所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和/或所揭露的蝕刻氣體如碳氟化合物/氫氟烴可用於電漿蝕刻襯底上的含矽膜。所揭露的電漿蝕刻方法可以在製造半導體器件，如 NAND 或 3D NAND 閘極或者快閃記憶體或 DRAM 記憶體或電晶體，如鰭形場效應電晶體（FinFET）、全環繞閘極（GAA）-FET、奈米線-FET、奈米片-FET、叉片-FET、互補 FET（CFET）、塊狀互補金屬氧化物半導體（塊狀 CMOS）、MOSFET、完全耗盡型絕緣體上矽（FD-SOI）結構上係有用的。所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和/或所揭露的蝕刻氣體如碳氟化合物/氫氟烴可以用於其他應用領域，如不同的前道工序（FEOL）和後道工序（BEOL）蝕刻應用。此外，所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和/或所揭露的蝕刻氣體如碳氟化合物/氫氟烴還可以用於在 3D 矽通孔（TSV）蝕刻應用中蝕刻 Si 用於將記憶體與在襯底上和 MEMS 應用中的邏輯電路互相連接。

【0099】 所揭露的蝕刻方法包括提供具有襯底設置在其中的反應室。反應室可以是其中進行蝕刻方法的設備內的任何附件或室，如並且不限於反應性離子蝕刻（RIE）、具有單一或多個頻率 RF 源的 CCP、電感耦合電漿（ICP）、或微波電漿反應器，或能夠選擇性地移除含矽膜的一部分、或產生活性物質、或沈積膜的其他類型的蝕刻系統。較佳的室係 CCP 室。熟悉該項技術者將認識到，不同的電漿反應室設計提供不同的電子溫度控制。合適的可商購的電漿反應室包括但不限於以商標 Flex™、或東京電子 Tactras™、或 Episode™ UL 出售的拉姆研究公司（Lam Research）的雙頻 CCP 反應性離子蝕刻機介電蝕刻產品系列。

以這樣的電漿反應室中的 RF 功率可以被脈衝化以控制電漿特性，並且從而進一步改進蝕刻性能（選擇性和損害）。

【0100】反應室可含有一個或多於一個襯底。例如，反應室可以含有從 1 至 200 個具有從 25.4 mm 至 450 mm 的直徑的矽晶圓。襯底可以是在半導體、光伏、平板或 LCD-TFT 器件製造中使用的任何適合的襯底。合適的襯底的實例包括晶圓，如矽、二氧化矽、玻璃、Ge、SiGe、GeSn、InGaAs、GaSb、InP、或 GaAs 晶圓。從先前的製造步驟，晶圓將具有在其上的多個膜或層，包括含矽膜或層。該等層可以是圖案化的或可以不是圖案化的。合適的層的實例包括但不限於矽（如非晶矽、p-Si、晶體矽，其中任一種可以進一步用 B、C、P、As、Ga、In、Sn、Sb、Bi 和/或 Ge 進行 p-摻雜或 n-摻雜）、二氧化矽、氮化矽、氧化矽、氧氮化矽、 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{H}_c\text{C}_d\text{N}_e$ （其中 $a > 0$ ； $b、c、d、e \geq 0$ ）、Ge、SiGe、GeSn、InGaAs、GaSb、InP；掩模層材料如具有或不具有摻雜劑的無定形碳、減反射塗層、光致抗蝕劑材料、金屬氧化物（如 AlO、TiO、HfO、ZrO、SnO、TaO 等）或金屬氮化物層（如 AlN、ZrN、SnN、HfN、氮化鈦、氮化鋁等）或它們的組合；蝕刻終止層材料（如氮化矽、多晶矽、晶體矽、碳化矽、SiON、SiCN 或它們的組合）、器件通道材料（如晶體矽、外延矽、摻雜矽、 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{H}_c\text{C}_d\text{N}_e$ （其中 $a > 0$ ； $b、c、d、e \geq 0$ ））或其組合。該氧化矽層可以形成介電材料，如基於有機物或基於氧化矽的低 k 介電材料（例如，多孔 SiCOH 膜）。示例性的低 k 介電材料以商品名 Black Diamond II 或 III 由應用材料公司出售。此外，可以使用包含鎢或貴金屬（例如鉑、鈀、銻或金）的層。此外，含矽膜的實例可以是 $\text{Si}_a\text{O}_b\text{H}_c\text{C}_d\text{N}_e$ （其中 $a > 0$ ； $b、c、d、e \geq 0$ ）。在整個說明書和申請專利範圍中，晶圓及其上的任何相關層被稱為襯底。

【0101】 在所揭露的蝕刻方法中，電漿處理時間可以從 0.01 s 至 10000 s 變化。較佳的是 1 s 至 30 s。N₂吹掃時間可以從 1 s 至 10000 s 變化。較佳的是 10 s 至 60 s。

【0102】 所揭露的蝕刻方法包括在將襯底放入室之後並且在將所揭露的碳氟化合物/氫氟烴和/或所揭露的新的蝕刻和沈積材料引入室之前將反應器室抽至高真空。該高真空可以在 0.01 毫托 - 10 毫托範圍內。

【0103】 可藉由控制襯底固持器的溫度或控制反應器壁的溫度來控制反應器室的溫度。用於加熱襯底的裝置係本領域中已知的。反應器壁被加熱至足夠的溫度以防止壁或反應器室上的凝結，尤其是當使用其中襯底溫度高於壁溫的噴淋頭反應器時。非限制性示例性溫度範圍（可將反應器壁加熱到該溫度範圍）包括大約-100°C（LN 溫度）至大約 500°C、較佳的是大約 20°C 至大約 150°C、更較佳的是 20°C 至大約 110°C 的範圍。

【0104】 使反應室內的溫度和壓力保持在適用於含矽膜與經活化的蝕刻氣體或經活化的蝕刻組分反應的條件下。例如，將反應室內的壓力保持在適合蝕刻劑或製程氣體蝕刻沒有被圖案化的掩模層覆蓋的襯底部分的條件下。在本文中，蝕刻劑或製程氣體可以包括氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體、添加劑、共反應物等。例如，根據蝕刻參數的要求，反應器中的壓力可以保持在大約 1 毫托與大約 100 托之間、較佳的是在大約 1 毫托與大約 50 托之間、更較佳的是在大約 1 毫托與大約 10 托之間、甚至更較佳的是在大約 1 毫托與大約 50 毫托之間。同樣地，室中的襯底溫度可以是在大約-110°C 至大約 2000°C 之間、較佳的是在大約 -70°C 至大約 1500°C 之間、更較佳的是在大約-20°C 至大約 1000°C 之間、甚至更較佳的是在大約 25°C 至大約 700°C 之間、甚至更較佳的是在大約 25°C 至大約 500°C 之間、並且甚至更較佳的是在大約 25°C 至大約 50°C 之間的範圍

內。視製程要求而定，室壁溫度可以在大約 25°C 至大約 100°C 範圍內。在低溫蝕刻製程中，較佳的溫度低於 -20°C。

【0105】在一個實施方式中，可以將所揭露的蝕刻和沈積組成物的每種組分以大約 1 sccm 至大約 10 slm 範圍內的流速引入室中。較佳的是 1 sccm 至 100 sccm。可以在從大約 1 sccm 至大約 10 slm 範圍內的流速將惰性氣體引入室中。較佳的是 10 sccm 至 200 sccm。熟悉該項技術者將認識到，流速可以隨工具不同而不同。

【0106】蝕刻和沈積條件可以在蝕刻製程期間變化。例如參數如氣體流量、電漿功率、壓力、溫度在蝕刻開始部分期間可以比靠近孔洞或溝槽的底部的蝕刻結束部分更高或更低。可替代地，在蝕刻中的不同點處可以添加不同的蝕刻氣體以改進性能，如降低或提高聚合物沈積速率。

【0107】所揭露的蝕刻和沈積方法在 HAR 結構（如具有在從 1:1 至 500:1 範圍內的縱橫比的那些，如 DRAM 和 3D NAND 結構）和接觸蝕刻應用中提供對於掩模層、光致抗蝕劑、蝕刻終止層和器件通道材料的高選擇性並且沒有輪廓變形。所揭露的蝕刻方法適合蝕刻具有在大約 1:1 與大約 500:1 之間的縱橫比的 HAR 圖案化的結構。可替代地，所揭露的蝕刻方法適合蝕刻具有在大約 1:1 與大約 200:1 之間的縱橫比、大約 1:1 與大約 20:1 之間的縱橫比、在大約 21:1 與大約 200:1 之間的縱橫比、在大約 1:1 與大約 60:1 之間的縱橫比、或在大約 61:1 與大約 500:1 之間的縱橫比的 HAR 圖案化的結構。

【0108】所揭露的蝕刻和沈積方法提供一種材料相比於多種其他材料的高選擇性，並且可以用於多色蝕刻或其他選擇性蝕刻製程，由此對一種材料的蝕刻相對於多種其他材料具有高選擇性。這還使得能夠藉由將含 N 氣體添加到蝕刻氣體混合物中調節 SiO 和 SiN 蝕刻速率的蝕刻製程，以防止扇形化並產生平滑的側壁。

【0109】 所揭露的蝕刻和沈積方法包括以下步驟：

- 1) 將具有 a-C 掩模的圖案化的襯底定位在電漿處理室（如 CCP 電漿蝕刻機）中的襯底固持器上；
- 2) 將該處理室抽至高真空；
- 3) 可以或可以不將蝕刻氣體如碳氟化合物/氟代烴（ $C_xH_yF_z$ ，x、y、z 係整數）、HBr、HCl、HI、HF 或 H_2 引入室並使其平衡；
- 4) 可以或可以不包括將選自 Ar、Kr、Xe、Ne、 N_2 、He 的惰性氣體引入室並使其平衡；
- 5) 將具有以下通式的添加劑： $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ； $X = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素）， $X' = F、Cl、Br、I$ （鹵素）或 CN 基團，其中 $X \neq X'$ ，或者 $C_xH_yF_zI_aN_b$ （其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ）引入室並使其平衡；
- 6) 可以或可以不包括將共反應物或氧化劑引入室並使其平衡；
- 7) 接入源功率以點燃電漿；
- 8) 可以或可以不包括接入偏置功率以設定電漿偏壓；
- 9) 保持電漿處理運行指定的時間；以及
- 10) 關閉所有電漿源電源。

【0110】 在上述蝕刻步驟中， $C_xH_yX_zX'_aN_b$ 或 $C_xH_yF_zI_aN_b$ 、惰性氣體、共反應物和其他氣體（如 $C_xH_yF_z$ ）或其他反應物的流速係基於對於該製程常見的特定製程方案選擇的。電漿功率（偏壓和源）可以是脈衝或連續的。氣流可以是連續流或脈衝流。此外，可以進行循環製程，將沈積氣體和共反應物或惰性氣體的流分開，以更好地控制聚合物沈積過程和蝕刻過程，類似於原子層蝕刻的概念。

在循環製程中，每個單獨步驟的壓力、流量和電漿配置可以針對源功率、偏置功率、脈衝或連續模式進行定製。

【0111】 共反應物可以是選自以下的氧化劑： O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、或 COS 、或其組合。添加劑的蒸氣和共反應物可以在引入反應室中之前混合在一起。該氧化劑可占引入室中的混合物的在近似 0.01% v/v 至大約 99.99% v/v 之間（其中 99.99% v/v 表示針對連續引入替代方案的幾乎純氧化劑的引入）。

【0112】 可替代地，可以將共反應物連續地引入室中，並且可以將所揭露的添加劑分子的蒸氣和碳氟化合物或氫氟烴蝕刻氣體或 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 蝕刻氣體的蒸氣以脈衝的方式引入室中。共反應物可以占引入室中的混合物的在大約 0.01% v/v 至大約 99.99% v/v 之間（其中 99.99% v/v 表示針對連續引入替代方案的幾乎純共反應物的引入）。

【0113】 所揭露的蝕刻和沈積方法中的每種組分、分子、氣體或蒸氣可以在鋼瓶中或在具有浸管的鼓泡器中提供。可以用惰性氣體（如 Ar ）使分子起泡，其中可以加熱鼓泡器並且可以加熱管線以增加輸送至室中的蒸氣。鼓泡器可在靠近工具的位置，以降低管線中冷凝的可能性和整個長輸送管線上的壓降。鼓泡器也可以不具有浸管，而是僅使用具有惰性氣體（如 Ar ）的蒸氣抽取和吹掃氣體配置。可以使用輸送低蒸氣壓分子的其他常用方法，包括如蒸發器等之方法。

【0114】 所揭露的添加劑和蝕刻氣體如碳氟化合物或氫氟烴蝕刻氣體或 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 蝕刻氣體可以在引入反應室之前或在反應室內分別與其他氣體混合。較佳的是，可以在引入室中之前將該等氣體混合，以便提供均勻濃度的進入氣體。

【0115】在所揭露的蝕刻和沈積方法中，每種組分或分子的蒸氣或氣體被電漿活化，以產生經活化的蝕刻氣體。電漿將添加劑、蝕刻氣體、氧化劑和惰性氣體分解成自由基形式（即經活化的添加劑、蝕刻氣體、氧化劑和惰性氣體）。電漿可藉由施加 RF 或 DC 功率產生。電漿可用約 25 W 至約 100,000 W 範圍內的 RF 功率產生。電漿可以遠端地或在反應器本身內產生。電漿可以以雙頻 CCP 或 ICP 模式在兩個電極處施加的 RF 下產生。電漿的 RF 頻率可在 100 KHz 至 1 GHz 的範圍內。可在同一電極處耦合且施加不同頻率的不同 RF 源。電漿 RF 脈衝可進一步用於控制襯底處的分子分裂和反應。熟悉該項技術者將認識到適用於此種電漿處理之方法和設備。

【0116】四極質譜儀（QMS）、光學發射光譜儀、FTIR 或其他自由基/離子測量工具可測量來自室排氣的經活化的添加劑、蝕刻氣體、氧化劑和惰性氣體，以確定所產生的物質的類型和數目。必要時，可調節添加劑、蝕刻氣體、氧化劑和/或惰性氣體的流速以增加或減少所產生的自由基物質的數量。

【0117】所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料和/或所揭露的蝕刻氣體如碳氟化合物/氫氟烴或 HBr、HCl、HI、HF 或 H₂ 蝕刻氣體可以在引入反應室之前或在反應室內與其他氣體或共反應物混合。較佳的是，可以在引入室之前將該等氣體混合，以便提供均勻濃度的添加劑和進入氣體。

【0118】在另一個替代方案中，可以將所揭露的用作添加劑的新的蝕刻和沈積材料的蒸氣和/或所揭露的蝕刻氣體如碳氟化合物/氫氟烴或 HBr、HCl、HI、HF 或 H₂ 蝕刻氣體獨立於其他氣體分別引入室中，如當兩種或更多種氣體反應或更容易獨立輸送時。

【0119】在沈積過程中，偏置功率可以設置為零功率以允許沈積導電聚合物層，但也可以轉變成大於零的功率。偏置功率可能影響所得沈積膜的性質。

【0120】圖案化的襯底可以含有含矽膜、圖案化的 a-C 掩模層、減反射塗層，並且可以將光致抗蝕劑層移置於含矽膜的頂部。在所揭露的蝕刻方法中，含矽膜和經活化的蝕刻氣體，即經活化的添加劑氣體和/或蝕刻氣體如碳氟化合物或氫氟烴或 HBr、HCl、HI、HF 或 H₂ 蝕刻氣體，反應形成揮發性副產物，該揮發性副產物被從反應室移除。該圖案化的 a-C 掩模、減反射塗層和光致抗蝕劑層與經活化的蝕刻氣體的反應性較小。因此，經活化的蝕刻氣體選擇性地與含矽膜反應以形成揮發性副產物。在含矽膜與經活化的蝕刻氣體之間的反應導致從襯底各向異性移除含矽膜。氮、氧和/或碳的原子也可存在於含矽膜中。移除歸因於由電漿離子物理濺射含矽膜（藉由電漿加速）和/或藉由電漿物種的化學反應將 Si 轉化成揮發性物種，如 SiF_x，其中 x 在 1-4 的範圍內。

【0121】所揭露的蝕刻和沈積方法可以用於蝕刻含 Si 層，如不同 Si 材料如 SiO₂ 和 SiN（相比於掩模層例如 a-C 或摻雜的 a-C 具有選擇性）的交替層，高縱橫比蝕刻和 3D NAND、導電聚合物層的沈積等。

【0122】所揭露的使用添加劑的蝕刻和沈積方法在含矽膜中產生孔，如通道孔洞、閘極溝槽、階梯式接點、電容器孔洞、接觸孔洞、接觸蝕刻、狹縫蝕刻、自對準接點、自對準通孔、超通孔等。所得孔可以具有在大約 1:1 至大約 500:1 範圍內、較佳的是在大約 20:1 至大約 500:1 範圍內、更較佳的是 20:1 至 400:1 的縱橫比；以及在大約 5 nm 至大約 500 nm 範圍內、較佳的是小於 100 nm 的直徑。例如，熟悉該項技術者將認識到，通道孔洞蝕刻在含矽膜中產生具有大於 50:1 的縱橫比的孔。

【0123】需要被蝕刻的典型材料可以是 SiO。蝕刻 SiO 的製程可能與在硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、原矽酸四乙基酯(TEOS)或低沈積速率 TEOS(LDTEOS)中的蝕刻溝槽有關。蝕刻終止層可以是氮化矽或氮氧化矽(SiON)或多晶矽。所使用的掩模材料可以是 a-C、p-Si、或光致抗蝕劑材料。在本文中，所揭露的

含氮芳香族或環結構添加劑蝕刻化合物被施加以蝕刻 SiO、SiN、p-Si 和/或 a-C 襯底膜。

【0124】根據應用，所揭露的使用添加劑的蝕刻和沈積方法可以沈積厚度在 0.1 nm 至 1 微米範圍內的高導電性膜。該沈積方法可以用於循環製程中，其中使用添加劑氣體沈積聚合物，並且使用採用蝕刻氣體的蝕刻步驟移除材料。沈積在上面的材料可以是但不限於矽基材料或其他材料，如碳、金屬、III-V 族材料。該沈積方法可以用於循環製程中，如原子層蝕刻製程或 Bosch 蝕刻製程。循環蝕刻製程可以在沈積和蝕刻步驟之前和之後具有惰性氣體吹掃步驟。例如，用於 TSV 蝕刻應用的 Bosch 蝕刻製程可以包括以下方法：在矽表面上沈積高導電性膜，用惰性氣體吹掃室，使用蝕刻氣體（如 C₄F₈）蝕刻該矽表面和導電性膜，並且然後用惰性氣體吹掃室。可以重複此循環直至形成所希望深度的結構。

【0125】在一個實施方式中，所揭露的沈積方法可用於在襯底上的平坦表面或圖案化的表面上沈積導電性聚合物鈍化層。圖案化的表面可以是襯底中的蝕刻結構（如孔、通孔、孔洞或溝槽）的側壁，其中蝕刻結構形成在設置在襯底上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層中。所揭露的沈積導電性聚合物鈍化層的沈積方法包括：

- a) 將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；
- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及
- c) 藉由在襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在襯底上形成導電性聚合物鈍化層，其中該含氮環狀化合物減少了沿著該襯底在其上形成導電性聚合物鈍化層積聚的電荷，其中該導電性聚合物層中所含的氮含量大於2.5%。

【0126】在步驟 a) 中，可以順序地或同時地，將該襯底暴露於共反應物或氧化劑與添加劑。氧化劑選自 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、或 COS 、或其組合。

【0127】此外，在一個實施方式中，所揭露的蝕刻和沈積方法可以是循環蝕刻和沈積方法，該循環蝕刻和沈積方法可以用於在襯底中的蝕刻結構（如孔、通孔、孔洞或溝槽）的側壁上沈積導電性聚合物鈍化層，其中蝕刻結構形成在設置在襯底上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層中。所揭露的在襯底上形成結構的循環蝕刻和沈積方法包括：

- a) 將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；
- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及
- c) 藉由在襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在襯底上形成導電性聚合物鈍化層，其中該含氮環狀化合物減少了沿著該襯底在其上形成導電性聚合物鈍化層積聚的電荷；
- d) 用惰性氣體（如Ar）進行吹掃過程；
- e) 將襯底暴露於蝕刻氣體，如氫氟烴或烴蝕刻氣體， HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 ，含氮環狀化合物的蒸氣，或其組合；
- f) 將電漿活化以產生經活化的蝕刻氣體，如氫氟烴或烴蝕刻氣體， HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 ，經活化的含氮環狀化合物，或其組合；
- g) 使蝕刻反應在未被圖案化的掩模層覆蓋的膜和導電性聚合物層與經活化的氫氟烴或烴蝕刻氣體、經活化的含氮環狀化合物、或其組合之間進行，以從圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜和該導電性聚合物層；
- h) 用惰性氣體（如Ar）進行另一個吹掃過程；

i) 重複步驟a)至h)，直至在膜中形成所希望深度的該結構。

【0128】 在此需注意，在步驟 a) 與步驟 e) 的暴露之間可以可選地施加使用惰性氣體（如 N_2 或 Ar ）的吹掃步驟。即在一些實施方式中，步驟 d) 和步驟 h) 可以省略。在步驟 a) 中，可以順序地或同時地，將該襯底暴露於惰性氣體（如 Ar ）和/或選自 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 或 COS 的共反應物或氧化劑與添加劑。於是，如果施加氧化劑和惰性氣體，則產生經活化的惰性氣體和/或經活化的氧化劑。在步驟 e) 中，可以同時或順序地，將襯底暴露於惰性氣體（如 Ar ）和/或選自 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 或 COS 的共反應物或氧化劑與蝕刻氣體如氫氟烴、烴， HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 蝕刻氣體和/或含氮環狀化合物。在這種情況下，如果施加惰性氣體和/或共反應物，則產生經活化的惰性氣體和/或經活化的共反應物。在吹掃過程中，除了使用 Ar 之外，還可以使用選自 Xe 、 Kr 、 Ne 、 He 、 N_2 、或其組合的其他惰性氣體。

【0129】 所揭露之方法可以沈積含有 C 、 F 和 N 以及可能的其他元素如 O 和 Si 的高氮含量聚合物。氮含量大於 2.5%。高氮含量聚合物在 HAR 蝕刻製程中可能是有益的。在使用含氮蝕刻氣體的蝕刻製程期間，可以將高氮含量聚合物沈積在 HAR 結構的側壁上。

【0130】 所揭露的用於蝕刻 HAR 結構之方法可以使用蝕刻製程，其中製程條件隨蝕刻在結構中變得越來越深而改變。例如，在對應於蝕刻圖案結構的頂部、中部和底部部分的蝕刻的開始、中間和結束期間，蝕刻方案可以包括不同的製程條件。相應地，所揭露之方法可以用於僅蝕刻 HAR 結構的部分。根據蝕刻劑或分子的蝕刻特性，所揭露的分子可以僅在蝕刻圖案結構的頂部、或中部或底部期間用於蝕刻。例如，當蝕刻結構的底部時，具有高導電性鈍化側壁聚合物可

能是有益的。在蝕刻圖案結構的頂部、中部或底部期間，具有高氮含量的聚合物或電漿可能是有益的。

實例

【0131】 提供以下非限制性實例來進一步說明本發明之實施方式。然而，該等實例並不旨在包括所有情況，並且不旨在限制本文所述發明之範圍。

實例 1

【0132】 圖 1 示出了使用 C_5F_5N 、 $C_3F_3N_3$ 和 C_5HF_4 以及 C_4F_8 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模的選擇性。

【0133】 C_5F_5N 的測試條件：使 5 sccm 的 C_5F_5N （CAS 號：700-16-3）、250 sccm 的 Ar 和變化流量的 O_2 流入 200 mm 雙頻 CCP 電漿蝕刻室中。電漿功率為 750 W/1500 W 持續 60 s。

【0134】 $C_3F_3N_3$ 和 C_5HF_4N 的測試條件：使 15 sccm 的蝕刻氣體、150 sccm 的 Ar 、和變化流量的 O_2 流入 300 mm 雙頻 CCP 電漿蝕刻室中。電漿功率為 700 W/6000 W 持續 60 s。

【0135】 C_4F_8 的測試條件：使 25 sccm 的蝕刻氣體、150 sccm 的 Ar 、和變化流量的 O_2 流入 300 mm 雙頻 CCP 電漿蝕刻室中。電漿功率為 700 W/6000 W 持續 60 s。

【0136】 圖 2 示出了 $C_3F_3N_3$ 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性。圖 3 示出了 C_5HF_4N 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性。表 4 列出了 C_4F_8 的 SiO_2 、 SiN 、 $p-Si$ 、 $a-C$ 蝕刻速率以及 SiO_2 比 $a-C$ 掩模之選擇性。如從圖 2、圖 3 和表 4 可以看出，與 US 6508948 B2 中揭露的 2 種分子 $C_3F_3N_3$ 和 C_5F_5N 相比，在製程窗口（蝕刻氣體： O_2 的比率

大於 1) 中，C₅HF₄N 具有非常高的 SiO₂ 比 a-C 掩模的選擇性。這使得 a-C 係掩模材料的情況下，C₅HF₄N 係非常希望的用於 SiO₂ 材料的 HAR 蝕刻的分子。

[表 4]

O ₂ 流速 (sccm)	蝕刻速率				選擇性	
	SiO ₂	SiN	p-Si	a-C	SiO ₂ : a-C	SiO ₂ : p-Si
0	70.3	0	-40	-38.4		
10	56.3	40	0	42.4	13.3	98.6
20	586.9	90	30	115.5	5.1	18.4
30	506.6	110	35	128.8	3.9	15.2
40	381.2	160	40	148.3	2.6	8.9

【0137】 SiO₂ 比 a-C 蝕刻選擇性的趨勢：C₅HF₄N > C₄F₈ > C₃F₃N₃。結果表明，但 C₅HF₄N 比 C₃F₃N₃ 更具聚合性，儘管它們的 C : F 比率非常類似。尤其是在蝕刻氣體與 O₂ 流量比為 1.5 時，C₅HF₄N 顯示出無限的 SiO₂ 比 p-Si 和 a-C 薄膜選擇性，而且還在比率為 0.75 時，選擇性比 C₃F₃N₃ 相比有所增加（3.6 比 2.8）。基於該等，可以得出以下結論：如藉由 C₄F₈ 比 C₃F₃N₃ 選擇性更高所示，SiO₂ 比 a-C 的選擇性可以不受 C : F 比率驅動。因為結果顯示，在某些製程條件下如低 O₂ 流速下，與 C₄F₈ 相比，含 N 芳香族分子可能是有利的，具有 SiO 相比於其他材料（包括 SiN、p-Si 和 a-C）的高選擇性蝕刻。但是與 C₃F₃N₃ 相比，C₅HF₄N 顯示出對 SiO 相比其他膜的無限選擇性的更寬的製程窗口。

【0138】 由於 C₅HF₄N 的含 H 結構，C₅HF₄N 還應該係有前景的用於 ONON 蝕刻的候選物。可以看出，在 20 sccm 的 O₂ 下，C₅HF₄N 的 SiO₂ : SiN 蝕刻速率比 C₃F₃N₃ 的更接近 1 : 1，而 a-C 選擇性為 3.6 比 2.8，從而示出 C₅HF₄N 相比於 C₃F₃N₃ 更有優勢。如對於 C₄F₈ 和 C₃F₃N₃ 可以看出，蝕刻 SiN 不需要氫，但氫可以提高蝕刻速率。

實例 2

【0139】 C₅HF₄N 與本領域（US 2019P00634）已知的分子：C₄F₆、C₄F₈、C₃F₃N₃、C₆F₆、C₄H₂F₆和矽摻雜氣體之間的聚合物電導率對比如圖 4 所示，該圖係聚合物 C₄F₆、C₄F₈、C₆F₆、C₃F₃N₃、C₅HF₄N 的電流相對於電場（使用 Hg 探針測量的）的變化。在相同條件下，使用 300 mm 雙頻 CCP 蝕刻機，在裸 Si 晶圓襯底上沈積在此的聚合物（C₄F₆、C₄F₈、C₆F₆、C₃F₃N₃、C₅HF₄N）。沈積後，使用配備有 Keithley 2635 源表的 MDC 汞探針進行 I-V 測量。汞點的直徑為 760 um，其給出了 4.5*10⁻³ cm²的接觸面積。I-V 圖中顯示的電流越高，則被分析表面的電導率越高。表 5 給出了在 0.3 V 電場下不同分子的估計電流。

[表 5]

化學成分	在 0.3 V 下的電流（A）	芳香族的？（是/否）
C ₄ F ₈	4E-11	否
C ₄ F ₆	2E-11	否
C ₆ F ₆	3E-10	是
C ₃ F ₃ N ₃	2E-10	是
C ₄ H ₂ F ₆	4E-11	否
C ₄ H ₂ F ₆ + 矽摻雜劑氣體	4E-8	否
C ₅ HF ₄ N	1E-5	是

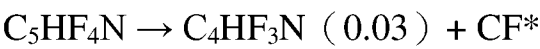
【0140】 C₄F₈ 係全部皆為 C-C 單鍵的傳統蝕刻氣體。C₄F₆ 具有兩個 C=C 雙鍵。然而，C₄F₈ 與 C₄F₆ 的電導率類似；因此，C₄F₈ 和 C₄F₆ 在側壁聚合物電導率和減少側壁電荷積聚的能力方面具有非常小的差異。類似地，C₄H₂F₆ 具有一個 C=C 雙鍵並且顯示出與 C₄F₈ 和 C₄F₆ 類似的電導率。C₆F₆ 係傳統的化學成分，但具有芳香族 C=C 結構，並且可以看出，與沒有芳香族結構的分子相比，聚合物的電導率增大了 3 - 10 倍。C₃F₃N₃ 也具有芳香族結構以及與 C₆F₆ 類似的電導率。因此，在分子中添加芳香族結構可以提高所沈積的聚合物的電導率。然而，相比於其他芳香族分子，C₅HF₄N 顯示出聚合物電導率的顯著增大（比其他高 > 10,000）。

【0141】 這條關鍵差異，表明分子中的芳香族結構本身不會導致聚合物電導率的顯著增大，但特定結構（如 C₅HF₄N）表現出聚合物電導率的顯著增大。原因可能是因為可以作為反應位點的 C-H 鍵更能夠保持聚合物中芳香族環的 π* 鍵結構。此外，作為對比，向 C₄H₂F₆ 中添加矽摻雜劑氣體，並且如可以看出，儘管與未摻雜的膜相比，電導率確實顯著增大，但是聚合物電導率的增大顯著低於 C₅HF₄N。

【0142】 與本領域已知的分子、類似的芳香族分子以及摻雜有矽摻雜劑的聚合物相比，顯著的改進係由電漿中的 C₅HF₄N 產生的聚合物的電導率的增大。

實例 3

【0143】 C₅F₅N 和 C₅HF₄N 的質譜數據對比。圖 5 和圖 6 係 C₅F₅N 和 C₅HF₄N 的質譜數據。從 C₅HF₄N（圖 6）的質譜數據可以看出，該分子不僅產生了 CF₃ 蝕刻物質以及 CF 聚合物物質，而且還產生了包括母體分子在內的 C₄ 和 C₅ 物質。



【0144】 與 C₅F₅N 相比，C₅HF₄N 可以產生更高濃度的較大碎片，如 C₄ 和 C₅ 碎片，尤其是含氫碎片，這可以增加在電漿相中形成的聚合物的交聯度，並且因此使聚合物更具導電性。這一特性使得 C₅HF₄N 係減少高縱橫比蝕刻製程中的電荷積聚的所希望的分子。

實例 4

【0145】 使用 300 mm 雙頻 CCP 電漿蝕刻室，比較 C₅HF₄N 相比本領域已知分子 C₄F₆ 的聚合物組成。以 5 sccm 的 C₅HF₄N 和 150 sccm 的 Ar、或 5 sccm 的 C₄F₆ 和 150 sccm 的 Ar 的流速，在空白矽晶圓上沈積聚合物。壓力為 22 毫

托，RF 源功率為 950/200 W，並且偏置功率為 4000/200 W，占空比為 70%，並且頻率為 500 Hz。每種膜的聚合物厚度約為 50 nm。表 6 示出了使用 XPS 測量的每種聚合物的組成。

[表 6]

所使用的氣體	C%	F%	N%	O%	其他%
C ₄ F ₆ /Ar	57	35.3	0.35	4.45	2.9
C ₅ HF ₄ N/Ar	60.1	22.8	7.1	6.2	3.8

【0146】 從 XPS 結果可以看出，使用 C₄F₆ 沈積的聚合物膜具有的 C : F 比率為 1.6，並且 C₅HF₄N 的為 2.6。較高的 C : F 比率可以有利於 HAR 蝕刻。此外，C₅HF₄N 具有高濃度的氮，約為 7.1%。還在 300 mm 雙頻 CCP 電漿蝕刻室上，使用 C₃F₃N₃ 和 Ar 或 C₄F₈ 和 Ar 以類似的方式在空白 Si 晶圓上沈積聚合物。藉由 XPS 的聚合物組成如下表 7 所示。

[表 7]

所使用的氣體	C%	F%	N%	O%	其他%
C ₄ F ₈ /Ar	47.4	49.6	0	3.02	-
C ₃ F ₃ N ₃ /Ar	53.3	16.5	14.4	13.6	2.2

【0147】 從表 7 可以看出，C₃F₃N₃ 也給出了高氮組成以及與 C₄F₈（C₄F₈ 的為 0.96）相比 3.2 的更高的 C : F 比率。C₃F₃N₃ 和 C₅HF₄N 兩者均有利於使用電漿製造基於高氮含量的碳氟化合物的聚合物層。

對比實例 1

【0148】 在 200 mm 電漿雙頻 CCP 電漿蝕刻工具中，使用 C₃HF₄N（CAS 號：431-32-3）在空白矽晶圓上沈積聚合物。聚合物的 XPS 分析如表 8 所示。

從該對比數據可以看出，儘管 C₃HF₄N 含有與 C₅HF₄N 相同數量的 N 原子/每分子，但其並未產生高氮含量的聚合物。

[表 8]

所使用的氣體	C%	F%	N%	O%	其他%
C ₃ HF ₄ N/Ar	71.8	24.8	2.5	0.9	-

【0149】 儘管本文描述的主題可以在說明性實現方式的上下文中描述，以處理具有使用者交互元件的計算應用的一個或多個計算應用特徵/操作，但是主題不限於該等特定實施方式。而是，本文描述的技術可以應用於任何合適類型的使用者交互元件執行管理方法、系統、平臺和/或裝置。

【0150】 應當理解，由熟悉該項技術者可在如所附申請專利範圍中所表述的本發明之原則和範圍內做出本文已經描述且闡明以解釋本發明之本質的細節、材料、步驟和零件佈置上的許多附加的改變。因此，本發明不意圖限於上面給出的實例和/或附圖中的特定實施方式。

【0151】 儘管已示出且描述了本發明之實施方式，但熟悉該項技術者可在不脫離本發明之精神或傳授內容的情況下對其進行修改。本文描述的實施方式僅是示例性的而不是限制性的。組成物和方法的許多變化和修改係可能的，並且在本發明之範圍內。因此，保護範圍不限於本文描述的實施方式，而僅受隨後的申請專利範圍所限定，其範圍應包括申請專利範圍的主題的所有等效物。

【符號說明】

【0152】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於形成基本上垂直的結構之方法，該方法包括：

將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣，該襯底具有設置在其上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層；

將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及

使蝕刻反應在未被該圖案化的掩模層覆蓋的該膜與該經活化的含氮環狀化合物之間進行，以從該圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜，從而形成該基本上垂直的結構，

其中該含氮環狀化合物減少沿該基本上垂直的結構的側壁在其側壁上形成導電性側壁鈍化層積聚的電荷。

【請求項2】 如請求項 1 所述之方法，該方法進一步包括

在活化該電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於一種或多種氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體與該添加劑，其中該一種或多種氫氟烴或碳氟化合物蝕刻氣體選自 C_4F_6 、 C_4F_8 、 $C_4H_2F_6$ 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 、 NF_3 、 C_2F_4 、 C_3F_6 、 C_4F_{10} 、 C_5F_8 、 C_6F_6 、 $C_1-C_6 C_x F_y$ 分子（ x 和 y 係整數）、 C_2H_5F 、 C_3H_7F 、 $C_3H_2F_6$ 、 C_2HF_5 、或其組合，或 HBr 、 HCl 、 HI 、 HF 或 H_2 。

【請求項3】 如請求項 1 所述之方法，該方法進一步包括

在活化該電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於惰性氣體與該添加劑，其中該惰性氣體選自 Kr 、 Xe 、 Ne 、 N_2 、 He 、或其組合。

【請求項4】 如請求項 1 所述之方法，該方法進一步包括

在活化該電漿之前，順序地或同時地，將該襯底暴露於共反應物與該添加劑，其中該共反應物選自 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 SO_2 、 H_2S 、或 COS 、或其組合。

【請求項5】如請求項1所述之方法，其中，該含氮環狀化合物含有環狀或芳香族結構、至少1個 $C=C$ 雙鍵、和至少一個包含在該環狀或芳香族結構內的氮。

【請求項6】如請求項1所述之方法，其中，該含氮環狀化合物具有通式 $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x=3-6$ ； $y=0-4$ ； $z=0-8$ ； $a=0-1$ ； $b=1-3$ ； $X=F$ 、 Cl 、 Br 或 I （鹵素）， $X'=F$ 、 Cl 、 Br 、 I （鹵素）或 CN 基團，其中 $X \neq X'$ ，前提係該含氮環狀化合物不包括 C_5F_5N （CAS號：700-16-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS號：478693-81-1）、 $C_4N_2F_4$ （CAS號：13177-77-0）、 $C_4N_2F_4$ （CAS號：767-79-3）、 $C_3F_3N_3$ （CAS號：675-14-9）、 C_4NF_5 （CAS號：445235-48-3）、 $C_3F_4N_2$ （CAS號：478693-82-2）、 $C_4N_2F_4$ （CAS號：7627-80-7）、 $C_3F_2N_3Cl$ （CAS號：696-85-5）、 $C_3FN_3Cl_2$ （CAS號：696-84-4）、和 $C_3N_3Cl_3$ （CAS號：108-77-0）。

【請求項7】如請求項1所述之方法，其中，該含氮環狀化合物選自 C_5HF_4N （CAS號：2875-18-5）、 C_5F_5N （CAS號：700-16-3）、 $C_3F_3N_3$ （CAS號：675-14-9）、 $C_3F_3N_3$ （CAS號：112291-51-7）、 $C_3F_3N_3$ （CAS號：75995-67-4）、 $C_4F_4N_2$ （CAS號：13177-77-0）、 $C_4F_4N_2$ （CAS號：7627-80-7）、 $C_4F_4N_2$ （CAS號：767-79-3）、 $C_6F_9N_3$ （CAS號：368-66-1）、 $C_5H_2F_3N$ （CAS號：3512-18-3）、 $C_5H_2F_3N$ （CAS號：67815-54-7）、 $C_5H_2F_3N$ （CAS號：76469-41-5）、 $C_5H_2F_3N$ （CAS號：837365-04-5）、 $C_3HF_2N_3$ （CAS號：1207861-13-9）、 $C_3HF_2N_3$ （CAS號：919785-60-7）、 $C_3H_2FN_3$ （CAS號：96100-45-7）、 $C_5F_7N_3$ （CAS號：714-56-7）、 $C_5F_7N_3$ （CAS號：717-62-4）、 $C_4F_5N_3$ （CAS號：368-55-8）、 C_5H_4NI （CAS號：5029-

67-4)、 C_5H_4NI (CAS號：1120-90-7)、 C_5H_4NI (CAS號：15854-87-2)、 $C_3F_4N_2$ (CAS號：478693-82-2)、 $C_3F_4N_2$ (CAS號：478693-82-1)、 $C_3F_4N_2$ (CAS號：442872-78-8)、 C_4NF_5 (CAS號：445235-48-3)、 C_5H_4FN (CAS號：372-47-4)、 $C_3Cl_3N_3$ (CAS號：108-77-0)、 C_5HCl_4N (CAS號：2402-79-1)、 C_5H_4ClN (CAS號：626-60-8)、 C_5H_5N (CAS號：110-86-1)、 $C_4H_4N_2$ (CAS號：289-95-2)、 $C_4H_4N_2$ (CAS號：290-37-9)、 $C_3H_3N_3$ (CAS號：290-87-9)、 C_6F_7N (CAS號：3244-44-8)、 C_6F_7N (CAS號：3146-94-9)、 C_6F_7N (CAS號：440367-82-8)、 $C_5F_6N_2$ (CAS號：27077-33-4)、 $C_5F_6N_2$ (CAS號：27077-34-5)、 $C_5F_6N_2$ (CAS號：27077-35-6)、 $C_5F_6N_2$ (CAS號：442872-68-6)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：49616-39-9)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：67096-98-4)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：57684-66-9)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：55827-93-5)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：54415-66-6)、 $C_6F_8N_2$ (CAS號：54415-65-5)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：1513-65-1)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：84476-99-3)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：71902-33-5)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：1513-66-2)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：34941-90-7)、 $C_5H_3F_2N$ (CAS號：82878-63-5)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：696-82-2)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：17573-78-3)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：17573-79-4)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：55215-60-6)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：103526-69-8)、 $C_4HF_3N_2$ (CAS號：2386912-84-9)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：675-21-8)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：31575-35-6)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：4949-13-7)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：31462-55-2)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：157496-33-8)、 $C_4H_3FN_2$ (CAS號：157496-32-7)、 $C_4H_2FN_3$ (CAS號：2169434-14-2)、或 $C_4H_2FN_3$ (CAS號：2116289-91-7)。

【請求項8】如請求項 1 所述之方法，其中，該含氮環狀化合物係 C_5HF_4N (CAS 號：2875-18-5)。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項所述之方法，其中，該基本上垂直的結構係在該膜中形成的孔、通孔、孔洞或溝槽並且具有在大約1:1與大約500:1之間的縱橫比。

【請求項10】 如請求項1至8中任一項所述之方法，其中，該導電性側壁鈍化層中所含的氮含量大於2.5%。

【請求項11】 一種在襯底上沈積導電性聚合物層之方法，該方法包括

- a) 將該襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；
- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；以及
- c) 藉由在該襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在該襯底上形成該導電性聚合物層，

其中該導電性聚合物層中所含的氮含量大於2.5%。

【請求項12】 如請求項12所述之方法，其中，該含氮環狀化合物具有通式 $C_xH_yX_zX'_aN_b$ ，其中 $x = 3 - 6$ ； $y = 0 - 4$ ； $z = 0 - 8$ ； $a = 0 - 1$ ； $b = 1 - 3$ ； $X = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素）， $X' = F、Cl、Br$ 或 I （鹵素），其中 $X \neq X'$ 。

【請求項13】 如請求項12所述之方法，其中，該含氮環狀化合物係 C_5HF_4N （CAS號：2875-18-5）。

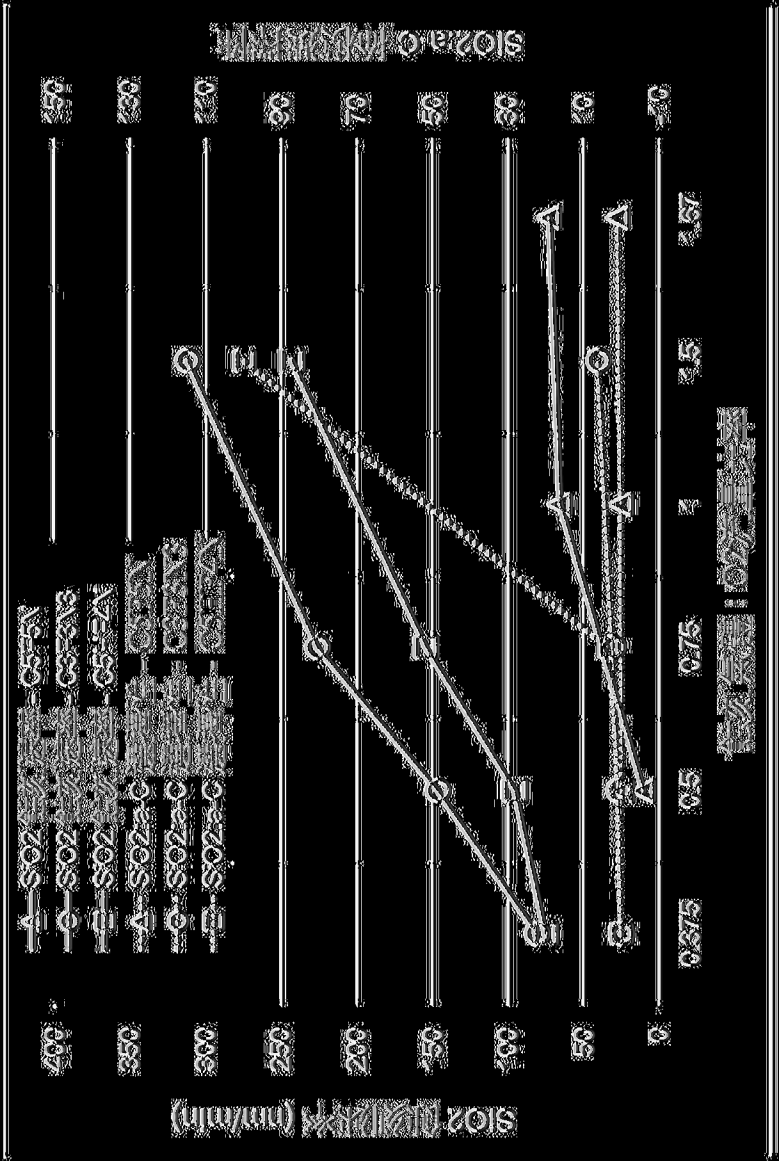
【請求項14】 一種形成結構之循環方法，該結構形成於設置在襯底上的膜和設置在該膜上的圖案化的掩模層中，該方法包括：

- a) 將襯底暴露於包含含氮環狀化合物的添加劑的蒸氣；
- b) 將電漿活化以產生經活化的含氮環狀化合物；

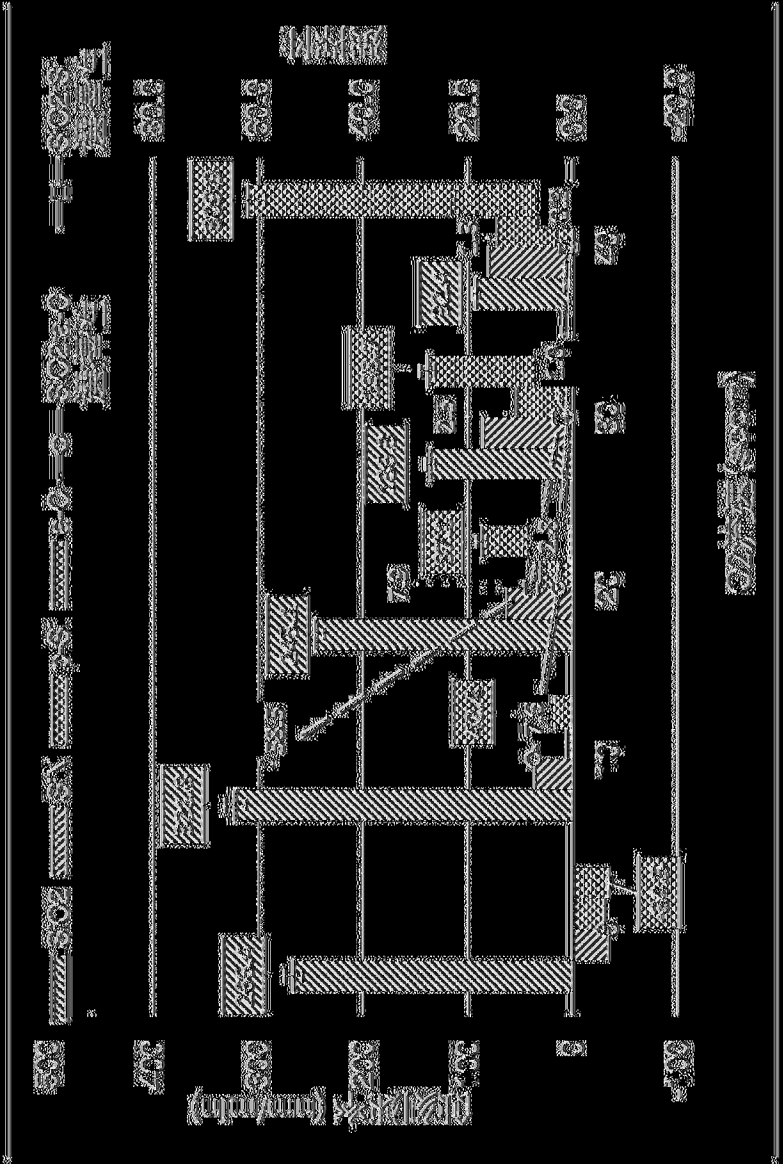
- c) 藉由在該襯底上沈積該含氮環狀化合物的至少一部分，在該襯底上形成導電性聚合物層；
- d) 用惰性氣體進行吹掃過程；
- e) 將該襯底暴露於蝕刻氣體，該蝕刻氣體選自該含氮環狀化合物、氫氟烴、烴、HBr、HCl、HI、HF、H₂、或其組合；
- f) 將電漿活化以產生經活化的蝕刻氣體；
- g) 使蝕刻反應在該經活化的蝕刻氣體與未被該圖案化的掩模層覆蓋的該膜和該導電性聚合物層之間進行，以從該圖案化的掩模層選擇性地蝕刻該膜和該導電性聚合物層，
- h) 用該惰性氣體進行另一個吹掃過程；以及
- i) 重複步驟a) 至h)，直至在該膜中形成所希望深度的該結構。

【請求項15】 如請求項16所述之方法，其中，該含氮環狀化合物係C₅HF₄N（CAS號：2875-18-5）。

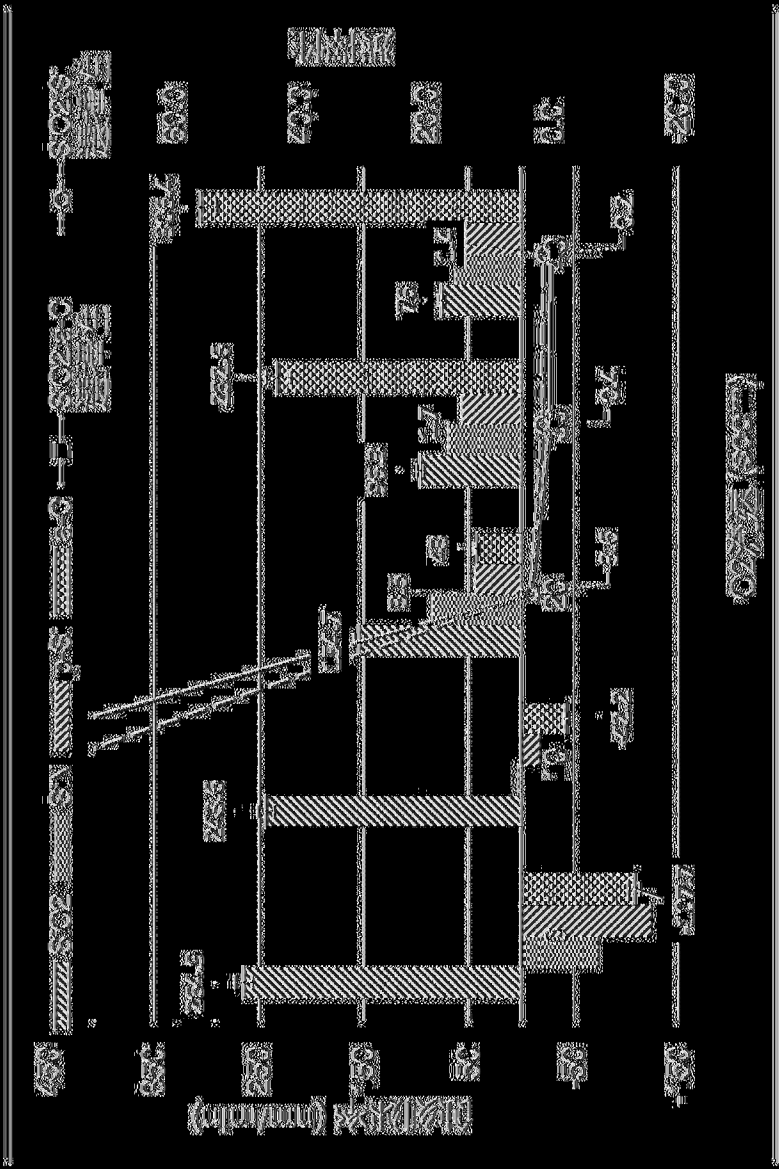
|(發明圖式)|



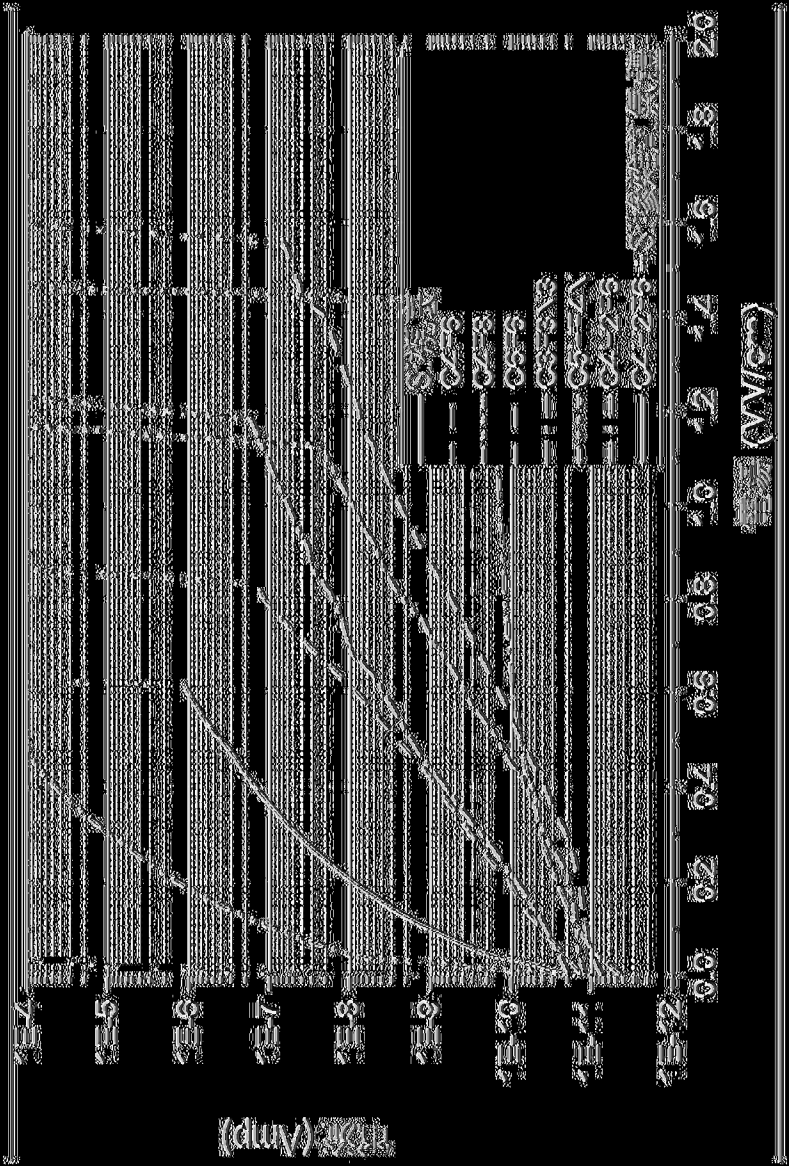
|(|圖1)|



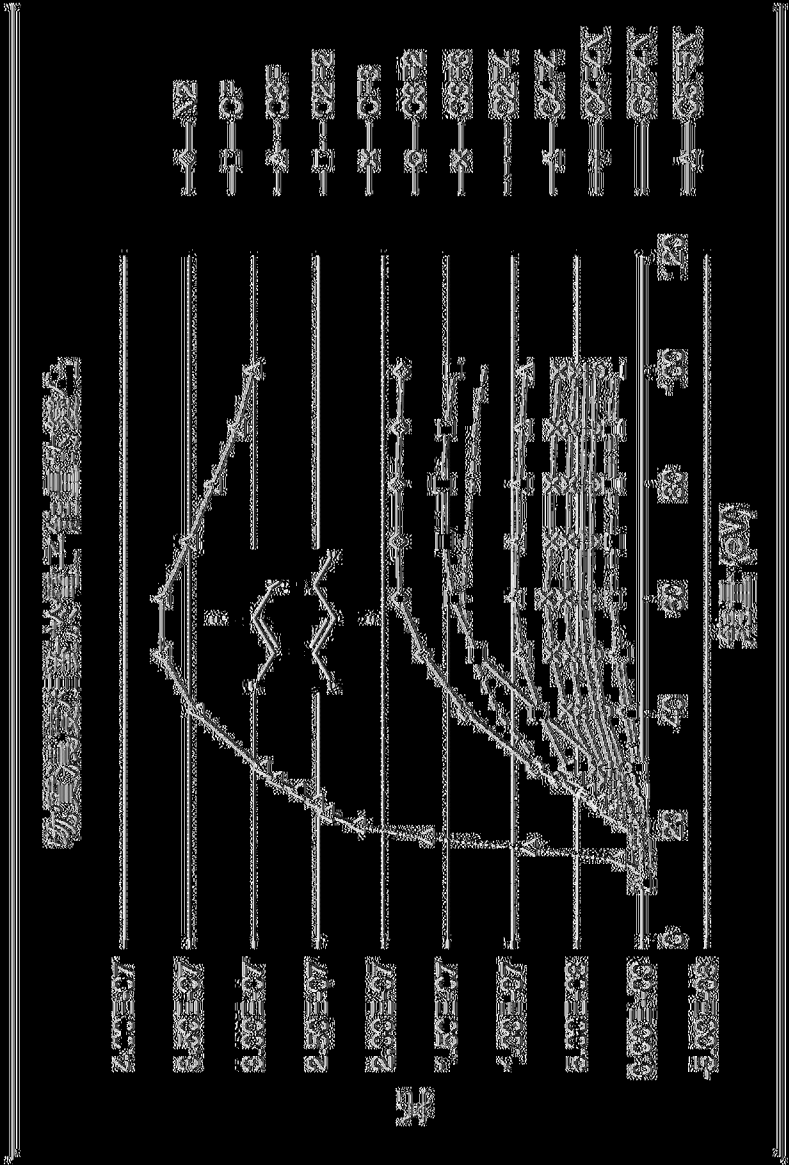
(圖2)



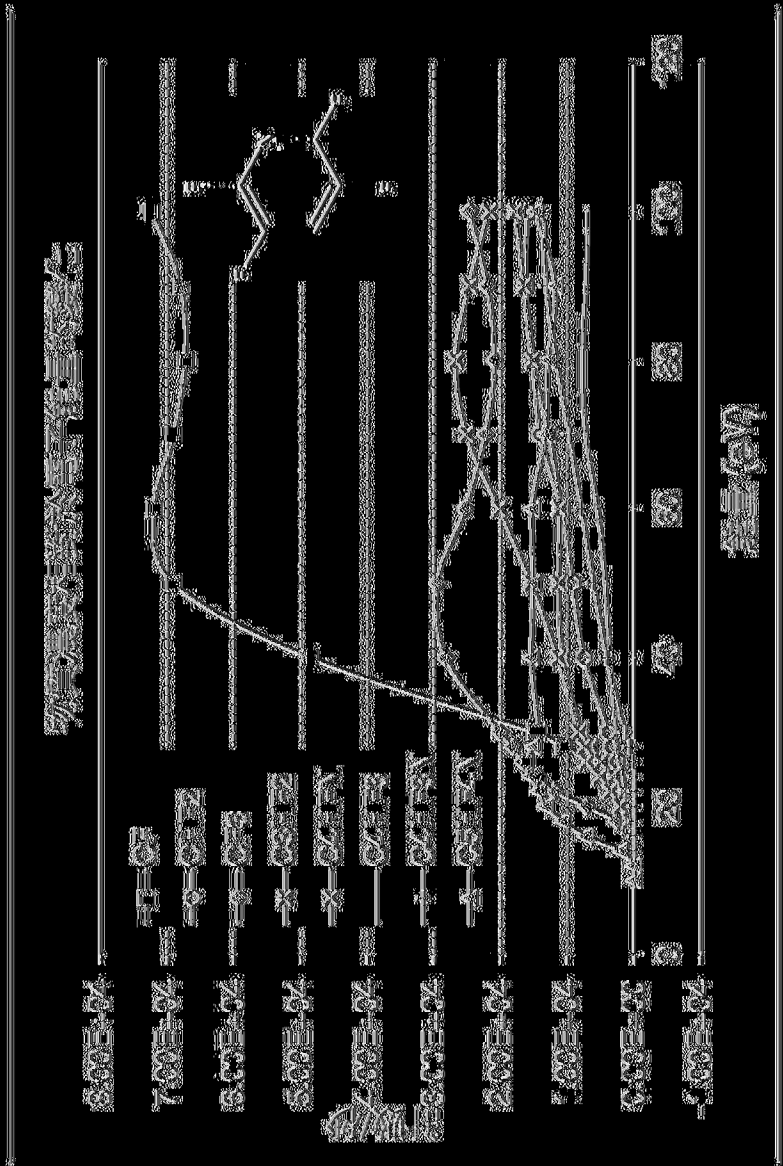
[(図)3]



[(同4)]



[(圖)5]



(圖6)