



(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 202407801 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：112120325

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 31 日

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

(30)優先權：2022/05/31 日本 2022-089058

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：松井一真 MATSUI, KAZUMA (JP)；岡優希 OKA, YUKI (JP)；谷脇萌 TANIWAKI, MOE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 68 頁

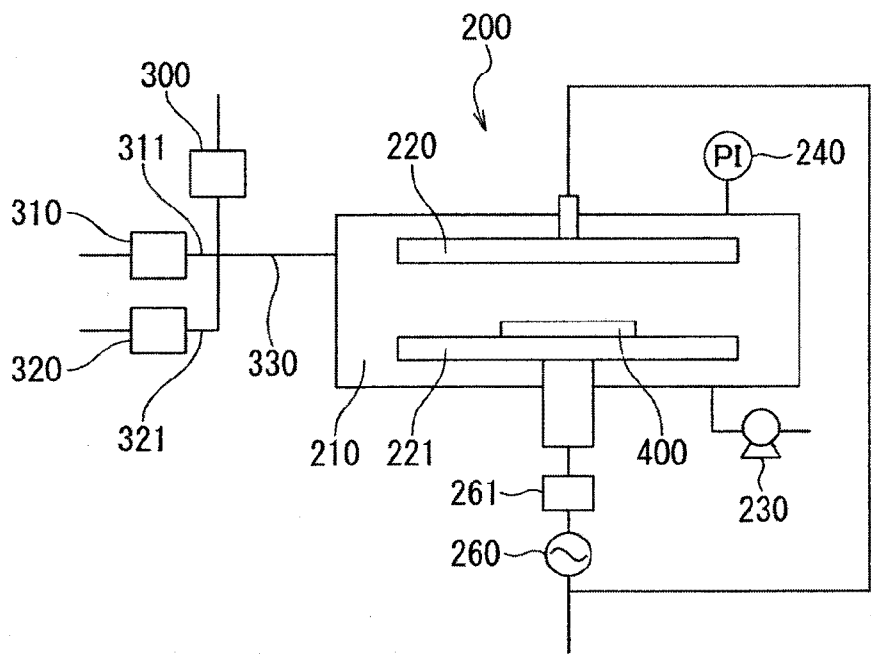
(54)名稱

蝕刻方法

(57)摘要

本發明提供一種在通過蝕刻形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹的蝕刻方法。蝕刻方法具備：使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物(碳材料)的被蝕刻構件(400)接觸，對蝕刻對象物進行電漿蝕刻，而於蝕刻對象物形成孔洞的蝕刻步驟。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，化學式中之 x 為 2 以上 6 以下， y 為 4 以上 12 以下。蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少 1 種金屬，含有金屬的情況下，所含有之全部種類的金屬的濃度總和為 100 質量 ppb 以下。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 200:蝕刻裝置
- 210:腔室
- 220:上部電極
- 221:下部電極
- 230:真空泵
- 240:壓力計
- 260:高頻電源
- 261:整合器
- 300:氟二硫雜環丁烷氣體供給部
- 310:惰性氣體供給部
- 311:惰性氣體供給用配管
- 320:第 2 蝕刻化合物氣體供給部
- 321:第 2 蝕刻化合物氣體供給用配管
- 330:蝕刻氣體供給用配管
- 400:被蝕刻構件

【發明摘要】

【中文發明名稱】

蝕刻方法

【中文】

本發明提供一種在通過蝕刻形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹的蝕刻方法。蝕刻方法具備：使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物(碳材料)的被蝕刻構件(400)接觸，對蝕刻對象物進行電漿蝕刻，而於蝕刻對象物形成孔洞的蝕刻步驟。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，化學式中之 x 為2以上6以下， y 為4以上12以下。蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬，含有金屬的情況下，所含有之全部種類的金屬的濃度總和為100質量ppb以下。

【指定代表圖】圖 1
【代表圖之符號簡單說明】

- 200:蝕刻裝置
- 210:腔室
- 220:上部電極
- 221:下部電極
- 230:真空泵
- 240:壓力計
- 260:高頻電源
- 261:整合器
- 300:氟二硫雜環丁烷氣體供給部
- 310:惰性氣體供給部
- 311:惰性氣體供給用配管
- 320:第2蝕刻化合物氣體供給部
- 321:第2蝕刻化合物氣體供給用配管
- 330:蝕刻氣體供給用配管
- 400:被蝕刻構件

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

蝕刻方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於蝕刻方法。

【先前技術】

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

專利文獻1、2中揭示了使用含有含硫化合物作為蝕刻化合物的蝕刻氣體，對非晶質碳等碳材料進行蝕刻的乾蝕刻方法。專利文獻1、2中揭示的乾蝕刻方法在碳材料中形成孔洞(例如貫通孔)時，由蝕刻化合物生成對蝕刻具有耐性的聚合物，於孔洞的側壁面形成由該聚合物所成的保護膜。因此，抑制了孔洞的側壁面的蝕刻，故不易產生內凹(bowing)。亦即，孔洞的深度方向(蝕刻方向)之中間部的側壁面，通過於孔洞的徑方向(與孔洞的深度方向垂直的方向)的蝕刻，不易產生側壁面並非圓柱形狀而是成為桶型形狀的現象。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1] 日本國專利公報 第6676724號

[專利文獻2] 日本國專利公開公報 2021年第106212號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】隨著半導體裝置的微細化及三維化，在乾蝕刻製程中，要求前述蝕刻特性，尤其是，垂直加工性的進一步提升。亦即，要求在通過蝕刻形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹的乾蝕刻製程。

本發明的課題在於提供一種在通過蝕刻形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹的蝕刻方法。

[用以解決課題之手段]

【0005】為了解決前述課題，本發明的一態樣係如以下[1]~[7]。

[1] 一種蝕刻方法，其具備：

蝕刻步驟，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有作為前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物的被蝕刻構件接觸，對前述蝕刻對象物進行電漿蝕刻，而於前述蝕刻對象物上形成孔洞；

前述蝕刻對象物具有碳材料，

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

下，

前述蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為100質量ppb以下。

【0006】[2] 如[1]記載之蝕刻方法，其中，前述氟二硫雜環丁烷具有2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷中的至少1種。

【0007】[3] 如[1]或[2]記載之蝕刻方法，其中，前述碳材料具有非晶質碳及碳摻雜氧化矽中的至少一者。

[4] 如[1]~[3]中任一項記載之蝕刻方法，其中，前述蝕刻氣體含有前述氟二硫雜環丁烷，與第2蝕刻化合物及惰性氣體中的至少一者。

【0008】[5] 如[4]記載之蝕刻方法，其中，前述第2蝕刻化合物為氧氣、氮氣及氟碳化物中的至少1種。

[6] 如[1]~[5]中任一項記載之蝕刻方法，其中，前述蝕刻步驟的溫度條件為0℃以上40℃以下。

[7] 如[1]~[6]中任一項記載之蝕刻方法，其中，前述蝕刻步驟的壓力條件為1Pa以上5Pa以下。

[發明之效果]

【0009】依據本發明，在通過蝕刻形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹。

【圖式簡單說明】

【0010】

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

[圖2] 圖2為表示純化氟二硫雜環丁烷的純化裝置的一例之概略圖。

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

[圖4] 圖4為表示蝕刻前的被蝕刻構件的一例之剖面圖。

[圖5] 圖5為表示蝕刻後在被蝕刻構件上形成的抗反射膜層的開口部形狀之平面圖。

[圖6] 圖6為表示蝕刻後在被蝕刻構件上形成的孔洞形狀之剖面圖。

[圖7] 圖7為表示蝕刻後在被蝕刻構件上形成的抗反射膜層的開口部形狀之平面圖。

[圖8] 圖8為表示蝕刻後在被蝕刻構件上形成的孔洞形狀之剖面圖。

【實施方式】

【0011】以下針對本發明之一實施形態進行說明。

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

【0012】本實施形態之蝕刻方法係具備蝕刻步驟，其係使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物的被蝕刻構件接觸，對蝕刻對象物進行電漿蝕刻，而於蝕刻對象物形成孔洞。

【0013】蝕刻對象物具有碳材料。又，蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷。並且，前述化學式中之 x 為2以上6以下， y 為4以上12以下。

又，蝕刻氣體含有或不含有鈉(Na)、鎂(Mg)、鋁(Al)、鉀(K)、鈣(Ca)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)及鉬(Mo)中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為100質量ppb以下。

【0014】當含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與被蝕刻構件接觸時，作為蝕刻對象物的碳材料與蝕刻氣體中的蝕刻化合物反應，因此會進行碳材料的蝕刻。因此，依據本實施形態之蝕刻方法，能夠通過電漿蝕刻於蝕刻對象物形成孔洞。

又，本實施形態之蝕刻方法係如上所述，使用不含有金屬，或即使含有亦極微量的蝕刻氣體來進行蝕刻，因此，可抑制在孔洞的側壁面產生內凹。

【0015】因此，本實施形態之蝕刻方法可利用於半導

體元件的製造。例如，若對於具有由碳材料所成之薄膜的半導體基板，應用本實施形態之蝕刻方法，進行於由碳材料所成之薄膜中形成孔洞的電漿蝕刻，則可以製造三維積體而成的半導體元件。

【0016】另，本發明中的孔洞係指在蝕刻對象物的表面開口，且在與蝕刻對象物的表面垂直的方向上延伸的孔。孔洞可為貫通蝕刻對象物的貫通孔，也可為不貫通的有底孔。作為孔洞的平面形狀(開口形狀)，可列舉圓形、橢圓形、多邊形(例如矩形)、自由閉合曲線狀、線狀(例如狹縫狀)等。

【0017】又，本發明中的蝕刻意指去除被蝕刻構件所具有之蝕刻對象物的一部分而形成孔洞，亦可進一步包含去除被蝕刻構件所具有之蝕刻對象物的一部分而將被蝕刻構件加工成特定形狀(例如三維形狀)(例如，將被蝕刻構件所具有之由碳材料所成之膜狀的蝕刻對象物加工成特定的膜厚)。

又，本發明中之「金屬濃度」的「金屬」包含金屬原子與金屬離子。

【0018】以下，針對本實施形態之蝕刻方法進一步詳細說明。

[蝕刻方法]

本實施形態之蝕刻方法中，可以用使用電漿的電漿蝕刻。作為電漿蝕刻，例如可列舉反應性離子蝕刻(RIE：

Reactive Ion Etching)、感應耦合型電漿(ICP: Inductively Coupled Plasma)蝕刻、電容耦合型電漿(CCP: Capacitively Coupled Plasma)蝕刻、電子迴旋共振(ECR: Electron Cyclotron Resonance)電漿蝕刻、微波電漿蝕刻。

又，在電漿蝕刻中，電漿可在設置有被蝕刻構件的腔室內產生，也可分成電漿產生室與設置被蝕刻構件的腔室(亦即，可使用遠距電漿)。

【0019】

[蝕刻化合物]

蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物是在電漿化的蝕刻氣體環境下使碳材料的蝕刻進行的化合物。蝕刻化合物為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，前述化學式中之 x 為2以上6以下，且 y 為4以上12以下，但就取得容易性及處理容易性的觀點來看，較佳為前述化學式中之 x 為2以上4以下，且 y 為4以上12以下的氟二硫雜環丁烷。蝕刻化合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0020】又，作為以化學式 $C_xF_yS_2$ 表示之氟二硫雜環丁烷，存在具有1,2-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷與具有1,3-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷，皆可在本實施形態之蝕刻方法中作為蝕刻化合物使用。但是，就取得容易性的觀點來看，較佳為具有1,3-二硫雜環丁烷構造之氟二硫雜環丁烷，更佳為具有1,3-二硫雜環丁烷構造且不具有不飽和鍵之氟二硫雜環丁烷。

【0021】若使用含有前述氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體

進行蝕刻，可在碳材料的表面形成具有碳-硫鍵之化合物的膜。該化合物的膜係相對於對碳材料的蝕刻有效的活性物種具有比較高的耐性。因此，該化合物的膜具有抑制碳材料之蝕刻的作用。

【0022】於蝕刻對象物形成孔洞的蝕刻步驟中，在孔洞的側壁面形成上述化合物的膜。其結果，抑制了孔洞的側壁面的蝕刻，因此在形成孔洞時孔洞的側壁面不易產生內凹。

又，由於前述氟二硫雜環丁烷在分子內具有氟原子，因此含有前述氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體係對碳材料於垂直方向上蝕刻的作用優異。亦即，於蝕刻對象物中形成在與蝕刻對象物的表面垂直的方向上延伸的孔的性能優異。

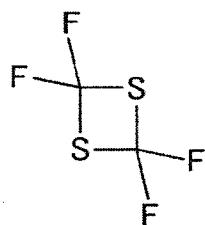
【0023】作為具有1,3-二硫雜環丁烷構造且不具有不飽和鍵之氟二硫雜環丁烷的例，可列舉2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_4S_2$ ，參照化1)、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_8S_2$ ，參照化2)、1,1,2,2,4,4-六氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_6S_2$ ，參照化3)、1,1,1,1,2,2,3,3,3,3,4,4-十二氟-1,3-二硫雜環丁烷($C_2F_{12}S_2$ ，參照化4)、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷($C_3F_6S_2$ ，參照化5)、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷($C_4F_8S_2$ ，參照化6)及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷($C_6F_{12}S_2$ ，參照化7)。

【0024】該等氟二硫雜環丁烷中，就比較容易取得而言，氟二硫雜環丁烷較佳為2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁

烷、1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷、2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷及2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，就比較容易氣化而言，更佳為2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷。

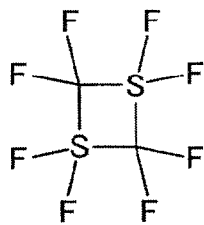
【 0025 】

【化1】



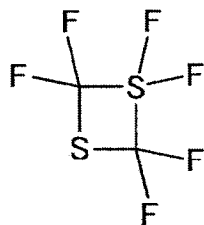
【 0026 】

【化2】



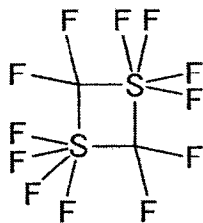
【 0027 】

【化3】



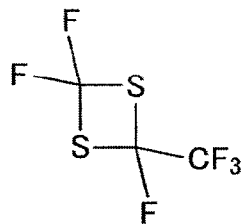
【 0028 】

【化4】



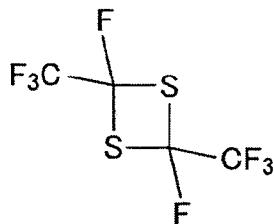
【 0029 】

【化5】



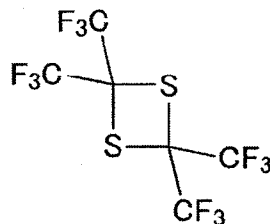
【 0030 】

【化6】



【 0031 】

【化7】



【 0032 】

[蝕刻氣體]

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

【0033】蝕刻氣體為含有蝕刻化合物與別種氣體的混合氣體的情況下，蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度只要是可加工碳材料的濃度，則並未特別限定，例如可設為超過0體積%且未滿100體積%。

【0034】但是，蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度，可因應本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻製程的種類而適宜調整。例如，依據本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻製程為非交替製程或為交替製程，可適宜變更蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度。

【0035】此處，非交替製程係指，同時實施增大孔洞深度的碳材料之蝕刻，與在孔洞的側壁面形成由氟二硫雜環丁烷生成的聚合物所成的保護膜，並且，從蝕刻開始到蝕刻結束為止持續產生電漿的蝕刻製程。

【0036】又，交替製程係指，交替重複地實施進行增大孔洞深度之蝕刻的製程(以下，記載為「深掘製程」)，與主要進行在孔洞的側壁面堆積由氟二硫雜環丁烷生成的聚合物所成的保護膜的製程(以下，記載為「側壁面保護製程」)的蝕刻製程。儘管與深掘製程相比，孔洞深度增加程度較小，但在側壁面保護製程中，亦進行增大孔洞深度的蝕刻。又，交替製程中，在切換深掘製程與側壁面保護製程時，停止電漿的產生。

【0037】在非交替製程的情況下，為了抑制在孔洞的側壁面之保護膜的過度堆積，蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物的濃度可以相對較低，例如較佳為0.1體積%以上40體積

%以下，更佳為0.5體積%以上20體積%以下，再更佳為1體積%以上10體積%以下。

【0038】在交替製程的情況下，深掘製程中使用的蝕刻氣體與側壁面保護製程中使用的蝕刻氣體，蝕刻化合物的濃度可為相同亦可不同，但較佳為深掘製程中使用的蝕刻氣體具有比側壁面保護製程中使用的蝕刻氣體更低的蝕刻化合物的濃度。

【0039】深掘製程中，為了提高碳材料的蝕刻速度，蝕刻氣體可不含有蝕刻化合物，或者，蝕刻氣體之蝕刻化合物的濃度可以較低，例如較佳為超過0體積%且10體積%以下，更佳為超過0體積%且5體積%以下。

側壁面保護製程中，為了加速保護膜的形成，蝕刻氣體之蝕刻化合物的濃度可以較高，例如較佳為20體積%以上100體積%以下，更佳為35體積%以上90體積%以下。

【0040】若蝕刻氣體之蝕刻化合物的濃度在上述數值範圍內，且蝕刻氣體不含有前述金屬或所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為100質量ppb以下，則容易形成良好形狀的孔洞。亦即，抑制了孔洞的側壁面的蝕刻，故在形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹，孔洞的深度方向(蝕刻方向)之中間部的側壁面容易形成圓柱形狀而不是桶型形狀。

【0041】例如，在產生內凹之孔洞的側壁面中，沿孔洞的徑方向(與孔洞的深度方向垂直的方向)最多被蝕刻之部分的直徑 DA ，與孔洞之底部的直徑 DB 的比 DA/DB (參照

圖6)，容易成為較小的數值，例如容易成為1.5以下。

【0042】又，用於形成孔洞而積層在碳材料表面的遮罩中，形成有轉印至碳材料的孔洞圖案，若蝕刻氣體之蝕刻化合物的濃度在上述數值範圍內，且蝕刻氣體不含有前述金屬或所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為100質量ppb以下，則形成在遮罩上之圖案的開口部的長徑LD與短徑SD之比 LD/SD (參照圖5)，在蝕刻結束後也容易成為1.10以下。

【0043】若形成於遮罩上之圖案開口部的正圓性在蝕刻中喪失，則在孔洞中容易產生內凹或頸縮，有孔洞的加工形狀惡化之虞。亦即，本實施形態之蝕刻方法為能夠將用於形成孔洞而形成於遮罩上的圖案以高精度轉印至碳材料的蝕刻方法。

【0044】另，作為形成在蝕刻對象物之孔洞的平面形狀(開口形狀)，可列舉圓形、橢圓形、多邊形(例如矩形)、自由閉合曲線狀、線狀(例如狹縫狀)等。

作為蝕刻氣體中含有之蝕刻化合物以外的別種氣體，例如可舉出第2蝕刻化合物、惰性氣體。蝕刻氣體中，可含有第2蝕刻化合物及惰性氣體的任一者，也可含有兩者。

【0045】若蝕刻氣體一併含有蝕刻化合物與第2蝕刻化合物，則有可以改善蝕刻特性的情況。作為蝕刻特性的改善例，可舉出垂直加工性之精度的提升、碳材料之蝕刻速度的提升、蝕刻選擇比的提升、晶圓面內之蝕刻速度分

佈之均勻性的提升等。

【0046】例如，蝕刻氣體一併含有氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物的情況，相較於蝕刻氣體不含有氟二硫雜環丁烷且含有第2蝕刻化合物的情況，有可以改善上述蝕刻特性的情形。

另，蝕刻選擇比係指，並非蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物(例如矽材料)之蝕刻速度相對於作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物的蝕刻速度之比。

【0047】第2蝕刻化合物係指可蝕刻碳材料的化合物且為前述氟二硫雜環丁烷以外的化合物。又，第2蝕刻化合物是在分子內具有氧原子(O)、氮原子(N)及氟原子(F)中的至少1種之化合物。為了將蝕刻速度、蝕刻選擇比等蝕刻特性調整至任意值作為目的，可在蝕刻氣體中添加第2蝕刻化合物。

【0048】作為第2蝕刻化合物的例，可列舉氧氣(O_2)、臭氧(O_3)、氮氣(N_2)、一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、亞硝醯氟(NOF)、羰基硫(COS)、二氧化硫(SO_2)、三氧化硫(SO_3)、氟氣(F_2)、二氟化氧(OF_2)、三氟化氯(ClF_3)、三氟化溴(BrF_3)、五氟化溴(BrF_5)、五氟化碘(IF_5)、七氟化碘(IF_7)、三氟化氮(NF_3)、六氟化硫(SF_6)、氟碳化物。第2蝕刻化合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0049】氟碳化物係指烴所具有之氫原子(H)的一部分或全部被氟原子取代的化合物。氟碳化物中，就取得容

易性的觀點來看，碳數較佳為1以上7以下，更佳為1以上5以下，再更佳為1以上4以下。另，氟碳化物可具有碳原子(C)及氟原子以外的原子，例如可具有氫原子、氮原子、氧原子、硫原子(S)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)、碘原子(I)等原子。

【0050】作為氟碳化物的具體例，可列舉四氟甲烷(CF_4)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、氟甲烷(CH_3F)、六氟乙烷(C_2F_6)、八氟丙烷(C_3F_8)、八氟-2-丁烯(C_4F_8 ，E體及Z體)、八氟環丁烷(c- C_4F_8)、六氟丁二烯(例如六氟-1,3-丁二烯(C_4F_6))、全氟環戊烯(C_5F_8)、六氟苯(C_6F_6)、八氟甲苯(C_7F_8)、碳酰氟(COF_2)等。

該等第2蝕刻化合物中，就取得容易性與碳材料的蝕刻速度高的觀點來看，較佳為氧氣、氮氣、四氟甲烷、碳酰氟、八氟-2-丁烯、六氟-1,3-丁二烯。

【0051】蝕刻氣體中含有之第2蝕刻化合物的濃度並未特別限定。例如非交替製程的情況下，蝕刻氣體中含有之第2蝕刻化合物的濃度較佳為80體積%以上且未滿100體積%，更佳為90體積%以上99體積%以下，再更佳為95體積%以上99體積%以下。

【0052】又，例如交替製程之深掘製程的情況下，蝕刻氣體中含有之第2蝕刻化合物的濃度可設為超過0體積%且100體積%以下，但就可使碳材料的蝕刻速度高速化的觀點而言，較佳設為50體積%以上100體積%以下，更佳設為80體積%以上100體積%以下。

【0053】又，例如交替製程之側壁面保護製程的情況下，蝕刻氣體中含有之第2蝕刻化合物的濃度，可設為超過0體積%且未滿100體積%，較佳設為超過0體積%且50體積%以下，更佳設為超過0體積%且40體積%以下。

若蝕刻氣體中含有之第2蝕刻化合物的濃度在上述數值範圍內，則可容易獲得可抑制在孔洞的側壁面之保護膜的過度堆積之作用、及可使碳材料的蝕刻速度高速化之作用等。

【0054】惰性氣體的種類只要是在不產生電漿的條件下幾乎不與氟二硫雜環丁烷及第2蝕刻化合物反應者，則並未特別限定。作為惰性氣體的例，可列舉氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)及氙(Xe)等稀有氣體。該等惰性氣體中，就取得容易性的觀點來看，較佳為氦及氬，更佳為氙。惰性氣體可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0055】蝕刻氣體中含有之惰性氣體的濃度，可設為0體積%以上且未滿100體積%，較佳設為超過0體積%且90體積%以下，更佳設為1體積%以上70體積%以下，再更佳為設為3體積%以上50體積%以下。若惰性氣體的濃度在前述範圍內，則容易獲得可抑制在孔洞的側壁面之保護膜的過度堆積之作用、及提升電漿之點燃性的作用等。

【0056】蝕刻氣體可藉由混合構成蝕刻氣體的複數成分(蝕刻化合物、第2蝕刻化合物、惰性氣體等)而獲得，複數成分的混合可在進行蝕刻的腔室內外的任一者進行。亦即，可將構成蝕刻氣體的複數成分分別獨立地導入至腔

室內，在腔室內進行混合，或者可將構成蝕刻氣體的複數成分混合而獲得蝕刻氣體，再將所得之蝕刻氣體導入至腔室內。

【0057】又，蝕刻氣體存在含有雜質的情況。雜質係指蝕刻氣體之成分中，與蝕刻化合物及前述別種氣體為不同的成分。作為蝕刻氣體中可含有的雜質，例如可列舉氫氣(H_2)、二氧化碳(CO_2)、水(H_2O)、氟化氫(HF)、氯化氫(HCl)、硫化氫(H_2S)、二氧化硫(SO_2)、甲烷(CH_4)等雜質氣體或金屬。關於金屬，於之後進行詳細說明。

【0058】作為前述雜質氣體中之水、氟化氫、氯化氫及二氧化硫，有會腐蝕輸送氣體的氣體配管、進行蝕刻的腔室、氟二硫雜環丁烷的儲存容器等之虞。因此，較佳為盡可能從蝕刻氣體中去除雜質氣體。據此，蝕刻的再現性容易變高。

【0059】但，若是為了從蝕刻氣體中去除雜質氣體而進行過度純化，則會導致蝕刻氣體的製造成本增加，因此若是少量的雜質氣體，亦可在蝕刻氣體中含有也沒有關係。蝕刻氣體中之雜質氣體的濃度較佳為1體積%以下，更佳為1000體積ppm以下，再更佳為100體積ppm以下。

【0060】

[金屬]

若蝕刻氣體中存在金屬，則有該金屬殘留於碳材料的表面並與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子鍵結的情況。若金屬與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子鍵結，則會有碳材料的

表面之碳原子與源自氟二硫雜環丁烷的硫原子之鍵結變得未充分形成，或由氟二硫雜環丁烷產生的活性物種之比例變化之虞。

【0061】其結果，形成於遮罩之圖案開口部的正圓性在蝕刻中喪失，在孔洞中容易產生內凹或頸縮，會有孔洞的加工形狀惡化之虞。因此，在蝕刻氣體中金屬的濃度較佳盡可能低，蝕刻氣體或蝕刻化合物含有金屬的情況下，較佳藉由純化盡可能去除。作為金屬的去除方法，可使用蒸餾、昇華、過濾、膜分離、吸附、再結晶、層析法等一般純化方法。

【0062】作為應降低濃度的金屬種類，為相當於週期表之第3週期~第6週期的金屬元素，例如可列舉鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅(Zn)、銻(Sb)、鉬及鎢(W)。

【0063】該等金屬之中鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬，大多包含於與蝕刻氣體接觸的構件(例如金屬配管、保管容器)的材料中，因此容易混入至蝕刻氣體。

【0064】因此，蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬作為雜質，蝕刻氣體含有前述金屬的情況下，必須將所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和設為100質量ppb以下。據此，可抑制通過蝕刻形成孔洞時在孔洞的側壁面產生內凹。

【0065】該等金屬，有作為單體及/或金屬化合物包含於蝕刻氣體的可能性。金屬化合物意指具有金屬元素及非金屬元素的化合物，例如可舉出金屬氧化物、金屬氮化物、金屬氧氮化物、金屬氯化物、金屬溴化物、金屬碘化物、金屬硫化物等。

【0066】蝕刻氣體中之金屬的濃度可藉感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)進行定量。此處，不含有金屬意指無法藉感應耦合電漿質譜儀進行定量的情況。

另，蝕刻氣體所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和較佳為1質量ppb以上100質量ppb以下，更佳為1質量ppb以上80質量ppb以下，再更佳為2質量ppb以上50質量ppb以下。

【0067】

[被蝕刻構件]

藉由本實施形態之蝕刻方法進行蝕刻的被蝕刻構件，為在蝕刻步驟中被加工成任意形狀的構件，具有作為蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物。蝕刻對象物具有碳材料。藉由本實施形態之蝕刻方法進行蝕刻的被蝕刻構件，可具有蝕刻對象物與並非蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物。又，被蝕刻構件可具有蝕刻對象物、非蝕刻對象物以外者。

【0068】被蝕刻構件具有蝕刻對象物與非蝕刻對象物的情況，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，亦可為以蝕刻對

象物與非蝕刻對象物的混合物所形成的構件。

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

【0069】

[蝕刻對象物]

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

【0070】碳材料係指具有20質量%以上100質量%以下的碳(C)的材料，較佳具有50質量%以上且未滿100質量%的碳，更佳具有70質量%以上且未滿100質量%的碳。作為碳材料的具體例，可舉出非晶質碳、碳摻雜氧化矽(SiOC)、光阻材料等。碳材料可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。另，碳摻雜氧化矽係指具有碳原子、氧原子及矽原子的化合物。但是，碳摻雜氧化矽亦可進一步具有碳原子、氧原子及矽原子以外的原子，例如可進一步具有氫原子。

【0071】在被蝕刻構件上形成具有碳材料之蝕刻對象物的方法並未特別限定，可採用一般用於碳材料之製膜的方法。例如可使用噴霧塗佈、旋轉塗佈、熱堆積法(CVD)、電漿堆積法(PECVD)等。

【0072】使用PECVD法之碳材料的製膜中一般使用烴前驅物，但烴前驅物的種類並未特別限制，可使用烷烴、烯烴、炔烴之任一者。作為烴前驅物的具體例，可列舉甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、乙烯(C_2H_4)、丙烯(C_3H_6)、丙炔(C_3H_4)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})、丁烯(C_4H_8 ，包含異構物)、丁二烯(C_4H_6)、乙炔(C_2H_2)、甲苯(C_7H_8)及該等之混合物。

【0073】

[非蝕刻對象物]

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

【0074】非蝕刻對象物具有實質上不與上述蝕刻化合物反應，或與上述蝕刻化合物之反應極慢的物質，其可為僅以此種物質形成者，可為具有僅以上述物質形成之部分與以其他材質形成之部分者，亦可為以上述物質與其他材質的混合物所形成者。又，非蝕刻對象物的形狀並未特別限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。

【0075】又，非蝕刻對象物，可使用作為用於抑制蝕刻氣體之蝕刻對象物的蝕刻的光阻或遮罩。因此，本實施形態之蝕刻方法可利用於利用經圖案化的非蝕刻對象物作為轉印層(光阻或遮罩)，將非蝕刻對象物的圖案轉印至蝕刻對象物，並將蝕刻對象物圖案化為特定形狀(例如形成孔洞)等方法，故對於半導體元件之製造可適當地使用。

又，由於非蝕刻對象物幾乎未被蝕刻，故可抑制半導體元件中本來不應被蝕刻之部分被蝕刻，可防止藉由蝕刻而使半導體元件特性喪失。

【0076】非蝕刻對象物所具有之上述物質，較佳為碳的含量少，碳的含量較佳為未滿20質量%，更佳為10質量%以下，再更佳為5質量%以下，特佳為3質量%以下。

【0077】作為此種物質的例，可列舉多晶矽、氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、抗反射膜、金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物等。該等物質可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

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

【0078】又，抗反射膜係指一般使用作為底面抗反射塗佈(BARC: Bottom Anti-Reflective Coating)層者等，作為具體例，可舉例為聚矽、聚醯胺等樹脂。該樹脂係，碳的含量較佳為未滿20質量%，更佳為10質量%以下，再更佳為5質量%以下。

【0079】又，作為金屬氮化物、金屬氧化物、金屬矽化物所具有之金屬，可利用一般使用作為半導體製造中之硬遮罩者。例如可列舉鈦(Ti)、錫(Sn)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鐳(La)、鎢、銅、鈷、鎳等。

【0080】轉印層的圖案化方法，只要是可將轉印層圖

案化為所期望的形狀則並未特別限定，例如可使用選擇性堆積法(Selective deposition)、光微影法、蝕刻等圖案化方法。

【0081】

[蝕刻步驟的溫度條件]

本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻步驟的溫度條件並未特別限定，但蝕刻時之被蝕刻構件的溫度較佳設為 -60°C 以上 100°C 以下，更佳設為 -20°C 以上 60°C 以下，再更佳為設為 0°C 以上 40°C 以下。若將被蝕刻構件的溫度設為上述範圍內進行蝕刻，則在形成孔洞時，孔洞的側壁面不易產生內凹。

【0082】

[蝕刻步驟的壓力條件]

本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻步驟的壓力條件並未特別限定，但進行蝕刻之腔室內的壓力較佳設為 0.1Pa 以上 100Pa 以下，更佳設為 0.1Pa 以上 5Pa 以下，再更佳為設為 1Pa 以上 5Pa 以下。若壓力條件在上述範圍內，則電漿容易穩定且容易得到均勻的電漿。

【0083】另，本實施形態之蝕刻方法中之蝕刻氣體的使用量，例如，在電漿蝕刻裝置中，往進行電漿蝕刻的腔室之蝕刻氣體的總流量，可因應腔室之內容量、將腔室內減壓之排氣設備的能力、腔室內的壓力等而適宜調整。

【0084】接著，邊參照圖1，邊說明可實施本實施形態之蝕刻方法之蝕刻裝置之構成的一例與使用該蝕刻裝置

之蝕刻方法的一例。圖1之蝕刻裝置為，將電容耦合型電漿作為電漿源進行蝕刻之電漿蝕刻裝置。首先，針對圖1之蝕刻裝置加以說明。

【0085】圖1之蝕刻裝置200具備：在內部進行電漿蝕刻的腔室210、在腔室210之內部形成用於將蝕刻氣體電漿化的電場及磁場的上部電極220、在腔室210之內部支撐進行電漿蝕刻的被蝕刻構件400的下部電極221、將腔室210之內部減壓的真空泵230、測定腔室210之內部壓力的壓力計240。

【0086】又，上部電極220與下部電極221中，連接有產生高頻的高頻電源260。進而，下部電極221與高頻電源260通過整合器261而連接。整合器261具有用於將高頻電源260的輸出阻抗與上部電極220及下部電極221的阻抗進行整合的電路。另，上部電極220與下部電極221中，可分別連接其他頻率的高頻電源。此情況下，上部電極220及下部電極221與高頻電源之個別的連接，較佳為皆通過整合器進行。

【0087】又，圖1之蝕刻裝置200具備將蝕刻氣體供給至腔室210之內部的蝕刻氣體供給部。此蝕刻氣體供給部具有：供給氟二硫雜環丁烷之氣體的氟二硫雜環丁烷氣體供給部300、供給惰性氣體的惰性氣體供給部310、供給第2蝕刻化合物之氣體的第2蝕刻化合物氣體供給部320、連接氟二硫雜環丁烷氣體供給部300與腔室210的蝕刻氣體供給用配管330、將惰性氣體供給部310連接至蝕刻氣體供給

用配管330之中間部的惰性氣體供給用配管311、將第2蝕刻化合物氣體供給部320連接至蝕刻氣體供給用配管330之中間部的第2蝕刻化合物氣體供給用配管321。

【0088】接著，對腔室210供給作為蝕刻氣體之氟二硫雜環丁烷的氣體時，係從氟二硫雜環丁烷氣體供給部300向蝕刻氣體供給用配管330送出氟二硫雜環丁烷之氣體，藉此經由蝕刻氣體供給用配管330對腔室210供給氟二硫雜環丁烷之氣體。

【0089】供給蝕刻氣體前之腔室210內的壓力，只要是蝕刻氣體的供給壓力以下或比蝕刻氣體之供給壓力為低壓則並未特別限定，但例如較佳為 10^{-5}Pa 以上且未滿 100kPa ，更佳為 1Pa 以上 80kPa 以下。

【0090】又，將作為蝕刻氣體之氟二硫雜環丁烷之氣體與惰性氣體的混合氣體供給至腔室210時，係從氟二硫雜環丁烷氣體供給部300向蝕刻氣體供給用配管330送出氟二硫雜環丁烷之氣體，同時從惰性氣體供給部310向蝕刻氣體供給用配管330之中間部經由惰性氣體供給用配管311送出惰性氣體。藉此，於蝕刻氣體供給用配管330之中間部中氟二硫雜環丁烷之氣體與惰性氣體混合成為混合氣體，該混合氣體經由蝕刻氣體供給用配管330而供給至腔室210。

【0091】進而，藉由進行與上述相同的操作，可將氟二硫雜環丁烷之氣體與第2蝕刻化合物之氣體的混合氣體，或氟二硫雜環丁烷之氣體與第2蝕刻化合物之氣體與

惰性氣體的混合氣體作為蝕刻氣體供給至腔室210。

【0092】另，為了促進氟二硫雜環丁烷的氣化，可以藉由外部加熱器(未圖示)等加熱氟二硫雜環丁烷氣體供給部300，且為了防止含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體在配管內液化，也可藉由外部加熱器(未圖示)等加熱惰性氣體供給用配管311、第2蝕刻化合物氣體供給用配管321、蝕刻氣體供給用配管330。

【0093】使用此種蝕刻裝置200進行電漿蝕刻時，將被蝕刻構件400載置於配置在腔室210之內部的下部電極221上，藉由真空泵230將腔室210之內部減壓後，由蝕刻氣體供給部將蝕刻氣體供給至腔室210之內部。接著，當通過高頻電源260對上部電極220及下部電極221施加高頻功率時，藉由在腔室210之內部形成電場及磁場使電子加速，該經加速之電子與蝕刻氣體中之氟二硫雜環丁烷等碰撞而生成新的離子與電子，結果進行放電並形成電漿。

【0094】當電漿產生時，被蝕刻構件400被蝕刻。蝕刻氣體之對腔室210的供給量及蝕刻氣體(混合氣體)中之氟二硫雜環丁烷的濃度，可通過分別設置在蝕刻氣體供給用配管330、第2蝕刻化合物氣體供給用配管321及惰性氣體供給用配管311上的質量流量控制器(未圖示)，藉由分別控制氟二硫雜環丁烷之氣體、第2蝕刻化合物之氣體及惰性氣體的流量來調整。

[實施例]

【0095】以下顯示實施例及比較例，更具體說明本發明。分別調製以各種濃度含有金屬的氟二硫雜環丁烷之氣體，及第2蝕刻化合物之氣體。以下說明氟二硫雜環丁烷之氣體及第2蝕刻化合物之氣體的調製例。

【0096】

(調製例1)

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

【0097】氣體過濾器12的出口側係與分支成十字狀的SUS316製的分配管13的一個支管連接。並且，分配管13的其他3個支管分別連接至真空泵60、真空計40、接受容器50(錳鋼製，容量3L)。原料容器10、配管11及分配管13可藉由外部加熱器(未圖示)加熱至任意溫度。

【0098】在真空泵60所連接之支管的中間部，設置有真空泵管路閥30。接受容器50為收容藉由通過氣體過濾器12而純化的氟二硫雜環丁烷的容器，並且設置在測定接受容器50之質量的接受容器質量計41上。又，接受容器50上裝設有旋塞閥。

【0099】分配管15從接受容器50所連接之支管的中間部延伸，並與氣化器70(錳鋼製，容量30mL)連接。氣化器70為收容藉由通過氣體過濾器12而純化的氟二硫雜環丁

烷的容器，並且設置在測定氣化器70之質量的氣化器質量計73上。氣化器70上裝設有入口氣化器閥71與出口氣化器閥72，入口氣化器閥71連接至分支配管15，出口氣化器閥72常時關閉。

【0100】將原料容器10加熱至70℃，將配管11、分支配管13、分支配管15加熱至100℃，將原料容器10之旋塞閥設為關閉狀態，將接受容器50的旋塞閥與入口氣化器閥71設為打開狀態，然後打開真空泵管路閥30，藉由真空泵60將配管11、分支配管13、分支配管15、接受容器50、氣化器70的內部壓力減壓至10Pa以下。

【0101】之後，關閉真空泵管路閥30，打開原料容器10的旋塞閥及分支配管13的主閥，從原料容器10將2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷分別送出500g至接受容器50、10g至氣化器70。將原料容器10內的未純化2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-1，將實施純化處理而填充至接受容器50及氣化器70的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-2。又，藉由與上述相同操作，將樣品1-2進一步純化。將實施2次純化處理的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷設為樣品1-3。

【0102】以下述方式求出樣品1-2與樣品1-3中含有的金屬濃度(M)。首先，使用圖3所示的調製裝置調製氟二硫雜環丁烷與硝酸水溶液的混合液。以下對混合液的調製方法進行說明。將填充有經純化的氟二硫雜環丁烷的氣化器70，從圖2的純化裝置取出並裝設於圖3的調製裝置。亦

即，氣化器70的入口氣化器閥71係通過氫氣用配管76與質量流量控制器75及氫氣供給部74連接，出口氣化器閥72係通過連接配管77與硝酸容器79連接。硝酸容器79中收容有40g之濃度1質量%的硝酸水溶液78，連接配管77的前端配置在硝酸水溶液78中。又，硝酸容器79上設置有排氣口80。

【0103】藉由外部加熱器(未圖示)將氣化器70加熱至80℃，藉由外部加熱器(未圖示)將連接配管77加熱至100℃。接著，藉由從氫氣供給部74通過氫氣用配管76將流量40mL/min的氫氣供給至氣化器70，使氣化器70內的氟二硫雜環丁烷於硝酸容器79的硝酸水溶液78中起泡。起泡結束後以氣化器質量計73測定氣化器70的質量，結果比起泡前減少10g(A)。因此，認為氣化器70內的氟二硫雜環丁烷全部氣化，被供給至硝酸容器79的硝酸水溶液78中。

【0104】接著，以硝酸容器79中之收容物的質量為50g(B)的方式，添加濃度1質量%的硝酸水溶液，得到氟二硫雜環丁烷與硝酸水溶液的混合液。提取該混合液的水層部1g，使用感應耦合電漿質譜儀進行金屬分析，分別測量混合液中含有之鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬的訊號強度(y)。接著，使用檢量線從前述訊號強度算出前述各金屬的濃度，並將該等合計求出金屬濃度的總和。

【0105】所使用之檢量線，係如以下方式進行製作。亦即，製造金屬濃度為0質量ppb(不含有金屬)、10質量

ppb、100質量ppb、300質量ppb、700質量ppb及1200質量ppb的硝酸標準溶液，使用感應耦合電漿質譜儀進行分析。接著，製作繪製以金屬濃度為橫軸，以訊號強度為縱軸的檢量線，求出其斜率(a)與截距(b)。對於鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬進行相同操作，分別製作各金屬的檢量線。

【0106】 氟二硫雜環丁烷中含有的金屬濃度M可以通過下式算出。

$$M=\{(y-b)/a\} \times (B/A)$$

另，氬氣中的金屬濃度，未達感應耦合電漿質譜儀的檢測極限，由於檢測極限為0.1質量ppb，故無視氬氣中的金屬濃度。後述之其他調製例以及各實施例及各比較例中亦同樣地，由於氬氣中的金屬濃度未達感應耦合電漿質譜儀的檢測極限，故無視氬氣中的金屬濃度。

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

【0107】

【表1】

	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	合計
樣品 1-1	32	17	31	39	38	211	101	189	121	98	75	101	1053
樣品 1-2	6	8	6	6	6	43	21	55	13	11	11	12	198
樣品 1-3	4	4	5	4	4	5	4	5	4	4	4	5	52
樣品 2-1	41	34	43	25	27	258	98	171	144	101	81	121	1144
樣品 2-2	4	4	3	4	3	5	5	4	4	4	4	4	48
樣品 3-1	42	55	51	26	30	189	157	179	118	54	37	103	1041
樣品 3-2	4	4	4	4	4	8	5	5	6	7	5	4	60
樣品 4-1	27	55	55	31	37	257	198	157	96	22	76	88	1099
樣品 4-2	4	4	4	5	4	5	4	6	4	5	4	4	53
樣品 5-1	32	12	23	11	26	251	108	110	83	91	101	161	1009
樣品 5-2	4	4	4	5	4	4	5	4	4	4	4	4	50
樣品 6-1	44	10	8	11	10	387	81	380	23	12	15	81	1062
樣品 6-2	4	4	4	4	5	4	4	5	5	4	5	4	52

*)數值的單位為質量ppb。

【 0108】

(調製例 2~5)

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

【0109】調製例 2 的氟二硫雜環丁烷為 1,1,2,2,3,3,4,4-八氟-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 2-1，將純化品設為樣品 2-2。調製例 3 的氟二硫雜環丁烷為 2,2,4-三氟-4-三氟甲基-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 3-1，將純化品設為樣品 3-2。

【0110】調製例 4 的氟二硫雜環丁烷為 2,4-二氟-2,4-雙(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 4-1，將純化品設為樣品 4-2。調製例 5 的氟二硫雜環丁烷為 2,2,4,4-肆(三氟甲基)-1,3-二硫雜環丁烷，將未純化品設為樣品 5-1，將純化品設為樣品 5-2。

【0111】

(調製例 6)

與調製例 1 的情況相同方式，將 SynQuest Laboratories 公司製的羰基硫進行純化，對於未純化羰基硫與經純化的羰基硫，求出所含有之各金屬的濃度與其總和。將結果示於表 1。將未純化品設為樣品 6-1，將純化品設為樣品 6-2。

【0112】

(實施例 1-1)

本實施例為前述非交替製程的實施例。使用 SAMCO 股份有限公司製的電容耦合型電漿蝕刻裝置 RIE-10NR 進行蝕刻試驗體的電漿蝕刻。蝕刻試驗體具有圖 4 所示的構造。亦即，在邊長 2cm 之正方形狀的矽基板 100 上形成膜厚 100nm 的蝕刻停止層 101，在蝕刻停止層 101 上形成膜厚 500nm 的碳層 102，在碳層 102 上形成作為轉印層的膜厚 40nm 的抗反射膜層 103。

【0113】蝕刻停止層 101 係由氮氧化矽所形成，碳層 102 係由非晶質碳所形成，抗反射膜層 103 係由日產化學股份有限公司製的微影用抗反射塗佈材 ARC(註冊商標)所形成。上述非晶質碳中之碳的含量為 77 質量%，ARC(註冊商標)中之碳的含量為 3 質量%。

【0114】又，抗反射膜層 103 中形成有孔洞圖案。亦即，如圖 4 所示，抗反射膜層 103 中形成有複數個貫通孔 103a。該貫通孔 103a 的平面形狀(開口形狀)為圓形，其直徑為 100nm。抗反射膜層 103 的孔洞圖案係通過如以下之順序而形成。

【0115】首先，在抗反射膜層 103 上形成膜厚 250nm 的光阻層(未圖示)後，介隔描繪有既定圖案之光罩(未圖示)對光阻進行曝光。接著，藉由將光阻層之經曝光的部分以溶劑去除來進行圖案化。

【0116】接著，以經圖案化的光阻層作為遮罩來蝕刻抗反射膜層 103，藉由將光阻層的圖案轉印至抗反射膜層 103，而在抗反射膜層 103 中形成貫通孔 103a。另，作為光

阻，係使用東京應化工業股份有限公司製的TARF(註冊商標)。

【0117】接著，針對電漿蝕刻的條件進行說明。蝕刻氣體為，樣品1-3的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與作為第2蝕刻化合物之氧氣的混合氣體。藉由將導入腔室之樣品1-3的流量設為5mL/min、將氧氣的流量設為95mL/min，而將腔室內之蝕刻氣體中之2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷的濃度調整為5體積%。

【0118】又，藉由下式算出此時之蝕刻氣體中之各金屬濃度的總和。

蝕刻氣體中之各金屬濃度的總和 $= (M_1 \times V_1 \times X_1 + M_3 \times V_3 \times X_3) / (M_1 \times V_1 + M_2 \times V_2 + M_3 \times V_3)$

其中， M_1 為氟二硫雜環丁烷的分子量， M_2 為惰性氣體(氬氣)的原子量， M_3 為第2蝕刻化合物的分子量， V_1 為氟二硫雜環丁烷之氣體的流量， V_2 為惰性氣體的流量， V_3 為第2蝕刻化合物的流量， X_1 為氟二硫雜環丁烷所含有之各金屬濃度的總和， X_3 為第2蝕刻化合物所含有之各金屬濃度的總和。

【0119】將腔室的內部壓力設定為1Pa、RF功率(高頻電源的功率)設定為400W、蝕刻試驗體的溫度設定為20℃後，分別持續監測2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷之氣體的流量、氧氣的流量、壓力、RF功率及蝕刻試驗體的溫度，一邊確認各別之設定值與實際值沒有差異，一邊進行電漿蝕刻。

【0120】蝕刻結束後，從腔室內取出蝕刻試驗體，並使用日本電子股份有限公司製的掃描顯微鏡JSM-7900F來觀察蝕刻試驗體之抗反射膜層103的貫通孔103a。亦即，從與抗反射膜層103之表面垂直的方向之上方側來觀察抗反射膜層103的貫通孔103a，測定貫通孔103a之開口部的長徑LD與短徑SD(參照圖5)。接著，算出長徑LD與短徑SD的比(長徑LD/短徑SD)。將結果示於表2。

【0121】又，切斷蝕刻結束後從腔室內取出之蝕刻試驗體，用掃描顯微鏡觀察其剖面。亦即，通過切斷所顯示的剖面為，以成為與抗反射膜層103之表面垂直的平面的方式且成為通過貫通孔103a之中心的方式，將蝕刻試驗體切斷，並觀察在轉印有抗反射膜層103之圖案的碳層102中所形成之孔洞105的剖面。

【0122】接著，在產生內凹之孔洞105的側壁面105a中，測定沿孔洞105的徑方向(與孔洞105的深度方向垂直的方向)最多被蝕刻之部分的直徑DA(以下，亦記載為「內凹部直徑DA」)，並且測定孔洞105之底部的直徑DB(以下，亦記載為「底部直徑DB」)(參照圖6)。藉由算出該內凹部直徑DA與底部直徑DB的比(DA/DB)，分析孔洞105的側壁面105a的形狀。將結果示於表2。另，孔洞105之底部意指孔洞105的側壁面105a中，碳層102與存在於碳層102正下方之層(本實施例的情況為蝕刻停止層101)的邊界的附近部分。

【0123】

【表2】

	蝕刻氣體					蝕刻試驗體 的溫度 (°C)	腔室內的 壓力 (Pa)	RF 功率 (W)	蝕刻時間 (min)	抗反射膜			非晶質碳		
	氟二硫 雜環丁烷	第2蝕刻 化合物	蝕刻氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)					長徑 (nm)	短徑 (nm)	長徑/短徑	內凹部直徑 (nm)	底部直徑 (nm)	內凹部直徑 /底部直徑
實施例1-1	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	400	4	101	97	1.04	107	82	1.3
實施例1-2	樣品 2-2	O ₂	無	5/95/0	13	20	1	400	4	103	96	1.07	110	80	1.4
實施例1-3	樣品 3-2	O ₂	無	5/95/0	14	20	1	400	4	106	100	1.06	111	81	1.4
實施例1-4	樣品 4-2	O ₂	無	3/97/0	11	20	1	400	4	104	98	1.06	118	83	1.4
實施例1-5	樣品 5-2	O ₂	無	1/99/0	5	20	1	400	4	100	95	1.05	106	86	1.2
實施例1-6	樣品 1-3	N ₂	無	5/495/0	3	20	1	400	15	102	95	1.07	108	83	1.3
實施例1-7	樣品 1-3	N ₂ +O ₂	無	15/400+85/0	8	20	1	400	4	101	98	1.03	110	86	1.3
實施例1-8	樣品 1-3	CF ₄ +O ₂	無	5/50+45/0	6	20	1	400	4	103	97	1.06	116	83	1.4
實施例1-9	樣品 1-3	C ₄ F ₈ +O ₂	無	5/50+45/0	3	20	1	400	4	101	98	1.03	110	84	1.3
實施例1-10	樣品 1-3	CF ₄	無	5/95/0	4	20	1	400	4	104	97	1.07	113	83	1.4
實施例1-11	樣品 1-3	O ₂	Ar	5/95/50	7	20	1	400	4	102	99	1.03	111	85	1.3
實施例1-12	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	0	1	400	4	98	83	1.05	105	77	1.4
實施例1-13	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	60	1	400	4	103	100	1.03	106	86	1.2
實施例1-14	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	800	4	114	105	1.09	121	93	1.3
實施例1-15	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	200	4	101	99	1.02	115	81	1.4
實施例1-16	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	5	400	4	101	97	1.04	113	82	1.4
實施例1-17	樣品 1-3	O ₂	無	10/90/0	19	20	1	400	4	100	97	1.03	109	83	1.3
實施例1-18	樣品 1-3	O ₂	無	1/99/0	2	20	1	400	4	101	99	1.02	115	87	1.3
實施例1-19	樣品 1-2	O ₂	無	5/95/0	42	20	1	400	4	101	97	1.04	107	82	1.3
實施例1-20	樣品 1-1+1-3 ²⁾	O ₂	無	5/95/0	96	20	1	400	4	105	96	1.09	116	85	1.4
比較例1-1	樣品 1-1	O ₂	無	5/95/0	224	20	1	400	4	113	98	1.15	131	82	1.6
比較例1-2	樣品 2-1	O ₂	無	5/95/0	324	20	1	400	4	115	96	1.20	134	79	1.7
比較例1-3	樣品 3-1	O ₂	無	5/95/0	271	20	1	400	4	108	90	1.20	129	70	1.8
比較例1-4	樣品 4-1	O ₂	無	3/97/0	224	20	1	400	4	109	93	1.17	131	75	1.7
比較例1-5	樣品 5-1	O ₂	無	1/99/0	104	20	1	400	4	117	93	1.26	143	83	1.7
比較例1-6	樣品 6-2	O ₂	無	5/95/0	8	20	1	400	4	108	98	1.10	133	85	1.6
比較例1-7	樣品 6-1	O ₂	無	5/95/0	95	20	1	400	4	109	98	1.11	135	83	1.6
比較例1-8	無	O ₂	無	0/100/0	未滿 2	20	1	400	4	144	103	1.40	177	118	1.5

1) 為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物與蝕刻氣體之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物與蝕刻氣體之流量分別為5mL/min、95mL/min、0mL/min時，記載為「5/95/0」。在使用2種類的第2蝕刻化合物的情況下，例如，當氟二硫雜環丁烷與氮氣與氧氣與蝕刻氣體之流量分別為15mL/min、400mL/min、85mL/min、0mL/min時，記載為「15/400+85/0」。

2) 40體積%的樣品1-1與60體積%的樣品1-3的混合物

【 0124】

(實施例 1-2~1-10、1-12~1-20及比較例 1-1~1-5)

除了作為氟二硫雜環丁烷使用表 2 所示者之點；作為第 2 蝕刻化合物使用表 2 所示者之點；氟二硫雜環丁烷的氣體和第 2 蝕刻化合物的氣體的流量係如表 2 所示之點；以及蝕刻試驗體的溫度等各種蝕刻條件係如表 2 所示的點以外，進行與實施例 1-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。另，關於實施例 1-7、1-8、1-9，如表 2 所示，併用 2 種類的第 2 蝕刻化合物。

【 0125】 接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，測定貫通孔 103a 之開口部的長徑 LD 與短徑 SD，算出長徑 LD 與短徑 SD 的比 (長徑 LD/短徑 SD)，並且測定孔洞 105 的內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB，算出內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 的比 (DA/DB)。將結果示於表 2。

【 0126】

(實施例 1-11)

除了蝕刻氣體為樣品 1-3 的 2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與氧氣與氬氣的混合氣體之點；以及該等 3 種之氣體的流量係如表 2 所示之點以外，進行與實施例 1-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 2。

【 0127】

(比較例 1-6、1-7)

除了使用未純化羰基硫(樣品 6-1)或經純化的羰基硫(樣品 6-2)代替樣品 1-3 的氟二硫雜環丁烷的點以外，進行與實施例 1-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 2。

【0128】

(比較例 1-8)

除了蝕刻氣體為氧氣的點以外，進行與實施例 1-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 2。

【0129】

(實施例 2-1)

本實施例為前述交替製程的實施例。除了以下說明的點以外，與實施例 1-1 同樣地進行蝕刻。將與實施例 1-1 中所使用之蝕刻試驗體相同之蝕刻試驗體，以前述交替製程進行蝕刻。首先實施深掘製程，接著實施側壁面保護製程。將其作為 1 循環，合計進行 5 循環。

【0130】深掘製程用之蝕刻氣體，係使用作為第 2 蝕刻化合物的氧氣。蝕刻條件係，氧氣的流量 100mL/min、

RF功率400W、腔室之內部壓力1Pa、蝕刻試驗體的溫度20℃、蝕刻時間40秒。

【0131】側壁面保護製程用之蝕刻氣體，係使用樣品1-3的2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與作為第2蝕刻化合物的氧氣之混合氣體。蝕刻條件係，樣品1-3的流量20mL/min、氧氣的流量30mL/min、RF功率400W、腔室之內部壓力1Pa、蝕刻試驗體的溫度20℃、氣體的流通時間20秒。

蝕刻結束後，與實施例1-1的情況同樣地，進行長徑LD與短徑SD之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑DA與底部直徑DB之測定及算出該等之比。將結果示於表3。

【0132】

【表3】

	深掘製程之蝕刻氣體				側壁面保護製程之蝕刻氣體				蝕刻試驗體之溫度(℃)			抗反射膜		非晶質碳		
	第2蝕刻化合物	添加氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	氟二硫 雜環丁烷	第2蝕刻化合物	流量 ²⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	深掘製程	側壁面 保護製程	長徑 (nm)	短徑 (nm)	長徑/短徑	內凹部直徑 (nm)	底部直徑 (nm)	內凹部直徑 /底部直徑
實施例2-1	O ₂	無	100/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	101	98	1.03	107	82	1.3
實施例2-2	O ₂	無	100/0	未滿2	樣品 1-3	無	10/0	52	20	20	100	98	1.04	113	76	1.5
實施例2-3	O ₂	Ar	80/20	未滿2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	100	97	1.03	108	76	1.4
實施例2-4	O ₂	無	100/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	40	103	99	1.04	108	85	1.3
實施例2-5	O ₂	無	100/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	40	40	100	99	1.01	115	86	1.3
實施例2-6	O ₂	樣品 1-3	95/5	11	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	100	98	1.02	106	83	1.3
比較例2-1	O ₂	無	100/0	未滿2	樣品 1-1	O ₂	20/30	815	20	20	114	95	1.20	131	82	1.6

1) 為第2蝕刻化合物與添加氣體之流量，例如，當第2蝕刻化合物與添加氣體之流量分別為100mL/min、0mL/min時，記載為「100/0」。
2) 為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量分別為20mL/min、30mL/min時，記載為「20/30」。

【 0133 】

(實施例 2-2~2-6 及比較例 2-1)

除了深掘製程用之蝕刻氣體及側壁面保護製程用之蝕刻氣體的種類與流量、及蝕刻試驗體的溫度係如表 3 所示的點以外，進行與實施例 2-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 3。

【 0134 】

(實施例 3-1)

除了蝕刻停止層 101 係由氮化矽所形成，碳層 102 係由碳摻雜氧化矽所形成的點；抗反射膜層 103 的貫通孔 103a 之直徑為 50nm 的點；以及使用六氟 -1,3-丁二烯與氧氣作為第 2 蝕刻化合物的點以外，進行與實施例 1-17 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

【 0135 】 碳摻雜氧化矽係應用材料公司製的 Black Diamond-3(註冊商標)，Black Diamond-3(註冊商標)中之碳的含量為 27 質量 %。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 4。

【 0136 】

【表4】

	蝕刻氣體				蝕刻試驗 的溫度 (°C)	腔室內的壓力 (Pa)	RF功率 (W)	蝕刻時間 (min)	抗反射膜			碳添加氧化矽		
	氟二硫 雜環丁烷	第2蝕刻 化合物	蝕刻氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)					長徑 (nm)	短徑 (nm)	長徑短徑	內凹部直徑 (nm)	底部直徑 (nm)	內凹部直徑 /底部直徑
實施例3-1	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	400	4	51	48	1.06	54	46	1.2
實施例3-2	樣品 2-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	10	20	400	4	53	49	1.08	56	42	1.3
實施例3-3	樣品 3-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	12	20	400	4	53	49	1.08	55	45	1.2
實施例3-4	樣品 4-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	13	20	400	4	55	50	1.10	55	45	1.2
實施例3-5	樣品 5-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	15	20	400	4	54	49	1.10	57	48	1.2
實施例3-6	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +N ₂	無	15/85+400/0	8	20	400	4	52	48	1.08	56	43	1.3
實施例3-7	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	20/40+40/0	15	20	400	4	51	48	1.04	53	42	1.3
實施例3-8	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	Ar	10/40+50/50	7	20	400	4	50	47	1.06	61	44	1.4
實施例3-9	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	0	400	4	50	46	1.09	57	40	1.4
實施例3-10	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	60	400	4	52	48	1.08	53	46	1.2
實施例3-11	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	800	4	55	50	1.10	54	44	1.2
實施例3-12	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	400	4	51	47	1.09	50	36	1.4
實施例3-13	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	400	4	53	48	1.10	52	43	1.2
實施例3-14	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	400	4	50	47	1.06	58	46	1.3
實施例3-15	樣品 1-3	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	8	20	400	4	51	48	1.06	54	46	1.2
實施例3-16	樣品 1-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	33	20	400	4	51	48	1.08	54	46	1.2
比較例3-1	樣品 1-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	178	20	400	4	54	45	1.20	67	41	1.6
比較例3-2	樣品 2-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	262	20	400	4	50	38	1.32	66	37	1.8
比較例3-3	樣品 3-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	218	20	400	4	51	43	1.19	66	41	1.6
比較例3-4	樣品 4-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	271	20	400	4	50	42	1.19	65	35	1.9
比較例3-5	樣品 5-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	313	20	400	4	55	46	1.20	61	38	1.6
比較例3-6	樣品 6-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	4	20	400	4	56	47	1.23	83	44	1.9
比較例3-7	樣品 6-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	10/40+50/0	73	20	400	4	59	47	1.26	83	44	1.9
比較例3-8	無	C ₄ F ₆ +O ₂	無	C/40+50/0	未滿 2	20	400	4	63	47	1.34	88	57	1.5

1) 為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物與蝕刻氣體之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與C₄F₆與氧氣與惰性氣體之流量分別為10mL/min、40mL/min、50mL/min、0mL/min時，記載為「10/40+50/0」。

【 0137】

(實施例 3-2~3-7、3-9~3-16 及比較例 3-1~3-5)

除了作為氟二硫雜環丁烷使用表 4 所示者之點；作為第 2 蝕刻化合物使用表 4 所示者之點；以及氟二硫雜環丁烷的氣體和第 2 蝕刻化合物的氣體的流量係如表 4 所示之點；以及蝕刻試驗體的溫度等各種蝕刻條件係如表 4 所示之點以外，進行與實施例 3-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 4。

【 0138】

(實施例 3-8)

除了蝕刻氣體為樣品 1-3 的 2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與氧氣與六氟-1,3-丁二烯與氫氣的混合氣體之點；以及該等 4 種之氣體的流量係如表 4 所示之點以外，進行與實施例 3-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 4。

【 0139】

(比較例 3-6、3-7)

除了使用未純化羰基硫(樣品 6-1)或經純化的羰基硫(樣品 6-2)代替樣品 1-3 的氟二硫雜環丁烷的點以外，進行

與實施例 3-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 4。

【0140】

(比較例 3-8)

除了蝕刻氣體為氧氣與六氟-1,3-丁二烯的混合氣體之點以外，進行與實施例 3-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 4。

【0141】

(實施例 4-1)

本實施例為前述交替製程的實施例。除了使用與實施例 3-1 中使用者為同樣的蝕刻試驗體之點；使用六氟-1,3-丁二烯與氧氣作為深掘製程中之第 2 蝕刻化合物之點；以及氟二硫雜環丁烷的氣體和第 2 蝕刻化合物的氣體的流量係如表 5 所示之點以外，進行與實施例 2-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 5。

【 0142】

【表5】

	深掘製程之蝕刻氣體				側壁面保護製程之蝕刻氣體				蝕刻試驗體的溫度 (°C)				抗反射膜		碳添加氧化矽	
	第2蝕刻化合物	添加氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	氟二硫 雜環丁烷	第2蝕刻 化合物	流量 ²⁾ (nL/min)	金屬 (質量ppb)	深掘 製程	側壁面 保護製程	長徑 (nm)	短徑 (nm)	長徑/短徑	內凹部直徑 (nm)	底部直徑 (nm)	內凹部直徑 /底部直徑
實施例4-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	20	20	51	48	1.06	51	44	1.2
實施例4-2	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	15/35	36	20	20	50	48	1.04	50	45	1.1
實施例4-3	C ₄ F ₆ +O ₂	Ar	50+30/20	未滿2	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	20	20	50	47	1.06	53	44	1.2
實施例4-4	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	20	40	51	49	1.04	52	45	1.2
實施例4-5	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	40	20	52	48	1.08	52	46	1.1
實施例4-6	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	40	40	51	50	1.02	55	46	1.2
實施例4-7	C ₄ F ₆ +O ₂	樣品 1-3	45+30/5	4	樣品 1-3	O ₂	10/40	29	20	20	51	47	1.09	52	40	1.3
比較例4-1	C ₄ F ₆ +O ₂	無	50+30/0	未滿2	樣品 1-1	O ₂	10/40	592	40	40	53	42	1.26	58	35	1.7

1)為第2蝕刻化合物與添加氣體之流量，例如，當C₄F₆與氧氣與添加氣體之流量分別為50mL/min、50mL/min、0mL/min時，記載為「50/50/0」。

2)為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量分別為10mL/min、40mL/min時，記載為「10/40」。

【 0143 】

(實施例 4-2~4-7 及比較例 4-1)

除了深掘製程用之蝕刻氣體及側壁面保護製程用之蝕刻氣體的種類與流量、及蝕刻試驗體的溫度係如表 5 所示的點以外，進行與實施例 4-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 1-1 的情況同樣地，進行長徑 LD 與短徑 SD 之測定及算出該等之比、以及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 之測定及算出該等之比。將結果示於表 5。

【 0144 】

(實施例 5-1)

除了蝕刻試驗體之抗反射膜層 103 中形成之貫通孔 103a 的平面形狀為線狀(參照圖 7)之點以外，與實施例 1-1 的情況相同方式，進行蝕刻試驗體的蝕刻。由圖 7 可知，抗反射膜層 103 係藉由貫通孔 103a 被分割成複數個線狀部分，該線狀部分的寬度為 400nm，線狀之貫通孔 103a 的寬度為 200nm。

【 0145 】 蝕刻結束後，與實施例 1-1 的情況相同方式，觀察蝕刻試驗體之抗反射膜層 103 的貫通孔 103a。亦即，從與抗反射膜層 103 之表面垂直的方向之上方側來觀察抗反射膜層 103 的貫通孔 103a，測定線狀之貫通孔 103a 之開口部的最大寬度 SW(參照圖 7)。將結果示於表 6。

【 0146 】 又，與實施例 1-1 的情況相同方式，切斷蝕刻試驗體，並觀察其剖面。亦即，通過切斷所顯示的剖面

為，以成為與抗反射膜層103之表面垂直的平面的方式且成為與延伸為線狀之抗反射膜層103之線狀部分的延伸方向垂直的平面的方式，將蝕刻試驗體切斷，並觀察在轉印有抗反射膜層103之圖案的碳層102中所形成之孔洞105的剖面。

【0147】接著，在產生內凹之孔洞105的側壁面105a中，測定沿孔洞105的寬度方向最多被蝕刻之部分的寬度WA(以下，亦記載為「內凹部寬度WA」)，並且測定孔洞105之底部之寬度WB(以下，亦記載為「底部寬度WB」)(參照圖8)。藉由算出該內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)，分析孔洞105的側壁面105a的形狀。將結果示於表6。

【0148】

【表6】

	蝕刻氣體				蝕刻試驗體的溫度(°C)	腔室內的壓力(Pa)	RF功率(W)	蝕刻時間(min)	抗反射膜最大寬度(nm)	非晶質碳		
	氟二硫雜環丁烷	第2蝕刻化合物	蝕刻氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)						內凹部寬度(nm)	底部寬度(nm)	內凹部寬度/底部寬度
實施例5-1	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	4	200	200	190	1.1
實施例5-2	樣品 2-2	O ₂	無	5/95/0	13	20	1	4	205	221	190	1.2
實施例5-3	樣品 3-2	O ₂	無	5/95/0	14	20	1	4	200	210	190	1.1
實施例5-4	樣品 4-2	O ₂	無	3/97/0	11	20	1	4	200	205	183	1.1
實施例5-5	樣品 5-2	O ₂	無	1/95/0	5	20	1	4	207	224	193	1.2
實施例5-6	樣品 1-3	N ₂	無	5/495/0	3	20	1	15	200	200	172	1.2
實施例5-7	樣品 1-3	N ₂ +O ₂	無	15/400+85/0	8	20	1	4	200	210	186	1.1
實施例5-8	樣品 1-3	CF ₄ +O ₂	無	5/50+45/0	6	20	1	4	200	212	191	1.1
實施例5-9	樣品 1-3	C ₄ F ₈ +O ₂	無	5/50+45/0	3	20	1	4	200	200	177	1.1
實施例5-10	樣品 1-3	CF ₄	無	5/95/0	4	20	1	4	200	200	169	1.2
實施例5-11	樣品 1-3	O ₂	Ar	5/95/50	7	20	1	4	200	200	182	1.1
實施例5-12	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	0	1	4	200	217	178	1.2
實施例5-13	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	60	1	4	200	200	193	1.0
實施例5-14	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	4	200	205	181	1.1
實施例5-15	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	1	4	200	200	172	1.2
實施例5-16	樣品 1-3	O ₂	無	5/95/0	11	20	5	4	200	200	181	1.1
實施例5-17	樣品 1-3	O ₂	無	10/90/0	19	20	1	4	200	200	182	1.1
實施例5-18	樣品 1-3	O ₂	無	1/99/0	2	20	1	4	200	210	185	1.1
實施例5-19	樣品 1-2	O ₂	無	5/95/0	42	20	1	4	200	227	178	1.3
實施例5-20	樣品 1-1+1-3 ²⁾	O ₂	無	5/95/0	96	20	1	4	205	229	175	1.3
比較例5-1	樣品 1-1	O ₂	無	5/95/0	224	20	1	4	221	231	162	1.4
比較例5-2	樣品 2-1	O ₂	無	5/95/0	324	20	1	4	214	233	170	1.4
比較例5-3	樣品 3-1	O ₂	無	5/95/0	271	20	1	4	210	235	169	1.4
比較例5-4	樣品 4-1	O ₂	無	3/97/0	224	20	1	4	212	233	172	1.4
比較例5-5	樣品 5-1	O ₂	無	1/99/0	104	20	1	4	224	231	169	1.4
比較例5-6	樣品 6-2	O ₂	無	5/95/0	8	20	1	4	212	251	185	1.4
比較例5-7	樣品 6-1	O ₂	無	5/95/0	95	20	1	4	210	249	182	1.4
比較例5-8	無	O ₂	無	0/100/0	未滿 2	20	1	4	287	311	209	1.5

1) 為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物與惰性氣體之流量分別為5mL/min、95mL/min、0mL/min時，記載為「5/95/0」。在採用2種類的第2蝕刻化合物的情況下，例如，當氟二硫雜環丁烷與氮氣與氧氣與惰性氣體之流量分別為15mL/min、400mL/min、85mL/min、0mL/min時，記載為「15/400+85/0」。

2) 40體積%的樣品1-1與60體積%的樣品1-3的混合物

【 0149】

(實施例 5-2~5-10、5-12~5-20 及比較例 5-1~5-5)

除了作為氟二硫雜環丁烷使用表 6 所示者之點；作為第 2 蝕刻化合物使用表 6 所示者之點；氟二硫雜環丁烷的氣體和第 2 蝕刻化合物的氣體的流量係如表 6 所示之點；以及蝕刻試驗體的溫度等各種蝕刻條件係如表 6 所示的點以外，進行與實施例 5-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。另，關於實施例 5-7、5-8、5-9，如表 6 所示，併用 2 種類的第 2 蝕刻化合物。又，關於實施例 5-20，如表 6 所示，使用樣品 1-1 與樣品 1-3 之混合物作為氟二硫雜環丁烷。

接著，與實施例 5-1 的情況同樣地，測定線狀之貫通孔 103a 之開口部的最大寬度 SW ，並且測定內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB ，並算出內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB 的比 (WA/WB)。將結果示於表 6。

【 0150】

(實施例 5-11)

除了蝕刻氣體為樣品 1-3 的 2,2,4,4-四氟-1,3-二硫雜環丁烷與氧氣與氬氣的混合氣體之點；以及該等 3 種之氣體的流量係如表 6 所示之點以外，進行與實施例 5-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 5-1 的情況同樣地，測定線狀之貫通孔 103a 之開口部的最大寬度 SW ，並且測定內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB ，並算出內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB 的

比(WA/WB)。將結果示於表6。

【0151】

(比較例5-6、5-7)

除了使用未純化羰基硫(樣品6-1)或經純化的羰基硫(樣品6-2)替代樣品1-3的氟二硫雜環丁烷的點以外，進行與實施例5-1的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例5-1的情況同樣地，測定線狀之貫通孔103a之開口部的最大寬度SW，並且測定內凹部寬度WA與底部寬度WB，並算出內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)。將結果示於表6。

【0152】

(比較例5-8)

除了蝕刻氣體為氧氣之點以外，進行與實施例5-1的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。接著，與實施例5-1的情況同樣地，測定線狀之貫通孔103a之開口部的最大寬度SW，並且測定內凹部寬度WA與底部寬度WB，並算出內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)。將結果示於表6。

【0153】

(實施例6-1)

本實施例為前述交替製程的實施例。除了使用實施例5-1中所用之蝕刻試驗體的點以外，與實施例2-1同樣地進行蝕刻。蝕刻結束後，與實施例5-1的情況同樣地，測定

線狀之貫通孔 103a 之開口部的最大寬度 **SW**，並且測定內凹部寬度 **WA** 與底部寬度 **WB**，並算出內凹部寬度 **WA** 與底部寬度 **WB** 的比 (**WA/WB**)。將結果示於表 7。

【 0154 】

【表 7】

	深掘製程之蝕刻氣體				側壁面保護製程之蝕刻氣體				蝕刻試驗體的溫度 (°C)		抗反射膜	非晶質碳		
	第2蝕刻化合物	添加氣體	流量 ¹⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	氟二硫 雜環丁烷	第2蝕刻 化合物	流量 ²⁾ (mL/min)	金屬 (質量ppb)	深掘 製程	側壁面 保護製程	最大寬度 (nm)	內凹部寬度 (nm)	底部寬度 (nm)	內凹部寬度 /底部寬度
實施例6-1	O ₂	無	100/0	未滿 2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	200	200	190	1.1
實施例6-2	O ₂	無	100/0	未滿 2	樣品 1-3	無	10/0	52	20	20	200	200	187	1.1
實施例6-3	O ₂	Ar	80/20	未滿 2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	200	200	189	1.1
實施例6-4	O ₂	無	100/0	未滿 2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	40	200	200	181	1.0
實施例6-5	O ₂	無	100/0	未滿 2	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	40	40	200	200	189	1.1
實施例6-6	O ₂	樣品 1-3	95/5	11	樣品 1-3	O ₂	20/30	40	20	20	200	200	190	1.1
比較例6-1	O ₂	無	100/0	未滿 2	樣品 1-1	O ₂	20/30	815	20	20	220	231	170	1.4

1) 為第2蝕刻化合物與添加氣體之流量，例如，當第2蝕刻化合物與添加氣體之流量分別為100mL/min、0mL/min時，記載為「100/0」。
2) 為氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量，例如，當氟二硫雜環丁烷與第2蝕刻化合物之流量分別為20mL/min、30mL/min時，記載為「20/30」。

【 0155】

(實施例 6-2~6-6 及比較例 6-1)

除了深掘製程用之蝕刻氣體及側壁面保護製程用之蝕刻氣體的種類與流量、及蝕刻試驗體的溫度係如表 7 所示的點以外，進行與實施例 6-1 的情況相同的操作，進行蝕刻試驗體的蝕刻。

接著，與實施例 5-1 的情況同樣地，測定線狀之貫通孔 103a 之開口部的最大寬度 SW，並且測定內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB，並算出內凹部寬度 WA 與底部寬度 WB 的比 (WA/WB)。將結果示於表 7。

【 0156】 從實施例 1-1~1-5、1-19 的結果可知如下。亦即，可知藉由使用氟二硫雜環丁烷與氧氣之混合氣體作為蝕刻氣體，抗反射膜層之開口部正下方的碳層被蝕刻直至露出蝕刻停止層。此時，蝕刻後之抗反射膜層之開口部的長徑 LD 與短徑 SD 的比 (LD/SD) 為 1.04~1.07，長徑 LD 為 100~106nm，短徑 SD 為 95~100nm。又，由於內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 的比 (DA/DB) 為 1.2~1.4，因此可知抗反射膜層的圖案沒有問題地被轉印至碳層。

【 0157】 從實施例 1-6~1-10 的結果可知如下。亦即，可知即使使用氮氣、氮氣與氧氣之混合氣體、四氟甲烷與氧氣之混合氣體、八氟環丁烷與氧氣之混合氣體、四氟甲烷作為第 2 蝕刻化合物，蝕刻亦可沒有問題地進行，抗反射膜層的圖案沒有問題地被轉印至碳層。

【 0158】 從實施例 1-11 的結果可知，即使在蝕刻氣體

中添加氬氣作為稀釋氣體，蝕刻亦可沒有問題地進行。

從實施例 1-12、1-13 的結果可知，即使將蝕刻試驗體的溫度設為 0°C 、 60°C 時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。又，隨著溫度變高，確認到抗反射膜層之開口部的長徑 LD 與短徑 SD 的比 (LD/SD) 及內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 的比 (DA/DB) 趨於接近 1。

【0159】從實施例 1-14、1-15 的結果可知，即使將 RF 功率設為 200W、800W 時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。又，若提升 RF 功率，確認到抗反射膜層之開口部的長徑 LD、短徑 SD 及內凹部直徑 DA、底部直徑 DB 皆趨向變長。

【0160】從實施例 1-16 的結果可知，即使將壓力設為 5Pa 時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例 1-17、實施例 1-18 的結果可知，即使改變氟二硫雜環丁烷與氧氣的流量比的情況下，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0161】在比較例 1-1~1-5 中，由於使用未純化的氟二硫雜環丁烷，因此抗反射膜層之開口部的長徑 LD 與短徑 SD 的比 (LD/SD) 成為 1.15 以上，內凹部直徑 DA 與底部直徑 DB 的比 (DA/DB) 成為 1.6 以上。從該結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【0162】從比較例 1-6、1-7 的結果可知，在使用羰基

硫將抗反射膜層的圖案轉印至碳層的情況下，無論巰基硫中是否存在金屬，相較於使用含有氟二硫雜環丁烷的氣體作為蝕刻氣體的情況，碳層的加工形狀惡化。從該結果教示了，藉由金屬含量的減低所帶來之碳層之加工形狀的改善效果，係僅由特定硫化合物才能發現。

又，在比較例 1-8 中，由於使用不含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體，因此碳層的加工形狀惡化。由此可知，使用氟二硫雜環丁烷對於碳層的加工形狀的改善是有效的。

【0163】從實施例 2-1 的結果可知，即使以交替製程進行蝕刻，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例 2-2 的結果可知，即使側壁面保護製程所使用之蝕刻氣體中不含有氧氣，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例 2-3 的結果可知，即使蝕刻氣體中含有氫氣，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0164】從實施例 2-4、2-5 的結果可知，即使於深掘製程與側壁面保護製程改變蝕刻試驗體的溫度的情況下，或將深掘製程與側壁面保護製程之蝕刻試驗體的溫度均設為 40℃ 的情況下，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從比較例 2-1 的結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【0165】從實施例3-1~3-5、3-15、3-16的結果可知，若使用含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體，即使形成在抗反射膜層之圖案的貫通孔的直徑為50nm的情況，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例3-6~3-14的結果可知，即使將蝕刻試驗體的溫度、RF功率等各種蝕刻條件作各種變更，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0166】在比較例3-1~3-5中，由於使用未純化的氟二硫雜環丁烷，因此抗反射膜層之開口部的長徑LD與短徑SD的比(LD/SD)成為1.19以上，內凹部直徑DA與底部直徑DB的比(DA/DB)成為1.6以上。從該結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【0167】從比較例3-6、3-7的結果可知，在使用羰基硫將抗反射膜層的圖案轉印至碳層的情況下，無論羰基硫中是否存在金屬，相較於使用含有氟二硫雜環丁烷的氣體作為蝕刻氣體的情況，碳層的加工形狀惡化。從該結果教示了，藉由金屬含量的減低所帶來之碳層之加工形狀的改善效果，係僅由特定硫化合物才能發現。

又，在比較例3-8中，由於使用不含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體，因此碳層的加工形狀惡化。由此可知，使用氟二硫雜環丁烷對於碳層的加工形狀的改善是有效的。

【0168】從實施例4-1~4-6的結果可知，若使用含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體，即使形成在抗反射膜層之圖

案的貫通孔的直徑為50nm的情況，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從比較例4-1的結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【0169】從實施例5-1~5-5、5-19的結果可知如下。亦即，可知藉由使用氟二硫雜環丁烷與氧氣之混合氣體作為蝕刻氣體，抗反射膜層之開口部正下方的碳層被蝕刻直至露出蝕刻停止層。此時，蝕刻後之抗反射膜層之線狀的貫通孔103a之開口部的最大寬度SW為200~207nm。又，由於內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)為1.1~1.3，因此可知抗反射膜層的圖案沒有問題地被轉印至碳層。

【0170】從實施例5-6~5-10之結果可知如下。亦即，可知即使使用氬氣、氬氣與氧氣之混合氣體、四氟甲烷與氧氣之混合氣體、八氟環丁烷與氧氣之混合氣體、四氟甲烷作為第2蝕刻化合物，蝕刻亦可沒有問題地進行，抗反射膜層的圖案沒有問題地被轉印至碳層。

【0171】從實施例5-11的結果可知，即使在蝕刻氣體中添加氬氣作為稀釋氣體，蝕刻亦可沒有問題地進行。

從實施例5-12、5-13的結果可知，即使將蝕刻試驗體的溫度設為0℃、60℃時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。又，隨著溫度變高，確認到內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)趨於接近1。

【0172】從實施例5-14、5-15的結果可知，即使將RF

功率設為200W、800W時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。又，若提升RF功率，確認到抗反射膜層之線狀的貫通孔103a之開口部的最大寬度SW、及內凹部寬度WA、底部寬度WB皆趨向變長。

【0173】從實施例5-16的結果可知，即使將壓力設為5Pa時，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例5-17、5-18的結果可知，即使改變氟二硫雜環丁烷與氧氣的流量比的情況下，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0174】在比較例5-1~5-5中，由於使用未純化的氟二硫雜環丁烷，因此抗反射膜層之線狀的貫通孔103a之開口部的最大寬度SW成為210nm以上，內凹部寬度WA與底部寬度WB的比(WA/WB)成為1.4。從該結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【0175】從比較例5-6、5-7的結果可知，在使用羰基硫將抗反射膜層的圖案轉印至碳層的情況下，無論羰基硫中是否存在金屬，相較於使用含有氟二硫雜環丁烷的氣體作為蝕刻氣體的情況，碳層的加工形狀惡化。從該結果教示了，藉由金屬含量的減低所帶來之碳層之加工形狀的改善效果，係僅由特定硫化合物才能發現。

【0176】又，在比較例5-8中，由於使用不含有氟二硫雜環丁烷的蝕刻氣體，因此碳層的加工形狀惡化。由此

可知，使用氟二硫雜環丁烷對於碳層的加工形狀的改善是有效的。

從實施例 6-1 的結果可知，即使以交替製程進行蝕刻，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0177】從實施例 6-2 的結果可知，即使側壁面保護製程所使用之蝕刻氣體中不含有氧氣，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從實施例 6-3 的結果可知，即使蝕刻氣體中含有氬氣，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

【0178】從實施例 6-4、6-5 的結果可知，即使於深掘製程與側壁面保護製程改變蝕刻試驗體的溫度的情況下，或將深掘製程與側壁面保護製程之蝕刻試驗體的溫度均設為 40℃ 的情況下，抗反射膜層的圖案也能夠沒有問題地被轉印至碳層。

從比較例 6-1 的結果可知，若將含有金屬的氟二硫雜環丁烷使用於蝕刻氣體時，會產生內凹而碳層的加工形狀惡化。

【符號說明】

【0179】

100:矽基板

102:碳層

103:抗反射膜層

103a:貫通孔

- 105:孔 洞
- 105a:側 壁 面
- 200:蝕 刻 裝 置
- 210:腔 室
- 220:上 部 電 極
- 221:下 部 電 極
- 300:氟 二 硫 雜 環 丁 烷 氣 體 供 給 部
- 310:惰 性 氣 體 供 給 部
- 320:第 2 蝕 刻 化 合 物 氣 體 供 給 部
- 400:被 蝕 刻 構 件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種蝕刻方法，其具備：

蝕刻步驟，使含有蝕刻化合物之蝕刻氣體與具有作為前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物的被蝕刻構件接觸，對前述蝕刻對象物進行電漿蝕刻，而於前述蝕刻對象物上形成孔洞；

前述蝕刻對象物具有碳材料，

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

前述蝕刻氣體含有或不含有鈉、鎂、鋁、鉀、鈣、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅及鉬中的至少1種金屬，含有前述金屬的情況下，所含有之全部種類的前述金屬的濃度總和為100質量ppb以下。

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

【請求項3】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述碳材料具有非晶質碳及碳摻雜氧化矽中的至少一者。

【請求項4】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其

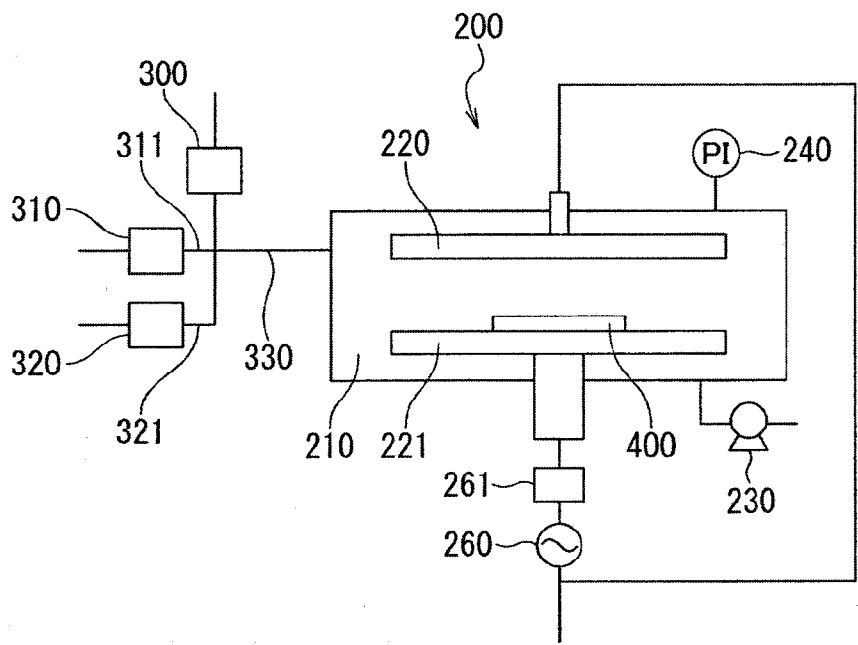
中，前述蝕刻氣體含有前述氟二硫雜環丁烷，與第2蝕刻化合物及惰性氣體中的至少一者。

【請求項5】如請求項4之蝕刻方法，其中，前述第2蝕刻化合物為氧氣、氮氣及氟碳化合物中的至少1種。

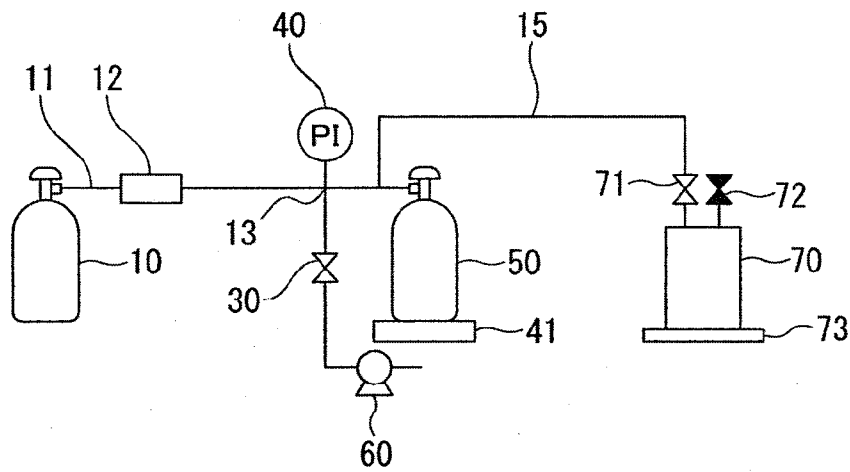
【請求項6】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述蝕刻步驟的溫度條件為0℃以上40℃以下。

【請求項7】如請求項1或請求項2之蝕刻方法，其中，前述蝕刻步驟的壓力條件為1Pa以上5Pa以下。

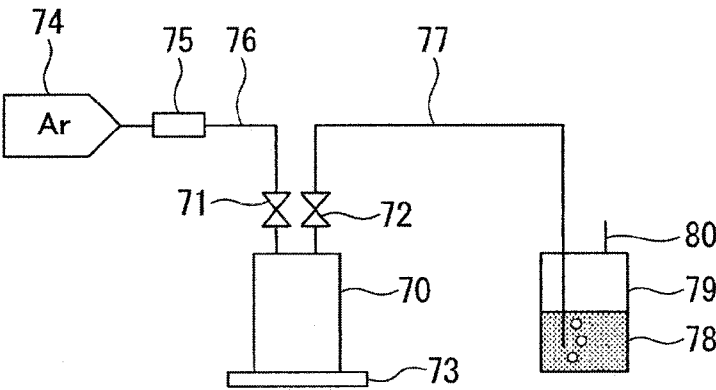
【發明圖式】



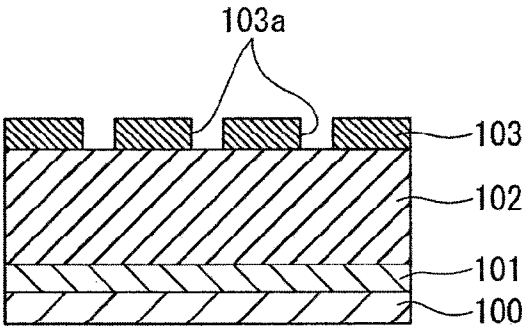
【圖 1】



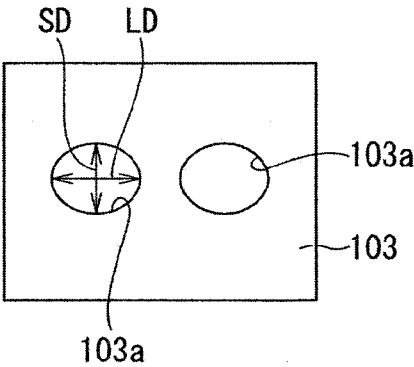
【圖 2】



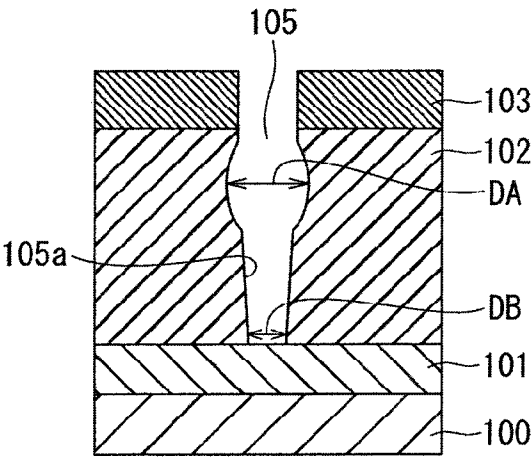
【圖 3】



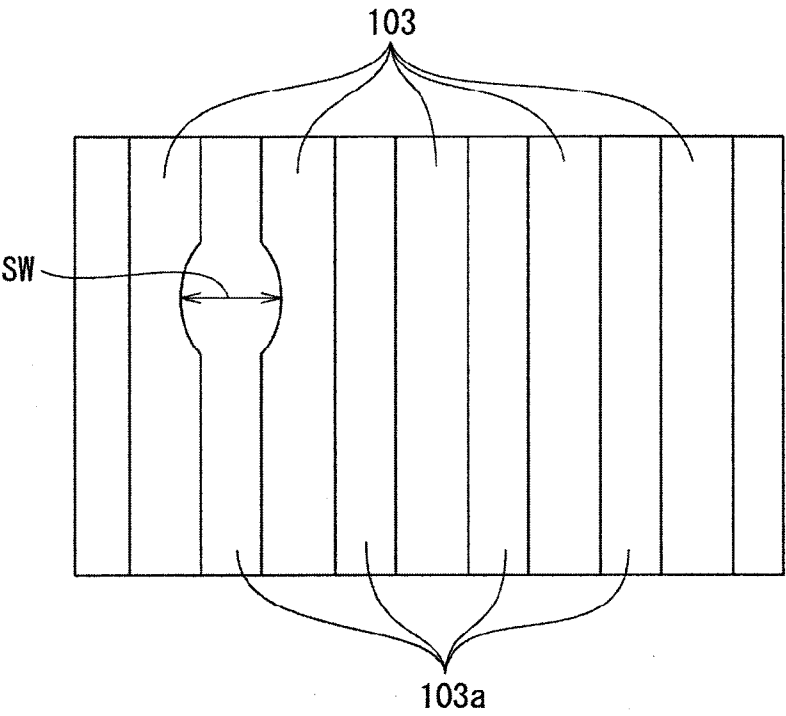
【圖 4】



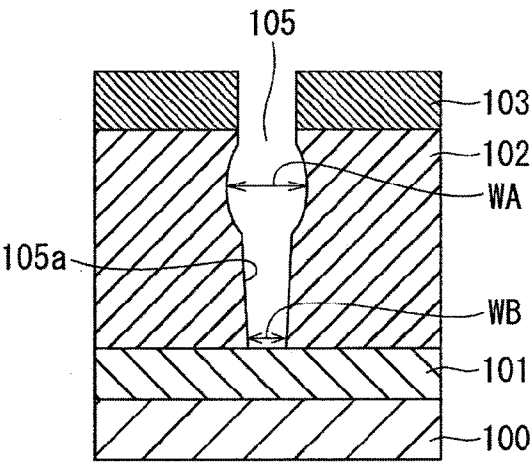
【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】