

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02808782.8

[51] Int. Cl.

C23C 16/44 (2006.01)

H01L 21/311 (2006.01)

C23F 4/00 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1276124C

[22] 申请日 2002.3.14 [21] 申请号 02808782.8

[30] 优先权

[32] 2001.4.24 [33] US [31] 09/841,376

[86] 国际申请 PCT/US2002/007509 2002.3.14

[87] 国际公布 WO2002/086192 英 2002.10.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.24

[71] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 S·克萨里 F·E·比尔

M·G·柯斯特洛 R·M·弗林

R·M·明达耶 J·G·欧文斯

D·R·维塔克

审查员 姜 鹏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

用作气相反应器清洗、蚀刻及掺杂气体的全氟酮

[57] 摘要

本发明说明了使用含有全氟酮的活性气体除去气相反应器中积累的不需要的沉积物、蚀刻气相反应器中的介电及金属材料以及在气相反应器中掺杂材料的方法，其中全氟酮中含有 4 至 7 个碳原子。全氟酮的性能与半导体行业中使用的标准全氟烃相当或更佳，但对全球变暖造成的影响极小。

1. 一种除去气相反应器上的沉积物的方法, 所述方法包括将所述沉积物与产生于含全氟酮的活性气体的等离子体接触, 所述全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述活性气体还包含氧气。
3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮选自 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, 全氟环戊酮, 全氟环己酮以及它们的混合物。
4. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮是 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。
- 10 5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。
6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮的全球变暖可能性小于 10。
7. 一种蚀刻气相反应器中的介电或金属材料的方法, 所述方法包括将所述介电或金属材料与产生于含有全氟酮的活性气体的等离子体接触, 所述全氟酮含有 5
- 15 至 7 个碳原子。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述活性气体还包含氧气。
9. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮选自 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, 全氟环戊酮, 全氟环己酮以及它们的混合物。
- 20 10. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮是 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。
11. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。
12. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述介电或金属材料包含硅基材料。
13. 如权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述全氟酮的全球变暖可能性
- 25 小于 10。
14. 一种在气相反应器中掺杂材料的方法, 所述方法包括将所述材料与产生于含有全氟酮的活性气体的等离子体接触, 所述全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。

用作气相反应器清洗、蚀刻及掺杂气体的全氟酮

5 发明领域

本发明涉及将全氟酮用作活性气体，除去气相反应器中积累的不需要的沉积物、蚀刻气相反应器中的介电或金属材料以及在气相反应器中掺杂各种材料的方法。

10 发明背景

全球变暖京都气体的排放受到了全世界的关注。在联合国有关全球变暖会议上制定的 Kyoto 协议，其目标就是降低二氧化碳、甲烷、一氧化二氮、全氟烃(PFC)、氢氟烃(HFC)以及 SF₆ 的排放使其达到 1990 年之前的水平。另外，美国大部分半导体生产商已经与环境保护局签订了理解备忘录，保证评估各种可选物质来减少 PFC 15 的排放。半导体行业常用的全氟烃及全氟代氮化合物包括 CF₄、C₂F₆、NF₃ 以及 C₃F₈。这些材料是极其稳定的化合物，很难使用气体洗涤器收集或处理。

化学气相沉积室，物理气相沉积室以及蚀刻室广泛用于与生产各种电子器件与元件相关的半导体行业中。这类室腔使用活性气体或蒸气来使各种介电及金属材料沉积、构图或除去。全氟烃及全氟代氮化合物广泛用于与气相反应室结合来蚀刻 20 材料即使材料构图以及除去反应器壁上或部件上堆积的不需要的沉积物。半导体行业需要为气相反应工艺选择其它不会导致全球变暖的化学品。本发明提供了在气相反应器中使用全氟酮作为活性气体除去不需要的沉积物、蚀刻介电及金属材料以及掺杂材料的方法。全氟酮的性能与全氟烃的相当或更佳，同时又有利于使全球变暖的可能性大大降低。另外，全氟酮的毒性比 NF₃ 小，NF₃ 是另一种广泛用于半导体 25 行业的清洗气体。

发明概述

本发明提供了一种使用含有全氟酮活性气体清洗化学气相沉积室、物理气相沉积室或蚀刻室的方法，全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。通常将全氟酮与氧气混合， 30 产生射频等离子体。清洗时间与全球变暖气体的排放二者都要取决于产生等离子体

的功率、室内压力、气体流速以及全氟酮与氧气之比。与半导体行业使用的标准清洗气体如 CF_4 , C_2F_6 , $\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$ 以及 C_3F_8 相比, 使用全氟酮清洗气体能缩短清洗时间并降低 PFC 排放。

本发明还提供了一种使用含有全氟酮的活性气体蚀刻介电及金属材料的方法, 全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。蚀刻速率与半导体行业常用的蚀刻材料如 CF_4 , C_2F_6 , $\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$ 以及 C_3F_8 的蚀刻速率相当。

本发明的另一方面是提供一种使用含有全氟酮的活性气体作为氟源, 制备含氟或掺氟材料的方法, 全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。

本发明还涉及一种在气相反应器中掺杂材料的方法, 所述方法包括将所述材料与含有全氟酮的活性气体接触, 所述全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。

本发明说明性实例的详细说明

本发明提供使用全氟酮作为气相反应器中的活性清洗气体、蚀刻剂以及掺杂剂的方法。这里使用的术语“气相反应器”包括化学气相沉积室、物理气相沉积室以及蚀刻室。这类反应器使用活性气体或蒸气使各种介电及金属材料沉积、构图或除去。具体地说, 本发明提供一种使用含有全氟酮的活性气体原位清洗气相反应器的方法, 全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。本发明还提供了一种使用含有全氟酮的活性气体作为蚀刻剂来使介电及金属材料构图或除去的方法, 全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。另外, 本发明提供一种使用含有全氟酮的活性气体作为氟源, 制备含氟或掺氟材料的方法, 全氟酮含有 4 至 7 个碳原子。

本发明的全氟酮沸点小于约 80°C 。化合物可以是含有 4 至 7 个碳原子的线型、支链或环状结构。优选全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。全氟酮化合物代表性的例子包括 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, 全氟环戊酮, 全氟环己酮, 以及它们的混合物。

可以使用已知的方法制备全氟酮。一种方法是使用美国专利 No. 5, 466, 877(Moore) 中说明的亲核引发剂分解分子式为 $\text{R}_f\text{CO}_2\text{CF}(\text{R}_f')_2$ 的全氟代羧酸酯。 R_f 与 R_f' 是氟或全氟烷基。氟代羧酸酯前体可以通过使用美国专利 No. 5, 399, 718(Costello 等) 中说明的氟气体直接氟化相应的无氟或部分氟代烃酯得到。

在 α 位以支链形式连接到羰基上的全氟代酮可以按照美国专利 No. 3, 185, 734(Fawcett 等) 中的说明制备。在无水条件并在氟离子的存在下, 在酰卤中加入六氟丙烯。通过蒸馏可以将少量的六氟丙烯二聚物和/或三聚物杂质从全氟

酮中除去。若沸点太近无法分馏，则可以在合适的有机溶剂如丙酮、醋酸或它们的混合物中使用碱金属高锰酸盐氧化除去二聚物和/或三聚物杂质。氧化反应一般在常温或高温下在密闭反应器中进行。

按照美国专利 No. 4, 136, 121 (Martini 等) 中的说明，将全氟羧酸碱金属盐与全氟羰基酰氟反应可以制备线型全氟代酮。这类酮也可以按照美国专利 No. 5, 998, 671 (Van Der Puy) 中的说明，将全氟羧酸盐与全氟代酸酐在惰性溶剂中在高温下反应制备。

生产各种电子器件或元件时要使用气相反应器沉积及蚀刻介电及金属材料。沉积及蚀刻过程中，随着时间的推移，不需要的沉积物会堆积在反应器壁及部件上。这些沉积物是污染气相反应器中制得的电子器件及元件的潜在原因。因此，必须定期除去这些不需要的沉积物。沉积物可包括氟聚合物，如果气相反应器中使用全氟化学物质或氢氟化学物质时，该聚合物含有碳、氢、氧、和氟。沉积物还可含有硅基材料以及各种金属材料如钨及铝。这里使用的术语“清洗”是指除去随时间的推移堆积在气相反应室壁以及部件上的不需要的沉积物。

本发明提供一种使用包含全氟酮的活性气体清洗气相反应器的方法，全氟酮的沸点小于 80°C ，含有 4 至 7 个碳原子。优选全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。通常，将全氟酮与氧气混合，产生射频等离子体，从而形成各种自由基如氟原子、二氟化碳以及三氟化碳。使用本发明的全氟酮可以使等离子体处于稳定状态。

与清洗气相反应器所使用的标准气体如 C_2F_6 以及 C_3F_8 相比，使用包含全氟酮的清洗气体能缩短清洗时间并降低全球变暖气体排放。清洗时间与全球变暖气体的排放二者都要取决于产生等离子体的功率、室内压力、气体流速以及全氟酮与氧气之比。

全氟酮与氧气的体积比通常约在 0.10 至 0.90 之间，优选约在 0.30 至 0.70 以氧气 (O_2) 为 1.0。全氟酮与氧气的比例会影响等离子体中形成的自由基以及在蚀刻过程中形成的副产物的类别。全氟酮一般会在等离子体中快速破坏。这一过程的一个主要的副产物就是 COF_2 ，这种气体能使用含水的洗涤器从废气中除去。较低的全氟酮与氧气之比有利于形成氟原子及副产物 COF_2 而不是 CF_4 。其它副产物包括二氧化碳、一氧化碳、氢氟酸，也有可能含有氟。气相反应器中的反应不会得到副产物 C_2F_6 或 C_3F_8 ，或者得到的量可以忽略不计。

用于产生全氟酮/氧气等离子体的功率一般约在 200 至 3500 瓦之间。气体流速一般约在 $10\text{cm}^3/\text{min}$ 至 $1000\text{cm}^3/\text{min}$ 之间，压力范围约在 0.1 托绝对值至 10 托

绝对值之间。较低的气体流速会延长清洗时间并降低全球变暖气体的排放。较高的气体流速则会缩短清洗时间并增加 PFC 排放。

清洗气体可含有单一全氟酮、全氟酮的混合物或者全氟酮与其它气体的混合物，这些气体包括其它全氟化学物质，例如 F_2 , NF_3 , $c-C_4F_8O$, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , SF_6 ,
5 CF_3SF_5 以及 $CF_2=CF-CF=CF_2$ 。

本发明还提供一种使气相反应器中的介电或金属材料与活性气体接触来蚀刻这些材料的方法，活性气体包含全氟酮，全氟酮的沸点小于约 $80^\circ C$ ，含有 4 至 7 个碳原子。优选全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。一般将全氟酮与氧气混合，得到射频
10 等离子体，从而形成各种自由基，例如氟原子、二氟化碳以及三氟化碳。等离子体条件与上述说明的类似。

全氟代酮/氧气等离子体蚀刻的材料可包括各种介电及金属材料，但一般是硅基材料，例如二氧化硅、氧化硅、碳化硅以及氮化硅。硅基材料可以使用硼、磷、
15 砷等掺杂。等离子体中的自由基与硅基材料反应形成可挥发化合物如 SiF_4 。 SiF_4 与其它副产物作为废气的成分从反应器中清除。使用全氟酮的蚀刻速率与半导体行业常用的蚀刻用全氟烃相当，这些全氟烃有 CF_4 , C_2F_6 以及 C_3F_8 。

进入以及排出气相反应器的蚀刻气体的质量可以用来计算蚀刻气体的使用率。这里用的“使用率”是指参加反应形成其它产物的蚀刻气体的百分含量。较高的使用率通常与较低的蚀刻气体排出量相关。使用率取决于蚀刻气体的结构以及用
20 来得到等离子体的射频功率(RF 功率)的大小。一般而言，RF 功率越高，使用率越高。

与目前本技术领域使用的氟代材料如 CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 以及 $c-C_4F_8O$ 相比，本发明的全氟酮蚀刻气体一般具有较高的使用率。等离子体中，大部分全氟酮被破坏。本发明的全氟酮使用率通常大于约 35%，支链及线型分子的使用率是类似的。

由于蚀刻气体的使用率较高，因此生产过程中需要的氟源气体较少。这样含有全氟烃(PFC)的气体的总排放量就降低。这种使用带有全氟酮的等离子体蚀刻产生的
25 的气态副产物不含或者含有可以忽略不计的全氟酮、 C_2F_6 或者 C_3F_8 。而且，与传统的 PFC 蚀刻气体相比， CF_4 含量较低。因此，使用由氧气与全氟酮混合产生的等离子体可以可以满足半导体行业减少 PFC 化合物排放的目标。

本发明的另一方面是提供一种使用气体作为氟源来沉积含氟或掺氟材料的
30 方法，该气体含有全氟酮，全氟酮的沸点小于约 $80^\circ C$ ，含有 4 至 7 个碳原子。优选全氟酮含有 5 至 7 个碳原子。通常，将全氟酮与氧气混合，产生射频等离子体。

等离子体条件与上述说明的类似。

可以使用这种方法通过对薄膜掺杂碳及氟来减小晶片载体上薄膜的介电常数。

本发明的全氟酮的全球变暖的可能性(GWP)(global warming potential)比半
 5 导体行业中使用的传统的全氟烃的低得多。这里是用“GWP”是根据化合物的结构的化合物变暖可能性的相对测量值。由1990年提出并在1998年(World Meteorological Organization, *Scientific Assessment of Ozone Depletion:1998*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.44, Geneva,1999)更新的 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)所定义的化合物的
 10 GWP, 计算的是在特定的积分时间范围(ITH)内, 因1千克化合物释放而变暖与因1千克 CO₂ 释放而变暖的相对值:

$$GWP_x(t') = \frac{\int_0^{ITH} F_x C_{ox} e^{-t'/\tau} dt}{\int_0^{ITH} F_{CO_2} C_{CO_2}(t) dt}$$

其中, F 是每单位质量化合物的辐射力 (radiative forcing) (由于化合物的 IR
 吸收, 通过大气的辐射通量的变化), C 是化合物的常压浓度, τ 是化合物的常压
 15 寿命, t 是时间, x 涉及的化合物(即, C_{0x} 是时间为 0 或初始的化合物 x 的浓度)。

一般可接受的 ITH 是 100 年, 这是处于短期效应(20 年)与长期效应(500 年或
 更长)之间的一个中间值。假定常压下有机化合物的浓度遵循假一级动力学(即, 指数衰减)。由于要与大气交换或从大气中除去 CO₂, 同一间隔时间内 CO₂ 的浓度要采用更复杂的模型(Bern 碳循环模型)。

20 根据在 300nm 下的光解研究, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 常压寿命约为 5 天。其它全氟酮具有类似的吸收, 因此可以预计具有类似的常压寿命。根据 Pinnock 等(*J. Geophys. Res.*, 100, 23227, 1995)的方法, 使用被测 IR 截面来计算 CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ 的辐射力值。利用这一辐射力值以及 5 天常压寿命, 带有 6 个碳原子的全氟酮的 GWP(100 年 ITH)为 1, 而 C₂F₆ 的 GWP 为 11,400。本发明的全氟
 25 酮 GWP 一般小于约 10。由于它们在低压下会快速分解, 因此全氟酮的寿命短并且可以预计它们对全球变暖不会有显著的影响。全氟酮较低的 GWP 能使其适合作气相反应器中的气体。

另外,全氟酮毒性低。例如,根据大鼠的短期吸入测试说明 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 具有较低的急性毒性。根据 4 小时暴露测试发现在空气中, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 的 LC_{50} 浓度为 100,000ppm。相反,在空气中进行类似研究发现, NF_3 的 LC_{50} 浓度为 2,000ppm。

- 5 下列实施例进一步说明了使用全氟酮蚀刻或掺杂使用气相反应器的基片以及清洗气相反应器的方法。实施例是示例性的,以帮助理解本发明,而不应理解成限制本发明。除非具体指出,所有百分比都是指重量百分比。

实施例

10 评价的有机氟化合物的制备及来源

1. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1,1,1,2,4,4,5,5,5-非氟代-2-三氟甲基-戊-3-酮

- 在装有搅拌器、加热器及热电偶的清洁干燥的 600mL Parr 反应器中加入 5.6g (0.10mol) 无水喷雾干燥氟化钾(从 Sigma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI 获得)以及 250g 无水二甘醇二甲醚(无水二甘醇二甲基醚,从 Sigma Aldrich Chemical Co. 获得)。本合成以及所有接下来的合成中所使用的无水氟化钾在使用前都经过喷雾干燥、在 125°C 存放以及进行短暂研磨。搅拌反应器中的物质,同时向密闭的反应器中加入 21.0g (0.13mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (纯度约为 95.0%,从 3M Company, St. Paul, MN 获得)。接着将反应器及反应器内的物质加热,温度达到 70°C 时,在 3.0 小时内加入 147.3g (0.98mol) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (六氟丙烯,从 Sigma Aldrich Co. 获得) 及 163.3g (0.98mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$ 的混合物。在加入六氟丙烯及 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$ 的混合物的过程中,将压力维持在低于 95psig (5700 托绝对值)。在加入六氟丙烯快结束时,压力为 30psig (2300 托绝对值),并在 45 分钟的保留时间内维持不变。使反应器物质冷却并进行单板蒸馏,由气相色谱测定,得到含有 90.6% 的 1,1,1,2,4,4,5,5,5-非氟代-2-三氟甲基-戊-3-酮与 0.37% 的 C_6F_{12} (六氟丙烯二聚物) 的产物 307.1g。对粗制氟代酮进行水洗、蒸馏并通过与硅胶接触使其干燥,从而得到纯度为 99% 并含有 0.4% 的六氟丙烯二聚物的分馏氟代酮。

- 按照上述说明得到的分馏氟代酮采用下列步骤除去六氟丙烯二聚物。在装有搅拌器、加热器及热电偶的清洁干燥的 600mL Parr 反应器中加入 61g 醋酸, 1.7g 高锰酸钾以及 301g 上述说明的分馏 1,1,1,2,4,4,5,5,5-非氟代-2-三氟甲基-戊-3-酮。将反应器密封,加热至 60°C,一边搅拌一边使压力达到 12psig (1400 托绝对值)。在 60°C 搅拌 75 分钟后,使用计量管取液体样品,将样品分相并用水洗涤

下层相。利用 glc 分析样品, 显示有不可检测量的六氟丙烯二聚物及少量六氟丙烯三聚物。60 分钟后, 取第二个样品并以类似方法处理。第二个样品的 glc 分析显示没有可检测量的二聚物或三聚物。反应在 3.5 小时后停止, 提纯的酮从醋酸中分相, 用水洗涤下层相两次。收集到 261g 酮, glc 分析显示纯度大于 99.6% 并且不含可检测的六氟丙烯二聚物或三聚物。

2. $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ -1, 1, 1, 3, 4, 4, 4-七氟-3-三氟甲基丁-2-酮

在 3 升的 HASTELLOYSTM 压力容器 (Haynes, Inc., Kokomo, IN) 中, 将由 421g 三氟醋酸酐 (从 Sigma Aldrich Co. 获得), 319.5g 无水二甘醇二甲醚, 131g 无水氟化钾以及 315g 六氟丙烯组成的混合物在自生压力下, 在 50°C 加热 16 小时。将气体产物分馏得到 1, 1, 1, 3, 4, 4, 4-七氟-3-三氟甲基丁-2-酮 319.1g, 其沸点为 25°C。气相色谱测定其纯度为 99.6%。使用核磁共振谱法证实其结构。

3. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ -全氟丙烷

全氟丙烷可以从 Flurochem USA, West Columbia, SC. 获得, 其纯度为 99+%。

4. $\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$ -c-八氟四氢呋喃

c-八氟四氢呋喃可以从 3M Company, St. Paul, MN 获得。

实施例 1-2 以及对比例 C1-C2

将本发明的两个全氟酮, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 以及 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 与两种已知的清洗气体全氟丙烷 (C_3F_8) 以及 c-八氟四氢呋喃 ($\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$) 进行比较。比较气体从 CVD 室除去硅基沉积物的能力, 已预先利用 CVD 室来使用全氟化学物质制备各种介电材料。

配备有傅立叶变换红外光谱仪的等离子实验室以化学气相沉积 (CVD) 室 (从 PLASMAtech, Inc., Erlanger, KY 获得) 能分析在等离子清洗过程中在一段时间内从室内排出的废气。对于所有实验, 功率维持在 250 瓦不变, 压力维持在 0.1 托绝对值, 每种有机氟测试气体与氧气以 0.33 的体积比混合。最初, 不加 RF 功率, 使有机氟/氧气的混合物不反应通过该室及光谱仪。接着打开 RF 功率形成等离子体。使气体混合物相互反应。测定进入室内的各清洗气体以及从室内排出的气体 (包括分解产物) 的质量。选择流速, 从而可以根据出口气流中 SiF_4 的浓度来比较各种气体的清洗速率。因此, 要获得相同的清洗速率, 全氟酮的流速可以比 C_3F_8 或者 c- $\text{C}_4\text{F}_8\text{O}$ 的流速低得多。

使用下式计算每种清洗气体的利用率:

$$\% \text{利用} = \frac{[C_x F_y O_z]_{RF-OFF} - [C_x F_y O_z]_{RF-ON}}{[C_x F_y O_z]_{RF-OFF}} \times 100$$

其中, $[C_x F_y O_z]$ 代表在 RF 功率打开前后测试的清洗气体的摩尔浓度。最好有较高的使用率, 以使等离子体中的清洗气体达到最佳性能并使 PFC 温室气体的排放降至最低。

- 5 测试每种清洗气体的 PFC 排放量。以全氟丙烷排放量为基准, 将排放量归一化。同时计算使用率。表 1 中的数据表明, 与 C_3F_8 或 $c-C_4F_8O$ 相比, 全氟酮具有较高的使用率同时还使 PFC 的排放量大大下降, 降低了 97-98%。

表 1: 相同清洗速率时清洗气体的对比

实施 例	蚀刻气体	流速 (sccm)	%使用率	相对 RFC 排放量	PFC 排放 量减少%
1	$CF_3C(O)CF(CF_3)_2$	23	40	0.03	97
2	$CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$	19	38	0.02	98
C1	$c-C_4F_8O$	45	25	0.95	5
C2	C_3F_8	80	13	1	0

10

对于 $CF_3C(O)CF(CF_3)_2$, 清洗气体的流速对 SiF_4 除去速率对 35sccm 流速归一化) 以及清洗气体使用率的影响如表 2 所示。在这五个实验中, CVD 室的压力维持在 0.1 托绝对值, RF 功率设定在 250 瓦, 将每种有机氟测试气体与氧气以 0.33 的体积比混合。

15

表 2: 清洗气体不同流速

流速 (sccm)	归一化 SiF_4 除去速率	%使用率
35	1	40
23	1	40
18	0.92	41
12	0.75	41
9	0.7	42

表 2 中的数据表明, 全氟酮清洗气体的使用率几乎与气体流速无关, 归一化

SiF₄ 除去速率在较低清洗气体流速下稍有降低。这些结果表明, 本发明的全氟酮能在很低的流速下有效地从 CVD 室中除去硅基材料。

实施例 3-4 以及对比例 C3-C4

按照实施例 1-2 以及对比实施例 C1-C2 进行了同样的测试步骤及选用物质评价，所不同的是，本实验系列中将氧化硅处理的晶片在 CVD 室中蚀刻。同样，CVD 室的压力维持在 0.1 托绝对值，RF 功率设定在 250 瓦，将每种有机氟测试气体与氧气以 0.33 的体积比混合。

为了进行蚀刻气体研究,首先制备了氧化硅晶片,该晶片具有厚度约为 10,000 埃的热增长二氧化硅层。使用的硅晶片是直径为 8 英寸(20cm)晶片,从 MEMC Electronic Materials, Inc., St. Peters, MO 获得。在 1000°C 在增湿的氧气中使每个晶片热氧化约 5 小时。使用 NANOMETRICS™ Nano Spec/AFT 180 椭圆偏振仪(从 Nanometrics, Inc., Sunnyvale, CA 获得)测定氧化层厚度。

对于每种蚀刻气体,将氧化硅涂层晶片在 CVD 室中蚀刻 2 分钟,通过使用 FTIR 检测 SiF_4 排出量来测定晶片上除去的氧化硅的量。选择流速使每种蚀刻气体能得到等量的 SiF_4 。使用全氟酮可以在低得多的流速下获得相等的蚀刻速率。以全氟丙烷排放量为基准,将 PFC 排放量归一化。全氟酮使排放量降低了 95%以上,而与之相对比,使用 $\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$ 只降低了 5%。结果如表 3 所示。

20 表 3: 同样蚀刻速率下蚀刻气体的对比

实施 例	蚀刻气体	流速 (sccm)	氧化硅相对 除去量	PFC 排放 量减少%
3	$\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	23	1	97
4	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	19	1	98
C3	$\text{c-C}_4\text{F}_8\text{O}$	45	1	5
C4	C_3F_8	80	1	0

从前面详细说明可以明显得出，在不偏离本发明的精神或范围的情况下可以对本发明的方法进行修改。因此，在不偏离本发明的精神下的所有修改及变动都在权利要求书及其等同说明的范围之内。