



(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 201606904 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：104112869

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/67 (2006.01)**C01B23/00 (2006.01)*

(30)優先權：2014/05/12 歐洲專利局

14167960.5

(71)申請人：首威公司 (比利時) SOLVAY S. A. (BE)

比利時

(72)發明人：匹特羅夫 麥克 PITTROFF, MICHAEL (DE) ; 威廉德 羅伯特 WIELAND, ROBERT (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 35 頁

(54)名稱

用於蝕刻和腔室清洗之方法及用於該方法之氣體

A PROCESS FOR ETCHING AND CHAMBER CLEANING AND A GAS THEREFOR

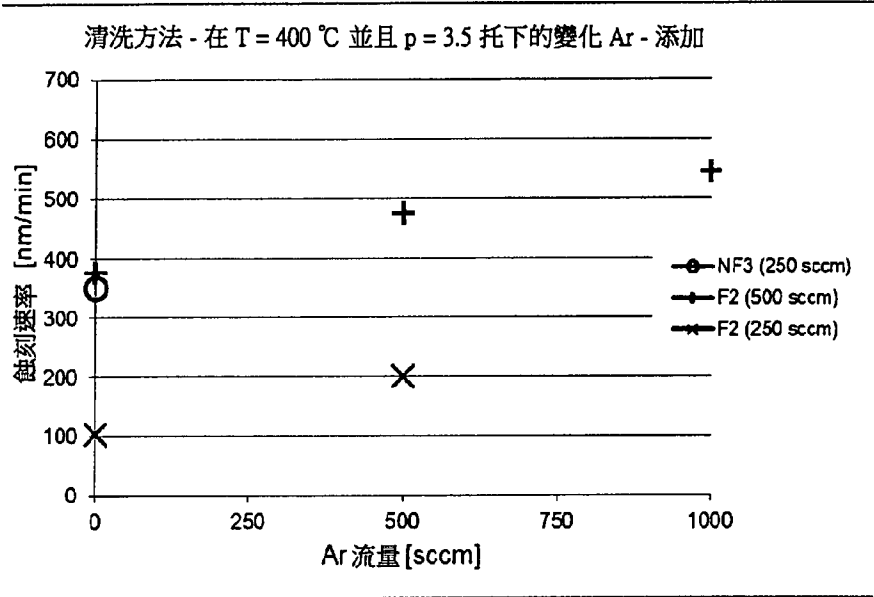
(57)摘要

本發明涉及一用於蝕刻和/或去除沈積物之方法，該方法用於蝕刻並且特別是作為一腔室清洗方法係有用的；以及一用於該方法有用的氣體。具體地，本發明還涉及優化的氣體以及使用包含三種組分 F₂、N₂、以及 Ar 的優化的氣體用於腔室清洗和/或蝕刻基底之方法。

The present invention relates to a method for etching and/or removing deposits which is useful for etching and particularly as a chamber cleaning process; and a gas useful therefor. In particular, the present invention also relates to optimized gases and a method for chamber cleaning and/or etching substrates using optimized gases comprising the three components F₂, N₂, and Ar.

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：104112869

※申請日：104 年 04 月 22 日

※IPC 分類：H01L 21/67 (2006.01)
C01B 23/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於蝕刻和腔室清洗之方法及用於該方法之氣體

A process for etching and chamber cleaning and a gas therefor

● 【中文】

本發明涉及一用於蝕刻和/或去除沈積物之方法，該方法用於蝕刻並且特別是作為一腔室清洗方法係有用的；以及一用於該方法有用的氣體。具體地，本發明還涉及優化的氣體以及使用包含三種組分 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的優化的氣體用於腔室清洗和/或蝕刻基底之方法。

● 【英文】

The present invention relates to a method for etching and/or removing deposits which is useful for etching and particularly as a chamber cleaning process; and a gas useful therefor. In particular, the present invention also relates to optimized gases and a method for chamber cleaning and/or etching substrates using optimized gases comprising the three components F_2 , N_2 , and Ar.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於蝕刻和腔室清洗之方法及用於該方法之氣體

A process for etching and chamber cleaning and a gas therefor

本申請要求於 2014 年 5 月 12 日提交的歐洲申請號 14167960.5 之優先權，出於所有的目的其全部內容藉由引用結合在此。

【技術領域】

本發明涉及一用於蝕刻和/或去除沈積物之方法，該方法用於蝕刻並且特別是作為一腔室清洗方法係有用的；以及用於該方法有用的氣體。具體地，本發明還涉及優化的氣體以及使用包含三種組分 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的優化的氣體用於腔室清洗和/或蝕刻基底之方法。

【先前技術】

除其他之外，在半導體和光電產業中使用處理腔室來製造半導體、平板顯示器或光伏元件。該製造總體上包括對一基底進行蝕刻或化學氣相沈積等操作，在該處理中，該基底典型地位於一提供在該處理腔室內部的支持物上。

在半導體、光伏打電池、薄膜電晶體 (TFT) 液晶顯示器、以及微機電系統 (MEMS) 的製造過程中，經常在

一處理腔室中的基底上進行連續沈積材料的多個步驟，例如藉由化學氣相沈積（CVD），或進行連續沈積和蝕刻的多個步驟。在該處理過程中，該基片典型地位於該處理腔室內部提供的一支持物上；該等處理方法經常是電漿輔助的。化學氣相沈積（CVD），物理氣相沈積（PVD）和原子層沈積（ALD）的方法被廣泛用於生產半導體。藉由該等方法，例如，可從所謂的 TEOS/臭氧 CVD 方法製備 SiO_2 層，其中將四乙氧基矽烷在臭氧的存在下在一電漿裝置中進行處理或者可以藉由熱生長沈積。使用 PVD 方法有可能沈積 W、TiN 和 TaN。在對應裝置的運作過程中，沈積物不僅發生在基底上，而且也發生在該反應器腔室的內壁上。希望定期去除該等沈積物以獲得穩定和可重複的沈積結果，它們具有在可接受粒子水平上的均勻表面。為了維持穩定進程的高要求導致頻繁的腔室清洗。 NF_3 ，作為主要清洗氣出現。

據觀察元素氟係一非常有效的試劑既用於蝕刻又用於清洗該等腔室以去除不希望的沈積物。這種類型的方法例如在 WO 2007/116033（它說明了使用氟和某些混合物作為蝕刻劑和腔室清洗劑）、WO 2009/080615（它說明了 MEMS 的製造）、2009/092453（它說明了太陽能電池的製造）中，以及在 WO 2011/051251（它涉及 TFT 的製造）中進行了說明。EP-A-1138802 揭露了非晶質矽（也指代為 a-矽或 α -矽）可以用氟氣熱清洗，但是氧化矽或氮化矽不能藉由這種方法去除。碳酰氟（ COF_2 ）也可以

被用作蝕刻劑以及腔室清洗劑。

經常，蝕刻或腔室清洗的該等步驟係由電漿輔助的。電漿可以藉由將一高頻電壓施加在相對的電極之間或者施加在一磁控管（它提供頻率係射頻的上部範圍的微波）中產生。該等電磁波將電漿反應器內部的氣相加熱。形成了具有高反應性的原子（例如 F 原子），該等原子然後將物質蝕刻掉，形成揮發性反應產物。非晶的、結晶的或者微晶的矽例如形成了可以從該電漿反應器中去除的揮發性的 SiF_4 。在該反應器的內壁上的不希望沈積物（例如矽、氮化矽的沈積物）同樣可以轉化為揮發性反應產物。在該等先前技術的蝕刻和/或腔室清洗方法中，電漿例如在反應器或清洗腔室中原位直接形成。

美國專利申請公開 2003/0056388 批露了一用於腔室清洗的清洗氣，該清洗氣包含 SF_6 和 F_2 和/或者 NF_3 。美國專利 5425842 批露了使用 F_2 或者氟化合物和氧氣或者氧氣化合物用於腔室清洗之方法。使用該等氣體混合物，可去除聚合碳氟化合物污染。以相似的方式，在半導體表面上的該等污染物也能被去除。當使用碳氟化合物或者氫氟碳化合物（hydrofluorocarbon），如 CF_4 、 C_2F_6 和 CHF_3 （有時混有氫氣）作為蝕刻氣體在一電漿腔室中蝕刻半導體時，經常形成該等污染物。

NF_3 在半導體的生產中經常作為蝕刻氣體使用。它可被用於蝕刻無機塗層像 SiON 、非晶質 Si 、 SiO_2 、 TiN 、 TaN 或者 W （鎢）。

本發明的目的係識別一氣體組合物，該組合物有效作為腔室清洗氣、作為蝕刻氣體並且用於其他目的，尤其是在半導體生產領域中，具有一顯著降低的破壞環境的全球變暖的排放。本發明的特殊的問題係識別對於蝕刻處於混合物形式的無機材料有用的蝕刻氣體組合物，該組合物尤其可用於蝕刻在腔室清洗體系中的無機污染物。氟氣不具有全球變暖潛能並且是可以使用的，例如與常規使用的 NF_3 清洗氣體相比具有相對低的能量消耗，同時有效去除了不希望的沈積物。

【發明內容】

本發明的該等和其他目的係藉由根據申請專利範圍中所述之方法實現的。

在一第一方面中，本發明現在使得特別是一有效的蝕刻和/或腔室清洗方法，該方法不要求在反應器和/或清洗腔室中直接或原位形成電漿，以及用於該方法的包含或組成為 F_2 、 N_2 、和 Ar 的優化的三元氣體混合物可用。因此，本發明允許例如總體上與該反應器和/或清洗腔室（“遠程電漿源”，“RPS”）分開遠離的電漿源，並且特別是如果使用包含或組成為呈如在申請專利範圍和以下進一步描述中定義的組成的 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的本發明的優化的氣體混合物。

在一第二方面中，本發明現在使得特別是一包含或組成為如在申請專利範圍和以下進一步描述中定義 F_2 、 N_2 、

以及 Ar 的優化的氣體混合物可用。

當與已知的 NF_3 蝕刻和/或清洗氣相比時，而且出人意料地還當與已知的 $\text{F}_2/\text{N}_2/\text{Ar}$ 組合物（在先前技術中使用用於在反應器和/或清洗腔室中直接或原位形成電漿）相比時，本發明的氣體組合物代表了一包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的甚至更有效的蝕刻氣體混合物。在本發明的氣體混合物中 Ar 含量增加並且氟含量降低，當與已知的先前技術的組合物（具有更低的 Ar 含量和更高的氟含量）相比時，該等組合物被用於在反應器和/或清洗腔室中直接或原位形成電漿。雖然與所述先前技術的氣體混合物相比，氟含量在本發明的組成中是稀釋的，出人意料地發現本發明的組成在蝕刻和/或腔室清洗方法中是更有效的並且因此更優越的，並且特別地，它們不要求在反應器和/或清洗腔室中直接或原位形成電漿。因此，本發明允許例如與該反應器和/或清洗腔室分開遠離的電漿源（“遠程電漿源”，“RPS”）的用途。出人意料地，在本發明的該等氣體混合物（包含或組成為分別呈精確定義的濃度範圍或比率的 F_2 、 N_2 、以及 Ar）中的分子氟對於沈積物的去除係特別有效的因此允許良好的清洗效率和減少的清洗時間，即使該電漿係遠離用於刻蝕和/或腔室清洗的反應器形成。

一些用於在蝕刻和/或腔室清洗中使用的包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的氣體混合物在先前技術中已經已知，例如從 WO 2007/116033 或 WO 2009/080615，如二者

以上所提及。然而，包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的本發明的氣體混合物與在 WO 2007/116033 中描述的混合物的不同之處在於其確切地選擇的組成並且尤其在於 Ar 在該混合物中的專用的優化的範圍或者 Ar 與尤其是氟的比率。因此，包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的本發明之氣體混合物還出人意料地能夠使用遠程電漿源（RPS）實現蝕刻和/或腔室清洗方法而不是要求在蝕刻和/或腔室清洗方法中原位電漿生成。此外，包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的本發明之氣體混合物出人意料地被優化在於示出了增強的蝕刻和/或清洗效率，即使 F_2 在本發明的氣體混合物中的濃度低於在先前技術的混合物中的濃度。包含或組成為 F_2 、 N_2 、以及 Ar 的本發明之氣體混合物還出人意料地好於先前技術中的 NF_3 。

【圖式簡單說明】

圖 1：在清洗方法中 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物與 NF_3 的對比；在 $400^\circ C$ 的恒溫下和在 3.5 托的恒壓下 Ar 的添加的變化的作用。特別地此圖示出了本發明的一非常出人意料的並且有益的效果。

圖 2：在清洗方法中 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物與 NF_3 的對比；在 $400^\circ C$ 的恒溫下壓力變化的作用。

圖 3：在清洗方法中 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物與 NF_3 的對比；在 3.5 托的恒壓下過程溫度變化的作用。

【實施方式】

該等圖係基於在以下實例中進一步詳細描述的實驗。根據如在圖 1 至 3 中顯示的在一清洗方法中 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物與 NF_3 氣體的對比，可以得出結論：與初始 $F_2/Ar/N_2$ 混合物相比並與 NF_3 相比，向清洗氣 $F_2/Ar/N_2$ 添加附加的 Ar 得到更高的 SiO_2 蝕刻速率。初始 $F_2/Ar/N_2$ 混合物應理解為 20% v/v F_2 、10% v/v Ar、以及 70% v/v N_2 的已知的先前技術組成。所觀察到的作用對於 10 s 和對於 60 s 蝕刻時間係如此，並且因此可以被認為並不限於僅首次著火作用。儘管不旨在被理論所束縛，根據諸位發明人的猜想，一可能的原因係向初始氣體或氣體混合物添加附加的 Ar 增加了 F_2 自由基的活性時間並且減慢了先前生成的氟自由基的重新結合過程。

在該等圖中顯示的結果示出了與對於 NF_3 得到的 348 nm/min 的蝕刻速率相比， $F_2/Ar/N_2$ 加上附加添加的 Ar 具有 470 nm/min 的蝕刻速率。這反映了刻蝕速率在 $F_2/Ar/N_2$ 的情況下比在 NF_3 的情況下快大於 100 nm/min，其對應於約 25%至 30%的更快的清洗。基於 60 s 的 NF_3 清洗時間，可以計算出的是根據本發明蝕刻和/或清洗時間可以被減少至 45 s。這一蝕刻和/或清洗時間節省可以轉換為約 15%的機械生產量的增加。基於每月 80,000 晶圓的月度生產，本發明，例如，預計在每月約附加可生產 12,000 晶圓的範圍內的生產率的增加。

具體地，在第一方面中，本發明涉及一用於蝕刻或清

洗半導體材料、太陽能電池板或平板（TFT 和 LCD）之表面或者清洗用於半導體製造裝置的腔室之方法，其特徵在於使用一包含或組成爲氟氣和氬氣以及一種或多種惰性氣體之混合物，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，其中該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及惰性氣體（較佳的是 N_2 （氮氣）作為惰性氣體）為 100%（v/v）的總組成係從大於 10%（v/v）至小於 70%（v/v）、較佳的是至小於 60%（v/v）、更佳的是至小於 55%（v/v）、並且最佳的是至小於 50%（v/v）的範圍內。較佳的是，該氬氣含量係從大於 11%（v/v）、12%（v/v）、13%（v/v）、14%（v/v）、15%（v/v）、16%（v/v）、17%（v/v）、18%（v/v）、19%（v/v）、20%（v/v）、21%（v/v）、22%（v/v）、23%（v/v）、24%（v/v）、或 25%（v/v），在每一種情況下至小於 70%（v/v）、較佳的是至小於 60%（v/v）、更佳的是至小於 55%（v/v）、並且最佳的是至小於 50%（v/v）的範圍內；所有均相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體（較佳的是 N_2 （氮氣）作為該惰性氣體）為 100%（v/v）的總組成。

可替代地藉由 %體積/體積（v/v）定義在 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物的組成中成分的濃度或量，出於實際原因，例如用於進行如在此所述的變數實驗，可能有用的是藉由以“標準立方釐米”（sccm）為單位的氣流量計算氣體成分或氣體混合物的濃度和/或量。因此，表 A 示出了用於將根

據本發明之混合物（B1 至 B4）的成分和初始使用的先前技術的氣體混合物（A1）的%（v/v）值與“標準立方釐米”（sccm）值相關聯的轉換表。例如，本發明之方法係這樣進行使得蝕刻和/或清洗氣被引入蝕刻和/或清洗腔室，例如 CVD 腔室，使得 F₂ 氣流量，作為氣體混合物之蝕刻和/或清洗氣成分，以“標準立方釐米”（sccm）測量，係從 200 至 1000 sccm 的範圍內。

表 A：本發明氣體混合物之示例性組成（B1 至 B4），以及先前技術的初始氣體混合物（A1）在表中的術語“氣體”係指 20% v/v F₂、10% v/v Ar、以及 70% v/v N₂ 的先前技術組成已知的初始 F₂/Ar/N₂ 混合物。對應於 2500 sccm 總氣流量（“總 sccm”）。

序號	sccm 氣體，和 +Ar，	F ₂ % v/v	Ar % v/v	N ₂ % v/v	總計 sccm	F ₂ sccm	Ar sccm	N ₂ sccm
A1	2500	20	10	70	2500	500	250	1750
B1	+500	16.67	25	58.33	3000	500	750	1750
B2	+1000	14.29	35.71	50.0	3500	500	1250	1750
B3	+1500	12.5	43.75	43.75	4000	500	1750	1750
B4	+1750	11.765	47.06	41.175	4250	500	2000	1750

在本發明方法之較佳的實施方式中，該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體為 100%（v/v）的總組成係從等於或大於 15%（v/v）、較佳的是從等於或大於 20%（v/v）、更佳的是從等於或大於 25%（v/v）、並且甚至更佳的是從等於或大於 30%（v/v），在每一種情況

下至等於或小於 60% (v/v) 的範圍內。在本發明的這一實施方式的更佳變體中，該氬氣含量係從大於 15% (v/v)、20% (v/v)、25% (v/v)、30% (v/v)，在每一種情況下至小於 55% (v/v)、較佳的是至小於 50% (v/v)、更佳的是至小於 45% (v/v)、並且最佳的是至小於 40% (v/v) 的範圍內；所有均相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體（較佳的是 N_2 （氮氣）作為該惰性氣體）為 100% (v/v) 的總組成。

在本發明方法之較佳實施方式中，氟含量位於在從等於或大於 1% (v/v) 至等於或小於 30% (v/v) 的範圍內，選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組的該等惰性氣體係 100 vol.-% 的餘量。因此，氟含量可以是在所述範圍內的任何值，例如，氟含量可以是在從等於或大於 1% (v/v)、2% (v/v)、3% (v/v)、4% (v/v)、5% (v/v)、6% (v/v)、7% (v/v)、8% (v/v)、9% (v/v)、10% (v/v)、11% (v/v)、12% (v/v)、13% (v/v)、14% (v/v)、15% (v/v)、16% (v/v)、17% (v/v)、18% (v/v)、19% (v/v)、20% (v/v)、21% (v/v)、22% (v/v)、23% (v/v)、24% (v/v)、25% (v/v)、26% (v/v)、27% (v/v)、28% (v/v)、29% (v/v)，並且在每一種情況下至等於或小於 30% (v/v) 的範圍內，選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組的該等惰性氣體係 100 vol.-% 的餘量。或者，氟含量可以是在所述範圍內的任何值，例如，氟含量可以是在從等

於或大於 1%、或任何之前給出的更低的% (v/v) 值，至等於或小於 30% (v/v)、29% (v/v)、28% (v/v)、27% (v/v)、26% (v/v)、25% (v/v)、24% (v/v)、23% (v/v)、22% (v/v)、21% (v/v)、20% (v/v)、19% (v/v)、18% (v/v)、17% (v/v)、16% (v/v)、15% (v/v)、14% (v/v)、13% (v/v)、12% (v/v)、11% (v/v)、10% (v/v)、9% (v/v)、8% (v/v)、7% (v/v)、6% (v/v)、5% (v/v)、4% (v/v)、3% (v/v)、2% (v/v)。

在本發明方法的更佳的實施方式中，氟含量位於在從等於或大於 8% (v/v) 至小於 20% (v/v) 的範圍內，更佳的是在從等於或大於 9% (v/v) 至等於或小於 12% (v/v) 的範圍內，甚至更佳的是在從等於或大於 10.5% (v/v) 至等於或小於 12.0% (v/v) 的範圍內，選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組的該等惰性氣體係 100 vol.-% 的餘量。

本發明還涉及使用一氣體混合物，該氣體混合物包含或組成為氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，其中該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體（較佳的是 N_2 （氮氣）作為該惰性氣體）為 100% (v/v) 的總組成係從大於 10% (v/v) 至小於 70% (v/v)、較佳的是至小於 60% (v/v)、更佳的是至小於 55% (v/v)、並且最佳的是至小於 50% (v/v) 的範圍內。尤其是，本發明

還涉及一包含或組成為氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體的混合物，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，並且同時該等混合物係在根據本發明的方法的背景下就其組成而言以上定義的。例如，在包含或組成為氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體的氣體混合物中，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及惰性氣體為 100% (v/v) 的組成尤其可以在從大於 10% (v/v) 至小於 50% (v/v) 的範圍內。在一個較佳的實施方式中，該氣體混合物包含或由以下組成：10%-20% (v/v) 的氟氣、40%-50% (v/v) 的氬氣以及 40%-50% (v/v) 的氮氣，更佳的是，10%-15% (v/v) 的氟氣、40%-50% (v/v) 的氬氣以及 40%-50% (v/v) 的氮氣，具體地 13% (v/v) 的氟氣、45% (v/v) 的氬氣以及 42% (v/v) 的氮氣。在 1 至 8 托、較佳的是 1 至 5 托的施加壓力下使用 13% (v/v) F_2 混合物實現了最好的結果。對於根據本發明之氣體混合物的組成的另外實例，由氟氣和氬氣以及氮氣組成，較佳的是在本發明的方法的背景下在以上給出的數值和/或範圍的任何一個中定義。

在另一個實施方式中，本發明還涉及一混合物，作為在電漿裝置中、較佳的是在遠程電漿源裝置中、並且更佳的是在用於蝕刻和/或清洗腔室或裝置的遠程電漿源裝置中、並且最佳的是在用於蝕刻和/或清洗腔室或裝置的遠程電漿源裝置中應用的氣體混合物的混入 (drop-in) 組分

之用途，該混合物包含或組成為氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，並且同時該等混合物係在根據本發明的方法的背景下就其組成而言以上定義的。因此，在電漿裝置中的氣體混合物可以具有如關於本發明的方法給出的數值和/或範圍的任何一個。

在另一個實施方式中，本發明還涉及一用於蝕刻半導體、太陽能電池板和平板（TFT 和 LCD），和/或腔室清洗的電漿裝置，該裝置被調節為使用 NF_3 和/或 F_2 蝕刻氣體成分，其特徵在於以下混合物的含量，該混合物包含或組成為氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，並且同時該等混合物係在根據本發明的方法的背景下就其組成而言以上定義的。因此，在電漿裝置中的氣體混合物可以具有如關於本發明的方法給出的數值和/或範圍的任何一個。

在下文中本發明的方法將進一步更詳細地描述。技術人員將清楚的是該方法細節涉及本發明的特定的氣體混合物及其用途。因此，針對本發明之方法給出的以下細節對於本發明的氣體混合物及其用途係代表性的並且還同等地適用於本發明之氣體混合物及其用途。

具體地，根據本發明的方法係電漿輔助的並且該電漿係在一遠離蝕刻和/或清洗腔室或裝置的電漿源中產生的。尤其是，該方法係一腔室清洗方法。在本發明的一較

佳的實施方式中，因此，本發明之方法係電漿增強的，較佳的是藉由遠程電漿（例如一遠程電漿源）增強的。

技術人員總體上熟悉在本發明方法中施加的壓力的選擇。在本發明方法中，壓力適當地是在 1 與 200 Pa 之間的範圍內，較佳的是 10 與 100 Pa，尤其較佳的是在 10 與 50 Pa 之間的範圍內。

在根據本發明的方法的一特定的實施方式中，該方法之特徵在於該壓力等於或小於 5 托。在一實例中，本發明之方法係在約 3.5 托的壓力下進行。

技術人員總體上熟悉在本發明之方法中施加的溫度的選擇。在電漿支持的本發明的方法中，溫度位於在 100°C 與 600°C 之間，較佳的是在 150°C 與 450°C 之間的範圍內。在本發明的方法的一實施方式中，溫度係等於或高於 200°C；但是例如低於 600°C，較佳的是低於 450°C。在一實例中，本發明之方法係在約 400°C 的溫度下進行。

在根據本發明的方法的一特定的實施方式中，該方法之特徵在於該無機材料係非晶質 Si、Si₃N₄、SiO_xN_y（其中 $0 < x \leq 3$ 並且 $0 \leq y \leq 4$ ）、SiO₂、TaN、TiN 或 W，較佳的是 SiO₂ 和/或 Si₃N₄。

在根據本發明的方法的一特定的實施方式中，該方法之特徵在於將有機材料從半導體、太陽能電池板或者平板（TFT 和 LCD）的表面上去除，或者使有機材料污染的腔室得到清洗。

在根據本發明的方法的另一個實施方式中，該方法的

特徵在於將一包含或組成為 F_2 、Ar 和 N_2 的混合物引入蝕刻和/或清洗腔室中，例如引入 CVD 腔室中。在根據本發明的方法的一可替代的實施方式中，該方法之特徵在於分開地但同時地，將 Ar 和一包含或組成為 F_2 和 N_2 的氣體混合物引入蝕刻和/或清洗腔室中，例如引入 CVD 腔室中。

在根據本發明方法的一特定的實施方式中，該方法的特徵在於該有機材料係一種氟化的聚合物，該氟化的聚合物源於蝕刻半導體、太陽能電池板或者帶有氟化的碳化合物的平板（TFT 和 LCD），可隨意地在作為蝕刻氣體的氬氣的存在下。

在根據本發明的方法的一特定的實施方式中，該方法的特徵在於在去除有機材料的過程中附加地存在氧氣。因此，本發明還針對其中多晶矽被去除並且其中該清洗氣進一步含有氧氣、 N_2O 或二者之混合物。

總體上，在本發明的方法中，沈積物係選自由磷矽玻璃（PSG）、硼摻雜的磷矽玻璃（BPSG）、以及可隨意地摻雜的氧化矽（藉由在氧氣的存在下矽烷的分解或藉由四乙氧基矽烷的分解獲得）組成之群組。尤其是，在本發明之方法中，該等沈積物係選自由可隨意地摻雜的氧化矽組成之群組，藉由四乙氧基矽酸鹽的熱分解、四乙氧基矽酸鹽的電漿增強的分解（PETEOS）、四乙氧基矽酸鹽的高密度電漿增強的分解（HDPTEOS）、或從低壓分解的四乙氧基矽酸鹽（LPTEOS）獲得。

根據本發明之方法提供了用於半導體材料的蝕刻（例如反應性離子蝕刻，簡稱：RIE），用於半導體、太陽能電池板和平板（薄膜電晶體，液晶顯示器，簡稱：TFT/LCD 應用）的表面清洗和表面製備以及用於清洗用於半導體生產（TFT/LCD 應用）的腔室的方法並且其特徵在於如以上所定義的氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體的混合物的應用，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體（He、Xe 和 Kr）組成之群組。

總體上，氟含量位於在從等於或大於 1%（v/v）至等於或小於 30%（v/v）的範圍內，例如在 5%-25%（v/v）之間，較佳的是在從等於或大於 8%（v/v）至小於 20%（v/v）的範圍內，例如在 8%-15%（v/v）之間，進一步較佳的是在從等於或大於 9%（v/v）至小於 13%（v/v）的範圍內，更佳的是在從等於或大於 9%（v/v）至等於或小於 12%（v/v）的範圍內，甚至更佳的是在從等於或大於 10.5%（v/v）至等於或小於 12.0%（v/v）的範圍內，選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組的該等惰性氣體係 100 vol.-%的餘量。該混合物可在反應器中形成，或者較佳的，氟氣和一種或多種惰性氣體的混合物係在被引入該反應器之前形成。如果該等氣體以這樣一種預先混合的形式引入反應器，則在整個反應器腔室中提供了一均勻的混合物。

根據本發明的一較佳的實施方式，該氣體混合物由氟氣和氬氣、以及一種或多種惰性氣體（除氬氣之外）組

成，氟氣存在於以上給出的範圍內，並且該一種或多種惰性氣體係到 100 vol.-% 的餘量。該等氣體混合物可有利地用於蝕刻半導體材料，像 SiON、非晶質 Si、SiO₂、TiN、TaN 或者 W，或者用於清洗半導體的表面或者用於清洗被無機材料（像以上提及的那些）污染的或者被有機材料污染的腔室。該等有機材料，如已經被解釋的，可在使用多氟或者全氟化碳化合物蝕刻半導體材料時形成。

氟氣和氬氣與另一種惰性氣體之混合物，例如氟氣和氬氣與氮氣的混合物，已經被發現對於上述目的非常有效。它們可以被用於在商業裝置中進行的 CVD、PVD 或者 ALD 方法。該等裝置中的一些被調節為使用用於上述處理的目前經常使用的氣體運行。例如，該等裝置可以被調節為使用一特定惰性氣體和 NF₃ 的混合物運行。如果這樣一種裝置使用氟氣和氬氣、以及該裝置被調節使用的對應的惰性氣體的混合物運行，應該不會出現任何問題。氟氣和氬氣、以及該等惰性氣體能以一混合物來提供，或者它們可以彼此分開地提供。

本發明的這一方面將針對一較佳的實施方式進一步進行解釋，該實施方式提供了在電漿中應用氮氣、氟氣和氬氣。

較佳的是應用氟氣、氮氣和氬氣，由此至少氟氣和氮氣係作為一氣體混合物來提供。如果氟氣和氮氣作為混合物與氬氣分開提供，在氮氣/氟氣混合物中的氟氣含量較佳的是在 15 vol.-% 至 25 vol.-% 的範圍內，如上所指出

的。如果氬氣與氟氣/氮氣混合物分開提供，該氮氣/氟氣混合物和氬氣的體積以氬氣在氮氣/氟氣和氬氣之和中的含量較佳的是在如以上所定義的和在申請專利範圍中的 vol.-% (% v/v) 的範圍內的方式調節。原則上，在該反應器中形成混合物的氟氣在氬、氮和氟氣體的總和中的含量係靈活的，在如在此所定義的範圍內。

除了藉由兩個不同路線被分開遞送，氮氣/氟氣混合物和氬氣也可以在一路線中遞送，其中它們在進入電漿腔室之前被預先混合，或者它們可以呈一種三元混合物的形式預先混合而提供。藉由將所希望量值的氟氣、氬氣以及氮氣凝縮或壓制在一壓力瓶中可以容易地製備這樣一種三元混合物。

根據本發明之方法可以被廣泛地應用在半導體、太陽能電池板和平板 (TFT/LCD) 製造領域中。

本發明的一方面涉及在半導體製造中使用的材料或者由半導體製造產生的材料的蝕刻。例如，所描述的氟氣和一種或多種惰性氣體的混合物可以被用來蝕刻無機材料，例如，非晶質 Si，並且尤其是 SiON、TaN、TiN、W 以及 SiO₂。該等材料在生產半導體的過程中經常藉由 CVD、PVD 或者 ALD 方法生產。該等混合物也可以被用來蝕刻有機材料，例如光刻膠。這裡，有利的是該混合物與氧氣一起使用。

在本發明的另一個方面中，以上概述的氣體混合物被用於腔室清洗或者用於清洗半導體基底的表面、平板

(TFT/LCD) 表面以及類似物。如上所述，在 CVD、PVD 或者 ALD 方法中，在使用的腔室中或者甚至在腔室中被處理的半導體材料上可能產生無機或者有機污染物。

總體上，在蝕刻或者腔室清洗過程中的壓力要低於環境壓力（1 巴），即它在真空下進行。蝕刻較佳的是在 10 至 200 Pa 範圍內的壓力下進行。非常經常地，該壓力較佳的是在 10 至 100 Pa 的範圍內，尤其較佳的是在 5 至 70 Pa 的範圍內的壓力下，並且還更佳的是在 3 至 60 Pa 的範圍內。如果希望的話，該蝕刻可在比指明的更低或者更高的壓力下進行，但是具有降低的蝕刻率。

如果該蝕刻係在電漿的影響下進行，該溫度較佳的是處在大約 100°C 至 600°C 的範圍內。尤其較佳的是，該溫度係在 200°C 至 500°C 的範圍內。如果該方法係電漿支持的，該溫度係在如以上進一步已經給出的範圍內，尤其是在 100°C 與 600°C 之間，較佳的是在 150°C 與 450°C 之間。

如果要除去有機物質，如氟化的聚碳酸酯（polycarbon）材料，添加氧氣係有利的。

根據本發明之方法可以在經常用於製備半導體、TFT、LCD、太陽能電池板和平板的裝置中進行。它可以，例如，在有或者沒有電漿工作的 CVD 裝置、PVD 裝置或者 ALD 裝置中使用。該方法尤其適合於使用一遠程電漿的裝置，無論是藉由射頻能量或者藉由微波能量來誘導。

在一較佳的實施方式中，氟氣和惰性氣體以及可隨意

地 Ar 不是分開地而是以一預先混合的均勻的混合物被引入腔室中。因此它確保氟氣和惰性氣體和氬氣（Ar）的一預先設定的比率在整個反應器中是均勻地提供。這類三元混合物能夠以一預先混合的形式提供，或者它們可以部分混合地提供到反應器中。一實施方式提供了氟氣和氮氣的供應（它們已經預先混合），以及附加的氬氣供應。可替代地，該氣體混合物係以與氟氣、氬氣以及氮氣的三元混合物的形式提供。

根據本發明方法的優勢係 NF_3 可以被一環境友好（鑒於 GWP 和臭氧）的氣體混合物所替代， NF_3 具有非常高的 GWP，而 Ar、 N_2 、 F_2 以及它們的混合物的 GWP 係 0。已經發現的是對於許多應用，如果考慮到 NF_3 提供 3 個 F 原子，而 F_2 只提供 2 個 F 原子，根據本發明之氣體混合物與常規的蝕刻或者使用 NF_3 的清洗方法相比是甚至更好的（例如當在 150°C 下蝕刻非晶質 Si、SiON、 Si_3N_4 或者 SiO_2 時或者當在 300°C 下蝕刻 TaN 或者 SiON 時，或者當在腔室清洗中去除此類污染物時）。該方法的一另一個優勢係氟氣、 N_2 和氬氣的混合物可以被用作對於包含氟氣而不是 NF_3 的對應混合物的混入替代物。如果裝置被調節為用於 NF_3 與一不同的惰性氣體的混合物（這意味著調整氣流控制器和閥門的質量流量，樣品盤的加熱，參數如流量體積和流量速度，反應器溫度，在整個反應器中流量的均勻性，以實現最佳蝕刻氣體功效），則附加的提供該裝置對其進行調整的惰性氣體提供了可運行的條件。這

樣，該等裝置能夠以一最靈活的方式運行，而不必對其調節（調節係非常耗時的並且需要大量實驗性工作=實驗設計），並且有可能甚至是在一個時間用 NF_3 運行該裝置而在另一個時間用氟氣/氫氣/氮氣運行該裝置而沒有任何過度的延遲。

該等氣體混合物的優勢係它們非常適合於在半導體工業中應用，如反應性離子蝕刻，腔室清洗或者用於半導體基底、太陽能電池板、平板（TFT/LCD）以及還在遠程電漿系統中的類似物的表面的清洗。

若任何藉由引用結合在此的專利案、專利申請案、以及公開物的揭露內容與本申請案的說明相衝突的程度到了可能導致術語不清楚，則本說明應該優先。

下面的實例將進一步詳細解釋本發明，但是它們並非旨在限制本發明之範圍。

實例

實驗引言

1. 使用的裝置：

實驗在一定製的不銹鋼真空室（體積 26 升）中進行，該腔室帶有一由 MKS Astron 製造的、在 400 KHz 下運行的、位於腔室 32 cm 之下的連接的遠程 Astron Astex 電漿源。將該腔室用一渦輪分子泵和 BOC Edwards 乾式泵抽成真空。對排氣進行質譜分析，使用了一個 200 原子質量單位的差動泵送的 Leybold-Inficon Transpector。將

樣品放置在該反應器腔室中央的一卡盤上。腔室中的溫度係受控制的並且可在室溫（大約 20°C ）與 450°C 之間變化。

在進行實驗之前，該真空系統首先用低流量 F_2/N_2 沖洗，然後再處於沒有任何流動的高 F_2/N_2 壓力下若干小時被鈍化一次。這樣重複兩次。

以 20 : 10 : 70 的體積比使用預先混合的 $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ 混合物，存儲在分別填充到 100 巴的 5 升的壓力瓶中。

該遠程電漿源通常在純氬氣的存在下被點燃。直接地在該電漿處於一穩定狀態之後，引入包含氟氣的氣體混合物。氟氣和氬氣的混合物可以毫無問題地以一混入的方式來提供。由於所使用的裝置被調節為用於 Ar/NF_3 混合物，為了獲得穩定的電漿，當使用氟氣和氮氣的混合物作為惰性氣體時，附加地將氬氣連續提供給該裝置。以此方式，氟氣/氮氣混合物能夠以一混入的方式來使用。氟氣/氮氣以及氬氣的分開提供允許精細調節氬氣含量。使用氟氣、氮氣和氬氣的三元混合物具有的優勢係當遞送到該反應器中時該混合物已經是均質的。

2. 蝕刻率測定：

蝕刻率係使用一指向樣品的 645 nm 鐳射器藉由反射測量術原位測定。蝕刻率以膜厚度除以檢測到去除端點的時間而計算出。

3. 樣品：

該等樣品的大小係 200 mm 晶圓。將被研究的材料沈積在 150 nm 的熱 SiO_2 層上從而允許干涉法測量。由於它們的光學特性允許干涉法測量，將 SiON 和 SiO_2 樣品沈積在大塊矽片上。

使用了以下樣品：

a) 在大塊矽片上的 1000 nm SiO_xNy （稱為 SiON ），由一常規的 TEOS/臭氧 CVD 方法沈積的；

b) 1000 nm SiO_2 ，在大塊矽片上熱生長的。

直到 30°C，在沒有電漿的條件下沒有觀察到蝕刻。這係藉由在 QMS（四極質譜儀）測量中缺少一個 SiF_4 峰而被驗證。

4. 先前技術-目前使用的 PECVD 清洗技術：

單晶圓化學氣相沈積腔室需要在先前進行的沈積之後頻繁的清洗腔室側壁/基座/氣體噴頭以維持在大量生產中不含顆粒並且不含缺陷的膜沈積。

PECVD（電漿增強的化學氣相沈積）最經常被用於膜沈積。

用於 SiO_2 膜的先質主要是 TEOS 和 SiH_4 ； SiH_4 加 NH_3 被用於 Si_3N_4 膜。

目前使用的用於氧化物/氮化物膜的清洗氣係：
 NF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 。

目前使用的用於 W 和 TiN 的多晶 Si CVD、MOCVD 的清洗氣體係 NF₃ 氣體。

5. 基於 F₂ 的電漿清洗/RIE 蝕刻的驅動物

建議的氣體係：低 GWP*氣體混合物。

F₂ (GWP=0) 作為 NF₃ 和 SF₆ 之替代物。

COF₂ (GWP=1) 作為 PFC (全氟化碳) 之替代物。

表 B：氣體參比二氧化碳的全球變暖潛勢。

	GWP	壽命			GWP	壽命
CF ₄	7390	5000		NF ₃	17200	740
CHF ₃	11700	264		SF ₆	22800	3200
CH ₂ F ₂	650	5.6		c-C ₄ F ₈	8700	3200
C ₂ F ₆	12200	10000		C ₄ F ₆	約 0	約 0
C ₃ F ₈	7000	2600		c-C ₅ F ₈	90	約 1

*GWP (全球變暖潛勢) ； CO₂ = 參比 = 1

6. 在 Alta-CVD 上的 F₂/Ar/N₂ 氣體混合物

在 AltaCVD 工具上的實驗：具有“Brooks VX400”裝載器的兩個腔室系統。

PM3：Alta-CVD 用於 SiO₂ 膜-PETEOS，BPSG。

常規的電漿清洗，基於 C₂F₆/NF₃。

電漿在沈積腔室內部的加熱器與噴頭之間燃燒，
13.56 MHz

PM2：Alta-CVD 用於摻雜的/未摻雜的多晶 Si 膜。

RPS (遠程電漿源) 清洗，基於 NF₃。

電漿在 RPS 單元內部燃燒，400 kHz。

離解離子和自由基進入腔室接近真空閥並且在加熱器與噴頭之間流動。

氣體箱獨立地將 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物或 NF_3 遞送至兩個腔室。

用於 *Alta-CVD* 系統的清洗氣遞送

氣體混合物： F_2 (20%) / Ar (10%) / N_2 (70%)。

氣瓶尺寸：10 l。

內部壓力：100 巴壓縮氣體。

由 fäth 集團 (fäth group) 完成氣體遞送的簡易化。

三通閥，吹掃氣體 N_2 。

安全氣瓶櫃連接到氣體排氣上。

F_2 -檢測器在排氣管線中，如果檢測到 F_2 自動關閉納普綸閥。

Alta-CVD 氣體箱中的 *MFC* 類型：

“Brooks GF 125”，數字質量流量控制器，金屬密封的，VCR。

適合於所有種類的腐蝕性氣體。

在兩個腔室上均可用的清洗氣：

NF_3 ，在 PM2 和 PM3 上的最大流量 1000 sccm。

$F_2/Ar/N_2$ ，在 PM2 和 PM3 上的最大流量 2500 sccm。

直接可比較的；或者 NF_3 或者 $F_2/Ar/N_2$ 流過 RPS 單

元。

7. 在 *Alta-CVD-PM3* 中 Ar/NF_3 清洗，電漿轟擊

用 NF_3 第一清洗在 *Si* 晶圓上的 $1\ \mu m$ *PETEOS*：

電漿轟擊（“純” Ar ）：0.5 slm Ar ，1.3 托，20 s。

電漿（混合物 $Ar + NF_3$ ）：0.5 slm $Ar + 50\ sccm$
 NF_3 ；1.5 托；10 s。

清洗步驟（混合物 $Ar + NF_3$ ）：0.5 slm $Ar + 250\ sccm$
 NF_3 ；1.8 托；120 s。

RPS-清洗配方的建議：

電漿轟擊 100% Ar 。

用 Ar 和 NF_3 （5%-10% NF_3 ）預清洗。

用 Ar 和 NF_3 （20%-30% NF_3 ）主要清洗。

用 Ar 和 NF_3 過清洗。

腔室壓力在 3 與 6 托之間。

實例 1： $F_2/Ar/N_2$ 與 NF_3 的對比-在 *PM2* 腔室中

為了允許更高的過程變化，*RPS*-單元被替換回到其在 *PM2* 中的初始位置。將 $F_2/Ar/N_2$ 氣體通道添加到 *PM2*。在 *RPS* 上具有進入腔室的雙管線的 *KF 40* 法蘭輸出對應於降低得多的流量限制（來自 *Altatech* 公司的構造）。

1. 實驗：在 *Alta-CVD* 上的 $F_2/Ar/N_2$ 氣體混合物：

將 1-2 μm 厚的 *PETEOS* 膜沈積在 200 mm *Si* 基底上

並且厚度用分光儀（OMT）/橢偏儀（科磊（tencor）UV1280SE），49 點，10 mm 邊緣排除測量。將晶圓裝載至腔室內，電漿清洗配方運行或者 1 或者 2 min。在測量後-蝕刻 TEOS 膜厚度之後計算 SiO_2 -蝕刻速率。恒定參數：1500 密耳間隔（20115 步），55°C 壁/蓋溫度。

參數變化：氣流，腔室壓力，加熱器溫度； $M_{\text{F}_2} = 38 \text{ g/mol}$ ； $M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$ ； $M_{\text{Ar}} = 40 \text{ g/mol}$ $M_{\text{NF}_3} = 71 \text{ g/mol}$

實例 2： $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ 與 NF_3 的對比-2.實驗，PM2

確認運行（重複實驗 1 的一些條件）。總流量和 Ar : F 比率的變化。

250 sccm NF_3 + 500 sccm Ar / 125sccm NF_3 + 500 sccm Ar

2500 sccm $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ + 0 sccm Ar / 1250 sccm $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ + 500 sccm Ar

這個實驗的結果在圖 2 中示出。

實例 3： $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ 與 NF_3 的對比-3.實驗，PM2

Ar-添加的變化，重複實驗 2 的一個條件。

250 sccm NF_3 + 500 sccm Ar

2500 sccm $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ + 0 sccm Ar / + 500 sccm Ar / + 1000 sccm Ar

1250 sccm $\text{F}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ +0 sccm Ar / + 500 sccm Ar

這個實驗的結果在圖 1 中示出。

實例 4：F₂/Ar/N₂ 與 NF₃ 的對比 -4.實驗，PM2

加熱器溫度的變化：55℃、150℃、400℃。

250 sccm NF₃ + 500 sccm Ar

2500 sccm F₂/Ar/N₂ + 500 sccm Ar

2500 sccm F₂/Ar/N₂ +0 sccm Ar, 1250 sccm F₂/Ar/N₂ + 500 sccm Ar

此實驗的結果在圖 1 中示出，並且附加地藉由在下表 1 至 3 中的數據示出。

表 1：實驗 3，250 sccm NF₃ + 500sccm Ar (5)

PETEOS 層	厚度[nm]	Σ ₁ [%]	均勻性[%]
-清洗之前	1093.2	3.0	4.5
-NF ₃ + Ar 清洗之後	744.4	30.5	52.5
	蝕刻速率 = 348 nm/min		

表 2：實驗 3，2500 sccm F₂/Ar/N₂ + 0 sccm Ar (6)

PETEOS 層	厚度[nm]	Σ ₁ [%]	均勻性[%]
-清洗之前	1093.2	3.1	4.5
-F ₂ /Ar/N ₂ 清洗之後	733.6	30.4	50.4
	蝕刻速率 = 359 nm/min		

表 3：實驗 3，2500sccm F₂/Ar/N₂ + 500sccm Ar (7)

PETEOS 層	厚度[nm]	Σ ₁ [%]	均勻性[%]
-清洗之前	1092.8	3.05	4.5
-F ₂ /N ₂ +Ar 清洗之後	733.6	42.5	69.3
	蝕刻速率 = 470 nm/min		

結果和結論實例 1 至 4：F₂/Ar/N₂ 與 NF₃ 的對比

與純 F₂/N₂/Ar 混合物和與 NF₃ 相比，將附加的 Ar 添加到清洗氣 F₂/Ar/N₂ 中得到更高的 SiO₂ 蝕刻速率。對於 10 s 和對於 60 s 蝕刻時間作用也是如此，意味著它並不僅是首次著火作用。可能的原因：Ar 添加增加了 F₂ 自由基的壽命並且減慢了之前生成的氟自由基的重新結合過程。結果顯示與 NF₃ 的 348 nm/min 的蝕刻速率相比，F₂/Ar/N₂ 混合物加上附加的 Ar 具有 470 nm/min 的蝕刻速率。這反映了比 NF₃ 快大於 100 nm/min 的刻蝕速率，對應於約 25%至 30%的更快的清洗。基於 60 秒的 NF₃ 清洗時間，可以減少至 45 秒。這一清洗時間節省可以轉換為 15%的機械生產量之增加。基於每月 80.000 晶圓的月度生產，它可以是每月 12.000 晶圓以上。

申請專利範圍

1. 一種用於蝕刻或清洗半導體材料、太陽能電池板或平板（TFT 和 LCD）之表面或者清洗用於半導體製造裝置的腔室之方法，其特徵在於使用一包含或組成為氟氣和氬氣以及一種或多種惰性氣體之混合物，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成之群組，其中該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體為 100%（v/v）的總組成係從大於 10%（v/v）至小於 70%（v/v）的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體為 100%（v/v）的總組成係從等於或大於 15%（v/v）、較佳的是從等於或大於 20%（v/v）、更佳的是從等於或大於 25 %（v/v）、並且甚至更佳的是從等於或大於 30%（v/v），在每一種情況下至等於或小於 60%（v/v）的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之方法，其特徵在於該方法係電漿輔助的並且在於該電漿係在一遠離該蝕刻和/或清洗腔室或裝置的電漿源中產生的。

4. 如申請專利範圍第 1 項中任一項之方法，其特徵在於該混合物具有從等於或大於 10%（v/v）至等於或小於 15%（v/v）的範圍內的氟氣含量、從等於或大於 40%（v/v）至等於或小於 50%（v/v）的氬氣含量、以及從等於或大於 40%（v/v）至等於或小於 50%（v/v）的氮氣含量。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該壓力係在 1 與 200 Pa 之間，較佳的是在 10 與 100 Pa 之間，尤其較佳的是在 10 與 50 Pa 之間的範圍內。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該方法係電漿支持的並且該溫度位於在 100°C 與 600°C 之間，較佳的是在 150°C 與 450°C 之間的範圍內。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該無機材料係非晶質 Si、 Si_3N_4 、 SiO_xN_y 其中 $0 < x \leq 3$ 並且 $0 \leq y \leq 4$ 、 SiO_2 、TaN、TiN 或 W，較佳的是 SiO_2 和/或 Si_3N_4 。

8. 一種氣體混合物，該氣體混合物包含或組成為氟氣和氬氣以及一種或多種惰性氣體，該等惰性氣體選自由氮氣和除氬氣之外的稀有氣體組成的群組，其中該氬氣含量相對於氟氣和氬氣以及該等惰性氣體（較佳的是 N_2 （氮氣）作為該惰性氣體）為 100%（v/v）的總組成係從大於 10%（v/v）至小於 70%（v/v）、較佳的是至小於 60%（v/v）、更佳的是至小於 55%（v/v）、並且最佳的是至小於 50%（v/v）的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 8 項之氣體混合物，其具有從等於或大於 10%（v/v）至等於或小於 15%（v/v）的範圍內的氟氣含量、從等於或大於 40%（v/v）至等於或小於 50%（v/v）的氬氣含量、以及從等於或大於 40%（v/v）至等於或小於 50%（v/v）的氮氣含量。

圖式

圖 1

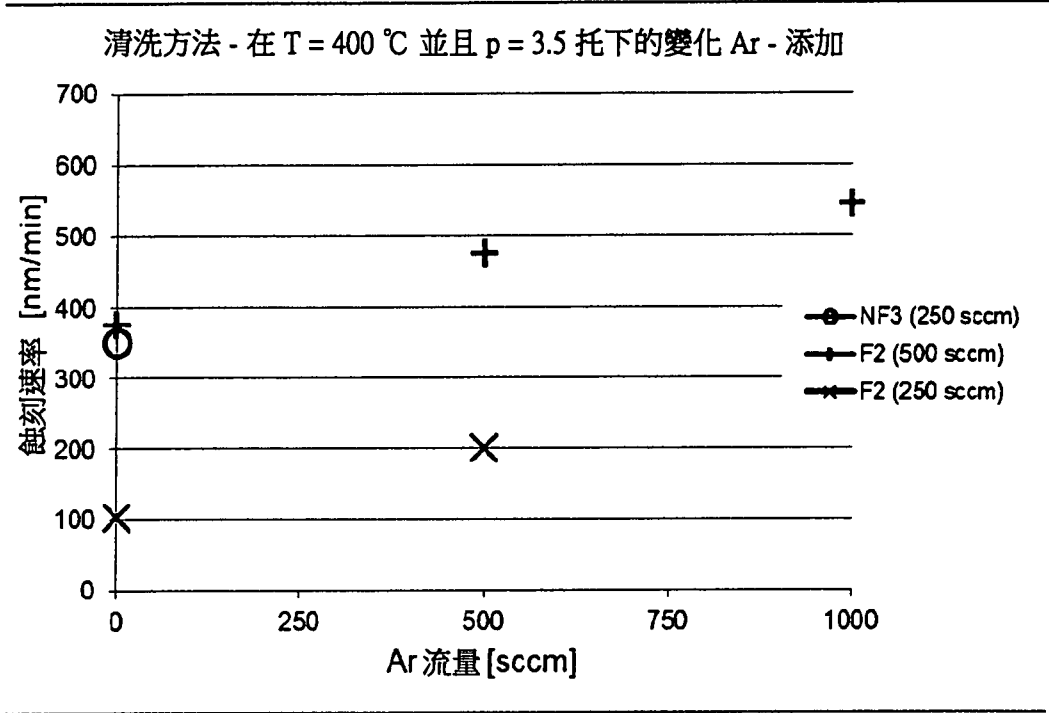


圖 2

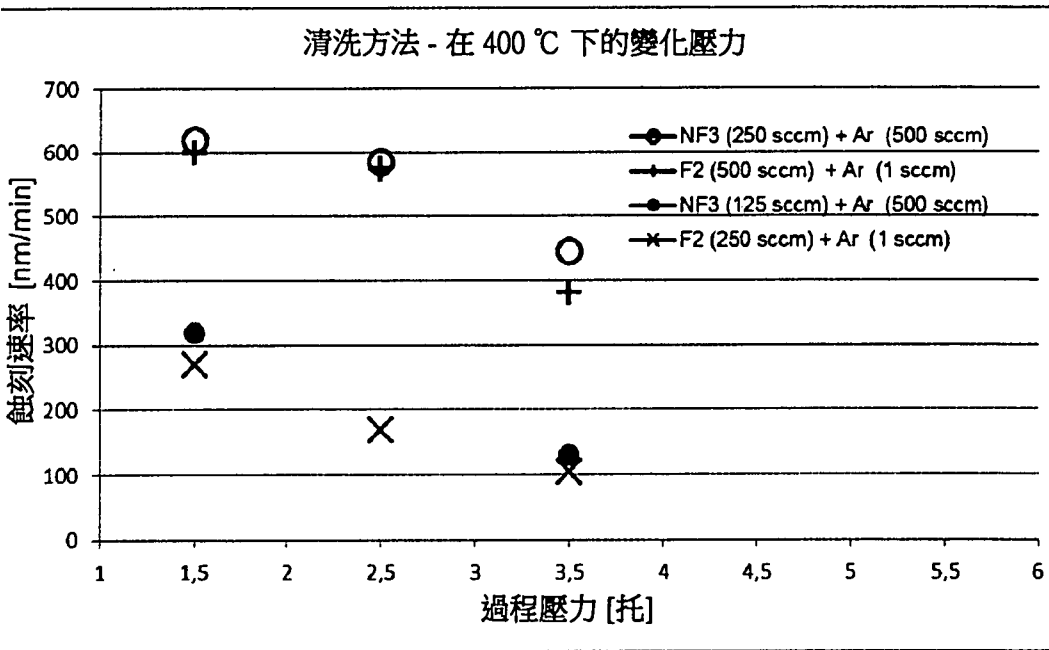


圖 3

