

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96112512

※申請日期：96年04月10日

※IPC分類：

C73F 4/00, (2006.01)

H01L 21/311, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 蝕刻的方法

(英) Etching process

21/311, (2006.01)

C73C 16/44, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 首威氟化物有限公司

(英) SOLVAY FLUOR GMBH

代表人：(中) 1. 雷諾 費雪

(英) 1. FISCHER, REINER

地 址：(中) 德國漢諾威漢斯－柏克萊－林蔭道二十號

(英) Hans-Boeckler-Allee 20, D-30173 Hannover, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 安傑 皮斯提亞克

(英) PISCHTIK, ANJA

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 湯瑪士 舒瓦茲

(英) SCHWARZE, THOMAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 麥克 匹特羅夫

(英) PITTROFF, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96112512

※申請日期：96年04月10日

※IPC分類：

C73F 4/00, (2006.01)

H01L 21/311, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 蝕刻的方法

(英) Etching process

21/311, (2006.01)

C73C 16/44, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 首威氟化物有限公司

(英) SOLVAY FLUOR GMBH

代表人：(中) 1. 雷諾 費雪

(英) 1. FISCHER, REINER

地 址：(中) 德國漢諾威漢斯－柏克萊－林蔭道二十號

(英) Hans-Boeckler-Allee 20, D-30173 Hannover, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 安傑 皮斯提亞克

(英) PISCHTIK, ANJA

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 湯瑪士 舒瓦茲

(英) SCHWARZE, THOMAS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 麥克 匹特羅夫

(英) PITTROFF, MICHAEL

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

200809008

852352

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲 ; 2006/04/10 ; 06007540.5 ☒有主張優先權
2. 歐洲 ; 2006/04/21 ; 06008238.5 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用包含 F_2 之氣體蝕刻基材的方法。

【先前技術】

廣泛使用化學氣相沉積 (CVD)、物理氣相沉積 (PVD) 及原子層沉積 (ALD) 方法以產製半導體。藉由這些方法，例如 SiO_xN_y (簡稱為 SiON) 層可以由所謂之 TEOS/臭氧 CVD 方法來製備，其中四乙氧矽烷在臭氧之存在下於電漿裝置中處理。 SiO_2 可以藉熱成長來沉積。使用 PVD 方法可能沉積 W、TiN 及 TaN。

在個別裝置操作期間，沉積不僅發生在基材上，也發生在反應室之內壁上。對於在可接受之粒子濃度下獲得具有均勻表面的安定且可重複之沉積結果，規律去除此種沉積物是需要的。維持安定的方法的高度需要導致頻繁之室的清潔。作為主要清潔氣體之 NF_3 是相當昂貴的。

美國專利申請案 2003/0056388 揭示一種供室之清潔用的清潔氣體，其包含 SF_6 及 F_2 及/或 NF_3 。美國專利 5425842 揭示一種使用 F_2 或氟化合物及氧或氧化合物以清潔室之方法。使用此種氣體混合物，可以去除聚合的氟碳污染物。以類似的方式，可以去除半導體表面上之此種污染物。當在電漿室中使用氟碳或氫氟碳作為蝕刻氣體，例如 CF_4 、 C_2F_6 及 CHF_3 (有時混合氧) 來蝕刻半導體時，

(2)

常形成污染物。

NF_3 常用來作為半導體產製時之蝕刻氣體。彼可用來蝕刻無機塗層，例如 SiON 、非晶型 Si 、 SiO_2 、 TiN 、 TaN 或 W （鎢）。

【發明內容】

本發明之問題是要確認一種蝕刻氣體組成物，其有效地作為室之清潔氣體，且供半導體產製領域中之其他目的使用，其可顯著降低環境破壞性之全球暖化排放問題。本發明之特別問題是要確認有用於蝕刻混合物型之無機材料的蝕刻氣體組成物，其特別有用於室之清潔的框架中蝕刻無機污染物。

本發明之這些及其他目的藉依申請專利範圍之方法而達成。

本發明之方法提供半導體材料之蝕刻（例如反應性離子蝕刻，簡稱為 RIE ），提供半導體、太陽能面板及平面板（薄膜電晶體、液晶顯示器，簡稱為 TFT/LCD 應用）之表面清潔及表面製備，以及提供半導體生產用（ TFT/LCD 應用）之室的清潔，且其特徵在於應用氟及一或多種選自氮及稀有氣體（ He 、 Ar 、 Xe 及 Kr ）之惰性氣體之混合物。通常，混合物之氟含量較佳在 1 至 35 體積 % 間，且更佳是在 15 至 25 體積 % 間。在一特別較佳之具體實例中，氟含量在 18 至 22 體積 % 範圍間。混合物可以在反應器中形成，或較佳地，在導入反應器前形成氟及惰性氣

(3)

體之混合物。若氣體以此種預混形式導入反應器中，則在整個反應室中提供均勻的混合物。當含氟混合物係以滴入的方式用作為 NF_3 時，氟含量可以更低。此說明於下。

依本發明之一較佳具體實例，氣體混合物由氟及惰性氣體組成，氟存在量係如以上所給定，且惰性氣體補足至 100 體積%。此種氣體混合物可以有利地用來蝕刻半導體材料，例如 SiON 、非晶型 Si 、 SiO_2 、 TiN 、 TaN 或 W ，清潔半導體之表面或清潔被例如上述之無機材料或有機材料所污染的室。如已經說明的，當使用多一或全氟碳化合物蝕刻半導體材料時，可以形成此種有機材料。使用氣體混合物之處理可以在電漿存在下進行或可以在無電漿之情況中進行。在後項情況中，溫度方便地是 400°C 以上，較佳是高於 450°C ，高達 650°C 或甚至更高。有良好結果之範圍是 400 至 800°C 之範圍，較佳是 400 至 650°C 之範圍，特別是 450 至 650°C 之範圍。

已發現：氟與一種惰性氣體之混合物，例如氟及氬之混合物或氟與氮之混合物對於以上目的極為有效率。彼可以用在於商業裝置中所進行之 CVD 、 PVD 或 ALD 方法中。部份這些裝置被調整以適於使用現今常用來操作上述處理之氣體。例如，此種裝置可以被調整以適於使用某一惰性氣體及 NF_3 之混合物的操作。反之，若此種裝置係調整成使用氟及個別之惰性氣體之混合物來操作，則不應發生問題。氟及該惰性氣體可以混合物形式傳送，或他們可以分開地傳送。在以下中，對於此具體實例而言，會應用“

(4)

滴入”一詞。該詞指明一種典型在實質相同條件下典型地使用 NF_3 ／惰性氣體來進行之方法，例如鑒於裝置之調整，通常也鑒於反應器中氣體之物理條件，例如反應器中所施加之壓力及溫度。原則上，滴入方法包括交替地使用 NF_3 ／惰性氣體與 F_2 ／惰性氣體以操作裝置的情況。較佳地，“滴入”一詞指明：原初被調整以適於且可能使用 NF_3 ／惰性氣體混合物之操作的裝置永久地使用 F_2 ／惰性氣體混合物來操作。

本發明之此方面將進一步針對一種提供氮、氟及氬於此種電漿裝置中的應用之較佳具體實例來說明。

氟及氬之混合物是例如包含 NF_3 之混合物，特別是包含 NF_3 及氬者的優越滴入替代物。同樣地，氟及氮或氟及氮之混合物是供使用包含該惰性氣體與 NF_3 之混合物來操作之裝置的優越滴入替代物。經常地，被調整以適於 NF_3 及特定惰性氣體例如氬之裝置甚至可以使用氟及其他種惰性氣體之氣體混合物來操作，若此特定惰性氣體（裝置被調整以適於彼）少量地包含在氟及其他種類之惰性氣體的氣體混合物中。例如，只要一些氬另外地被導入室中，被調整以適於氬及 NF_3 之混合物的裝置可以使用氟及氮之混合物來操作。通常，最小量之 50 體積 % 的氬足以使電漿保持可操作，卻不需裝置之任何調整。此最小量有時與特定之裝置有關，但可以簡單地藉檢查電漿之安定性來發現。當然，此種鑒於調整所需之惰性氣體可以包含在氟及其他惰性氣體之混合物中，或彼可以分開地供應至裝置中。較

(5)

佳之稀有氣體是氬。由以上說明可知在此種較佳之滴入方法中，選擇 F_2 而非 NF_3 以作為另外包含惰性氣體之氣體混合物中的構成成分。

較佳應用氟、氮及氬，藉此至少氟及氮以氣體混合物形式被供應。若氟及氮以混合物形式與氬分開地供應，則氮／氟混合物中氟含量較佳是在如以上所指明之 15 至 25 體積 % 範圍中。若氬與氟／氮混合物分開地供應，則氮／氟混合物之體積與氬之體積被調節以使氮／氟及氬之總合中氬的含量較佳是至少 50 體積 %。原則上，在反應器中形成混合物之氬、氮及氟氣體總合中氟含量也是可變的，其可以是在 1 至 25 體積 %。在反應器中氬、氮及氟氣體總合中氮含量也是可變的，其可以是在 4 至 50 體積 % 之範圍內。氬較佳補足至 100 體積 %。如上述，氟及氮較佳以混合物形式供應，而氟對氮之體積比例較佳是在 15 : 85 至 25 : 75 之範圍內。因此，氟及氮之含量是在較低範圍內。特別較佳地，氮／氟混合物及氬傳送至反應室，藉此該氣體供應總合由氟、氮及氬組成，其中氟含量在 1 至 5 體積 % 範圍內，氟對氮之體積比例是在 15 : 85 至 25 : 75 之範圍內，氬補足至 100 體積 %。氟之最佳範圍是 1 至 4 體積 %。氟對氮之較佳體積比例是 18 : 82 至 22 : 78，且氬補足至 100 體積 %。

若不使用二個不同之管線以分開地傳送，則氮／氟混合物及氬也可以在一個管線中傳送，其中他們在進入反應室前預混合，或它們可以預混成三元混合物形式以提供。

(6)

此種三元混合物可以容易地藉壓縮所需量之氟、氮及氬於壓力瓶中而製備。

在處理例如半導體、太陽能面板及平面板之電漿操作裝置中使用氟及惰性氣體之混合物作為替代 NF_3 及惰性氣體用之滴入物以清潔表面及清潔室是本發明之另一方面。

對於大部分之目的而言，氬（Ar）是較佳之惰性氣體。對錫蝕刻而言， N_2/F_2 比 Ar/F_2 更有效率。

本發明之方法可以廣泛地適用於半導體、太陽能面板及平面板（TFT/LCD）之製造領域。

本發明之一方面係關於半導體製造中所用或所得之材料的蝕刻。例如，所述之氟及惰性氣體之混合物可以用來蝕刻無機材料，例如非晶型 Si，特別是 SiON、TaN、TiN、W 及 SiO_2 。這些材料常是在半導體產製時期間經由 CVD、PVD 及 ALD 方法來產製。這些混合物也可以用來蝕刻有機材料，例如光阻劑。在此，混合物有利地與氧一同使用。

在本發明之另一方面，上列之氣體混合物用來清潔室或半導體基材、平面板（TFT/LCD）及類似者之表面。如上述，在 CVD、PVD 或 ALD 方法中，在所用之室中或甚至在此室中所處理之半導體材料上可能產生無機或有機污染物。

對於錫之蝕刻而言，較佳混合物由氟及氮組成。對於蝕刻其他無機材料，例如 SiON、TaN、TiN、 SiO_2 及非晶型 Si 而言，較佳混合物由氟及氬組成。若使用二元混合

(7)

物，則特別佳是包含 18 至 22 體積 % 氟且其餘分別是氮或氬之混合物。若使用三元混合物（其有時是有利的），則氟含量再次較佳是 1 至 5 體積 %。

圖 1 顯示：對於施加至半導體及平面板製造中所常用之某些無機材料上的氟及氮或氬之氣體混合物，鑒於氟含量所標準化之在 150°C 之相對蝕刻速率。虛線比較性地顯示設定在 100% 之 NF_3 的蝕刻速率。圖 2 顯示在 300°C 下所進行之蝕刻結果。

通常，蝕刻或室清潔期間之壓力低於室壓（1 巴），亦即在真空下進行。蝕刻較佳在 100 至 2000 Pa 範圍之壓力下進行。極常地，壓力較佳在 100 至 1000 Pa 範圍內，特佳地在 200 至 800 Pa 範圍之壓力下，且更佳在 300 至 600 Pa 範圍內之壓力下。若想要，蝕刻可以在相較於所指明者更低或更高之壓力下進行，但伴有減低之蝕刻速率。

溫度較佳在室溫（約 20°C ）至 400°C 範圍內，若蝕刻係在電漿存在下進行。特佳地，溫度在 100 至 400°C 之範圍內。

若蝕刻是在無電漿情況中進行，則較佳溫度範圍如上所給定。

依另一具體實例，氟及惰性氣體之混合物用於室之清潔。若室之內部被鎢所污染，則氟及氮之混合物是極適合的。對於其他污染物而言，氟及氬之混合物是較佳的。蝕刻之溫度及壓力之較佳範圍相當於以上所給定者。

並且，在此具體實例中，混合物可以用在無電漿情況

(8)

中所進行之方法中，或彼可以用在電漿所支持之方法中。若要除去有機物質，例如氟化之多碳材料，則添加氧是有利的。

依本發明之方法可以在製備半導體、TFT、LCD、太陽能面板及平面板所普遍使用之裝置中進行。例如，彼可以用在有或沒有電漿情況中所操作之 CVD 裝置、PVD 裝置或 ALD 裝置中。此方法適於使用遠距電漿之裝置，及適於直接在室中藉輻射一頻率能量或藉微波能量引發產生電漿之裝置。

在一較佳具體實例中，氟及惰性氣體不是分開地導入室中，而是以預混之均勻混合物形式導入。藉此，確保在整個反應器中均勻地提供預定比例之氟及惰性氣體。若使用三元混合物，則彼可以供應成預混形式或彼可以部分預混地的形式供應入反應器。較佳之具體實例提供已經預混之氟及氬或氟及氮的供應，且在後者之情況中，視需要可以分開地或甚至以連同氟及氬之三元混合物形式供應另外的氬。

本發明之方法的優點是：可以用一種對 GWP 及臭氧而言對環境友善之氣體混合物代替 NF_3 ； NF_3 具有極高的 GWP，但 Ar 、 N_2 、 F_2 及其混合物具有零 GWP。已發現：若考慮 NF_3 提供 3 個氟原子而 F_2 提供 2 個氟原子，本發明之氣體混合物對很多應用而言，與一般使用 NF_3 之蝕刻或清潔方法相比，是相當的且有時甚至是最佳的，例如當在 150°C 下使用 F_2/Ar 或 F_2/N_2 蝕刻非晶型 Si 、 SiON 或

SiO₂ 時，或當在 300℃ 下使用 F₂/N₂ 蝕刻 TaN 或 SiON 時，或當在室清潔中除去此種污染時。本方法之另一優點是：氟及惰性氣體之混合物可以用來作為包含氟而非 NF₃ 之混合物的滴入替代物。若調整裝置使適於 NF₃ 及不同的惰性氣體之混合物（此意指調節氣流控制器及閥之質流，樣品板之加熱，例如流動體積及流動速度、反應器溫度、整個反應器中流動之均勻性等參數，以達成最佳之蝕刻氣體效率），惰性氣體（調整裝置使之適應彼）之另外的供應提供可操作的條件。因此，裝置可以極可變之方式操作，而不需調整彼（此有時是極花時間的且需要很多實驗工作＝實驗設計），且甚至可能一次用 NF₃ 而另一次用氟，卻不會有任何不當遲延地操作裝置。

本發明之另一方面係關於包含或較佳由氟及一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體所組成之氣體混合物。在一較佳具體實例中，氟在二元混合物中含量範圍是 1 至 35 體積%。二元混合物中氟含量在 15 至 25 體積%範圍內是高度較佳的，更佳是在 18 至 22 體積%範圍內。較佳之稀有氣體是 Ar。特別較佳是由 15 至 25 體積%氟及 75 至 85 體積%Ar 組成之混合物，更佳是由 18 至 22 體積%氟及 78 至 82 體積%Ar 組成之混合物，最佳是 20 體積%氟及 80 體積%Ar 所組成之混合物。此種二元混合物當然可以與另外供應之氣體一同使用；例如包含體積範圍如上所給定之氟及氮的二元混合物可以與氫一同使用；最終，反應室中氟含量因此隨著所供應之氫的量而降低。

(10)

本發明之另一方面係關於包含或較佳由氟、氮及一或多種稀有氣體組成之混合物。三元混合物是較佳的。在此種三元氣體混合物中，氟含量較佳是在 1 至 25 體積 % 範圍內，特佳是在 1 至 5 體積 % 範圍內。氮含量較佳是在 4 至 50 體積 % 範圍內。稀有氣體或諸稀有氣體較佳補足至 100 體積 %。氟對氮之體積比例特佳是在 15 : 85 至 25 : 75 範圍內，更佳是在 18 : 82 至 22 : 78 範圍內。較佳稀有氣體是氬。極佳氣體混合物由氟、氮及氬組成，其中氟含量是在 1 至 5 體積 % 範圍內，氟對氮之體積比例是在 15 : 85 至 25 : 75 範圍內，且氬補足至 100 體積 %。在這些混合物中，氟之較佳範圍是 1 至 4 體積 %。氟對氮之較佳體積比例是 18 : 82 至 22 : 78，且氬補足至 100 體積 %。

這些氣體混合物之優點是：彼極適於應用於半導體工業例如反應性離子蝕刻、室之清潔或供清潔半導體、太陽能面板、平面板（TFT / LCD）及類似者之表面。

本發明之另一方面是一種適於處理，特別是蝕刻或表面清潔半導體、太陽能面板或平面板（TFT 及 LCD）之裝置，其被調整以適於包含 NF_3 之氣體，但其包含一種包含氟及一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體的氣體混合物。調整之意義已描述於上：調節氣流控制器及閥等之質流以使裝置適於使用包含 NF_3 之氣體。在一較佳具體實例中，裝置（例如經由管線）連結至一或多個容器例如包含上述之含氟之氣體混合物的壓力瓶。

本發明之另一方面是使用氟作為電漿支持之處理裝置

中所應用之氣體混合物之一成分 NF_3 之滴入替代物，該裝置係例如供室之清潔，半導體、太陽能面板及平面板（TFT 及 LCD）之表面處理或蝕刻者。較佳之用途是於被調整以適於含 NF_3 之氣體的電漿裝置中，以含氟之氣體作為替代物而操作該裝置。含氟之氣體當然可以代替分開供應至反應器且僅在裝置中形成混合物之由 NF_3 及例如氫所形成的氣體混合物，但彼可以代替以預混形式供應至之此種含 NF_3 之混合物。

此用途之優點是：不需要調整以適於不同氣體混合物，以致可以藉滴入型的使用以節省時間及金錢。

以下實例將更詳細地說明本發明，但無意將本發明限制於此。

【實施方式】

使用之裝置：

實驗是在訂製之不鏽鋼真空室（26 升體積）中進行，該室附帶有遠距 Astron Astex 電漿源，由 MKS Astron 製，在 13.56 MHz 下操作，位於樣品 32 公分之上。該室用渦輪分子幫浦及 BOC Edwards 乾燥幫浦抽真空。排出之氣體藉質譜法分析；使用差動抽送之 Leybold-Inficon Transpector 200 amu 200 單元。樣品安置於反應器中心之夾盤上。室中之溫度被控制且可在室溫（約 20°C ）至 300°C 間變化。

在進行實驗前，真空系統藉首先以低流量之 F_2/N_2

(12)

將彼沖刷，而後在高 F_2/N_2 壓力而無任何流量下沖刷數小時而鈍化。此重複二次。

使用體積比例為 20 : 80 而分別儲存在填充至最多 10 及 38 巴之 2 升壓力瓶中的 F_2/Ar 及 F_2/N_2 混合物。

經常在純氫存在下點燃之遠距電漿源。在電漿處於安定狀態之後，直接導入包含氟之氣體混合物。毫無任何問題地以滴入方式供應氟及氫之混合物。因為調整所用之裝置以適於 Ar/NF_3 混合物而獲得安定之電漿，則當使用氟及作為惰性氣體之氮之混合物時，持續另外地供應氫至此裝置。以此方式，可以滴入方式使用氟／氮混合物。氟／氮及氫之分開地傳送允許精細調整氫含量。使用氟、氮及氫之三元混合物具有混合物在傳送至反應器時已均勻的優點。

蝕刻速率之測定：

藉使用導引至樣品之 645 奈米雷射的反射技術在位上測定蝕刻速率。將薄膜厚度除以偵測到除去終點時之時間而計算蝕刻速率。

氫和氟及氮和氟之混合物的製備

氫和氟以 20 : 80 之體積比例壓縮入填充至最多 10 巴壓力的 2 升壓力瓶中，由此形成二化合物之均勻混合物。

氮及氟以 20 : 80 之體積比例壓縮入填充至最多 38 巴壓力的 2 升壓力瓶中，由此形成二化合物之均勻混合物。

樣品

樣品尺寸是 20×20 平方毫米。所檢查之材料沉積在 150 奈米之熱 SiO_2 層上以進行干擾儀測量。 SiON 及 SiO_2 樣品沉積在矽塊上，因為其光學性質使干擾儀測量得以進行。

使用以下樣品：

- a) 藉一般之 TEOS / 臭氧 CVD 方法沉積在矽塊上之 1000 奈米 SiO_xN_y (稱為 SiON)
- b) 熱成長於矽塊上之 1000 奈米 SiO_2
- c) 藉一般 PVD 方法沉積之 300 奈米 鎢
- d) 藉一般 PVD 方法沉積之 300 奈米 TiN
- e) 藉一般 PVD 方法沉積之 200 奈米 TaN

最高至 300°C ，在無電漿條件下並未觀察到蝕刻。這是在 QMS (四極質譜儀) 測量中由缺乏 SiF_4 的峰所驗證的。

實例 1：使用體積比例為 20：80 之氟及氮之混合物蝕刻 SiON

- a) 反應器溫度設定在 150°C ，電漿以氬來點燃，且在電漿點燃後立即將 F_2/N_2 混合物以 100 sccm 之流速導入反應器中。另外以 640 sccm 之流速將氬導入。測定 100 Pa、200 Pa、400 Pa 及 800 Pa 壓力之相對蝕刻速率。發現蝕刻速率在 400 Pa 下是最恰當的。

(14)

b) 以 900 sccm 氬流速及 100 sccm F_2/N_2 氣體流速，重複實例 1。再次，發現最恰當是 400 Pa，但因較低之氟濃度，相對蝕刻速率較低。

比較性實例 1：使用氬及 NF_3 之混合物蝕刻 SiON

分別以 350 sccm 及 20 sccm 之流速導入氬及 NF_3 以重複實例 1。並且在此，在 400 Pa 下觀察到最恰當之蝕刻速率。

結果：在將氟含量標準化後（因 NF_3 傳送 3 個氟原子而 F_2 則僅 2 個），實例 1a) 之相對蝕刻速率稍高於比較性實例 1 者，而實例 1b) 之蝕刻速率則稍低。

實例 2：使用氬／氟之混合物蝕刻 SiON

氬及氟（體積比例 80：20）之混合物以 100 sccm 之流速在不同壓力及溫度下導入反應器中。據發現：與溫度無關地，在 400 Pa 下達成最恰當的相對蝕刻速率。在 300 °C 下觀察到最高之蝕刻速率。

結果：在 300 °C 下，100 sccm Ar／氟之蝕刻速率有 50 至 60% 符合 20 sccm NF_3 者。質量相等於 20 sccm F_2 （包含在 Ar／氟混合物中）之 10.7 sccm NF_3 得到稍微低之蝕刻速率；因此，每質量單位 Ar／ F_2 之蝕刻速率稍好。

實例 3：SiO₂、TiN、TaN 及 W 之蝕刻

以類似於實例 1 和 2 及比較性實例 1 之方式，使用氬

／ 氟、氮／ 氟（另外供應氬以供電漿安定化）之混合物來蝕刻 SiO_2 、 TiN 、 TaN 及 W ，且與 NF_3 作比較。

a) 在 150°C 下進行蝕刻

對氟含量標準化之相對蝕刻速率收集在圖 1/2 中。可以見到：對於 W 及 SiON 而言，當與 NF_3 （設定為 100%，以虛線表示）相比時，氟及氮之混合物是相當的或甚至顯然較高的。對於 SiON 、 TiN 及 SiO_2 而言，當與 NF_3 相比時，氟及氬之混合物是相當的或甚至顯然較高的。氟及氬在相較於 NF_3 之競爭範圍內可以蝕刻 TaN ；使用氟及氬之混合物蝕刻鎢是可能的，但蝕刻速率相對地較低。

b) 在 300°C 下進行蝕刻

結果收集於圖 2/2 中。對 TaN 而言，使用氬／氟之混合物達成極高之蝕刻速率，使用氮／氟之混合物， SiON 之蝕刻是極有效的。對於蝕刻 TiN 及 SiON 而言，氬／氟對 NF_3 是具競爭性的，正如使用氮及氟之混合物（如上所述地另外供應氬以供電漿安定化）蝕刻 W 及 SiON 。使用氬／氟蝕刻 W 是可能的，但有相對地較低的蝕刻速率。

實例 4：經電漿支持的室之清潔

a) 被無機材料例如 SiO_2 、 SiON 、 TiN 、 TaN 及 W 污染之電漿室可以使用氬及氟或氮及氟（若反應器被調整以適於 NF_3/Ar 時，有利地再次供應伴有另外之氬）來清潔。

電漿以氫開始，而後蝕刻氣體混合物（其在此為清潔氣體混合物）導入反應器中。壓力較佳在 100 至 800 Pa 範圍內，而最佳是在 400 Pa。溫度較佳是在 150 至 300℃。進行處理直至達成所要之清潔程度。由污染物所形成之氣態反應產物（如 SiF_4 ）可以藉著對經清潔之反應室施加真空而除去。

當需要此種清潔時，可以規律間隔地進行此種清潔步驟。

b) 電漿是可以被有機材料例如可部分或完全氟化之聚合的碳材料所污染。若在電漿條件下使用氟碳或氫氟碳例如 CF_4 、 C_2F_6 或 CHF_3 作為蝕刻氣體以蝕刻半導體或平面板，則會產生此種污染。被此種有機材料污染之室在 250℃ 下分別如實例 4a) 中所述的，使用氫及氟或氮及氟之混合物來清潔。再次，電漿使用氫開始，而後清潔氣體導入室中。將氧導入欲被清潔之室亦是高度較佳的。由有機污染物例如二氧化碳、(氫)氟碳產物或羰基氟化物所形成之反應產物可以藉施加真空而自經清潔之室中除去。當需要此種清潔操作時，可以規律地進行此種室之清潔。

實例 5：半導體、平面板及類似者之表面清潔

通常使用氟碳或氫氟碳蝕刻氣體例如 CF_4 、 C_2F_6 或 CHF_3 來蝕刻半導體、平面板及類似者。在電漿條件下，有機材料不僅在反應室內部形成，也在經蝕刻之半導體或平面板表面上形成。此種表面污染可以分別使用氫及氟或

(17)

氮及氟之混合物來除去。至於壓力及溫度，較佳範圍是在實例 4a 中給定。如實例 4b 中者，反應產物可以藉施加真空自安置有半導體或平面板之室中除去。

實例 6：無電漿操作

在無電漿條件下可以進行半導體、平面板及類似者之蝕刻、室之清潔或表面清潔。在此，溫度較佳設定在至少 400℃ 下，但可以明顯地更高，高達 650℃，高達至 800℃ 或甚至更高。若需要，可以藉紫外光支持蝕刻或清潔操作。

實例 7：使用由氮、氟及氬之三元混合物清潔室

A) 氣體混合物之製備：氟、氮及氬壓縮於壓力瓶中，其體積比是如下表所示(數據之單位是體積%)：

實例	氟	氮	氬
7.1	1.8	7.2	91
7.2	2.25	9	88.75
7.3	2.6	10.4	87

應注意：也可以藉壓縮氟及氮(體積比例 20：80)之氣體混合物於壓力瓶中且在此之前或之後添加氬而製備實例 7.1 至 7.3 之氣體混合物。

B) 應用三元混合物以供蝕刻：

以類似於實例 1 至 6 之方式，完全均勻之實例 7.1 至

7.3 之氣體混合物可以用來蝕刻半導體或清潔室。有利地是，三元混合物在導入反應室之前已是均勻形式。

實例 8：非晶型矽之處理

非晶型矽可以在無電漿或經電漿支持之 CVD 裝置中半導體、太陽能面板或平面板產製之框架中產生。在室中產生非所欲之沉積物，其經常接近矽先質源。

8.1 經電漿支持之室的清潔

在 400 Pa 壓力及 250°C 溫度下，使用氟／氬、氟／氮混合物（體積比例 20：80）或使用包含 90 體積%氬且以氟及氮（體積比例 20：80）之混合物補充至 100 體積%之三元混合物來處理帶有非所欲之非晶型矽沉積物的電漿室。

8.2 無電漿之室的清潔

在 700°C 下使用氟及氮（體積比例 20：80）之混合物處理帶有非所欲之非晶型矽沉積物的反應室以除去矽沉積物。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示在 150°C 下與所用之 NF_3 最佳已知方法（BKM）相比， Ar/F_2 及 N_2/F_2 之氟含量標準比之蝕刻速率。

圖 2 顯示在 300°C 下，與所用之 NF_3 最佳已知方法（BKM）相比， Ar/F_2 及 N_2/F_2 之氟含量標準比之蝕刻速率。

五、中文發明摘要

發明之名稱：蝕刻的方法

可以使用氟及惰性氣體例如氮及／或氬之混合物以供半導體、太陽能面板及平面板（TFT 及 LCD）之蝕刻，以及供半導體表面及電漿室之清潔。較佳地，氟在二元混合物中之含量是 15 至 25 體積％。可以使用該氣體混合物以作為包含 NF_3 之個別混合物的替代物或滴入物，且允許極有彈性地操作電漿裝置。例如，可以操作經調整以適用 NF_3/Ar 混合物，卻無須進一步使用氟及氬與任意的氮來調整。若使用氟、氮和氬之三元混合物，則氟含量較佳是在 1 至 5 體積％範圍內。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Etching process

Mixtures of fluorine and inert gases like nitrogen and/or argon can be used for etching of semiconductors, solar panels and flat panels (TFTs and LCDs), and for cleaning of semiconductor surfaces and plasma chambers. Preferably, fluorine is comprised in an amount of 15 to 25 vol.-% in binary mixtures. The gas mixtures can be used as substitute or drop-in for respective mixtures comprising NF_3 and permit a very flexible operation of plasma apparatus. For example, apparatus tuned for NF_3/Ar mixtures can be operated without further tuning using fluorine and argon, optionally together with nitrogen. The fluorine content is preferably in the range of 1 to 5 vol.-%, if ternary mixtures of fluorine, nitrogen and argon are used.

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種蝕刻或清潔半導體材料、太陽能面板或平面板（TFT 及 LCD）之表面或清潔半導體製造用之裝置之室的方法，其特徵在於使用包含或由氟及一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體所組成之混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法是一種室清潔方法。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用二元混合物，且該二元混合物中氟含量範圍在 1 至 35 體積%，較佳是 15 至 25 體積%，特佳是 18 至 22 體積%內。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該二元混合物由氟及氮或氟及氬所組成。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用包含氟、氮及稀有氣體之三元混合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該三元混合物由氟、氮及氬所組成。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中氟含量在 1 至 5 體積%範圍內，氟及氮之體積比例在 15：85 至 25：75 範圍內，較佳是 18：82 至 22：78 範圍內，用氬補足至 100 體積%。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中壓力在 100 至 2000 Pa 範圍內，較佳在 100 至 800 Pa 範圍內，特佳在 200 至 600 Pa 範圍內。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法是經

(2)

電漿支持的，且溫度在 100 至 350℃ 範圍內，較佳在 150 至 300℃ 範圍內。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法是在沒有電漿之情況中進行的且溫度是至少 400℃，較佳在 400 至 800℃ 範圍內，較佳在 100 至 650℃ 範圍內，特佳在 450 至 650℃ 範圍內。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中無機材料被蝕刻，或被無機材料所污染之室被清潔。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該無機材料是非晶型 Si、 SiO_xN_y 、 SiO_2 、TaN、TiN 或 W。

13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該無機材料是 W，且氣體混合物包含或由氟及氮所組成。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該無機材料是非晶型 Si、 SiO_xN_y 、 SiO_2 、TaN 或 TiN，且該氣體混合物包含或由氟及氮組成。

15. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該無機材料是非晶型 Si、 SiO_xN_y 、 SiO_2 、TaN 或 TiN，且該氣體混合物包含或由氟及氬組成。

16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中自半導體、太陽能面板或平面板(TFT 及 LCD)之表面除去有機材料，或被有機材料所污染之室被清潔。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該有機材料是氟化聚合物，其係任意在作為蝕刻氣體之氫之存在下以氟化之碳化合物蝕刻半導體、太陽能面板或平面板(TFT

(3)

及 LCD)所產生。

18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中在除去該有機材料期間另外存在氧。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中較佳在實質相同之條件下，使用包含或由氟及一或多種惰性氣體所組成之混合物作為包含 NF_3 及一或多種惰性氣體之氣體混合物的滴入替代物。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中使用包含或由氟及一或多種惰性氣體組成之氣體混合物以在 CVD、PVD 或 ALD 電漿裝置中作為 NF_3 及惰性氣體之滴入替代物。

21. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中氟／惰性氣體混合物之惰性氣體相當於 NF_3 ／惰性氣體混合物之惰性氣體。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中氟／惰性氣體混合物之惰性氣體不相當於 NF_3 ／惰性氣體混合物之惰性氣體，且 NF_3 ／惰性氣體混合物之惰性氣體另外被導入電漿裝置中。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中使用氟／氬氣體混合物以作為 NF_3 ／氬氣體混合物之滴入替代物。

24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中氟／氮氣體混合物與氬一同使用以作為 NF_3 ／氬氣體混合物之滴入替代物。

25. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該替代係

(4)

在無須調整裝置以適於含氟氣體混合物的情況下進行。

26. 一種蝕刻半導體、太陽能面板或平面板(TFT 及 LCD)之電漿裝置，其被調整以適於使用 NF_3 作為蝕刻氣體成分，其特徵在於混合物包含或由氟及一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體所組成。

27. 如申請專利範圍第 26 項之電漿裝置，其包含與彼連接之容器，與一包含或由氟及一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體所組成之混合物。

28. 如申請專利範圍第 27 項之電漿裝置，其包含由氟及氫、氟及氮、或氟、氫及氮組成之混合物。

29. 如申請專利範圍第 26 項之電漿裝置，其被調整以適於 NF_3 / 氫混合物。

30. 一種使用氟作為 NF_3 之滴入替代物以供應用於電漿裝置中之氣體混合物的成分之用途。

31. 如申請專利範圍第 30 項之用途，其係供半導體、太陽能面板、平面板及類似者之蝕刻或表面清潔、或供室的清潔。

32. 如申請專利範圍第 30 項之用途，其係在被調整以適於包含 NF_3 之氣體的電漿裝置中。

33. 如申請專利範圍第 30 項之用途，其中該氣體混合物另外包含一或多種選自氮及稀有氣體之惰性氣體。

34. 如申請專利範圍第 33 項之用途，其中該氣體混合物由氟及氮、氟及氫、或氟、氮及氫所組成。

35. 一種氣體混合物，其係由氟及一或多種選自氮及

(5)

稀有氣體之惰性氣體所組成。

36. 如申請專利範圍第 35 項之氣體混合物，其係由體積比例為 1：99 至 35：65，較佳為 15：85 至 25：75 之氟及氮組成，或由體積比例為 1：99 至 35：65，較佳為 15：85 至 25：75 之氟及氬組成。

37. 如申請專利範圍第 36 項之氣體混合物，其中該體積比例是 18：82 至 22：78。

38. 如申請專利範圍第 35 項之氣體混合物，其係由氟、氮及一種稀有氣體所組成。

39. 如申請專利範圍第 38 項之氣體混合物，其係由氟、氮及氬所組成。

40. 如申請專利範圍第 38 項之氣體混合物，其中氟含量是在 1 至 5 體積%範圍內，且氟對氮之體積比例是在 15：85 至 25：75 範圍內，以稀有氣體，較佳為氬，補足至 100 體積%。

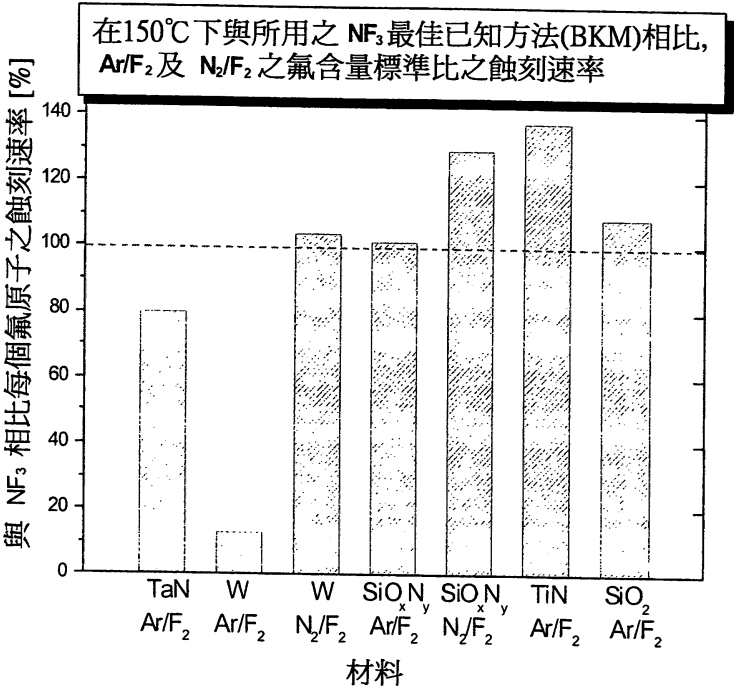


圖 1

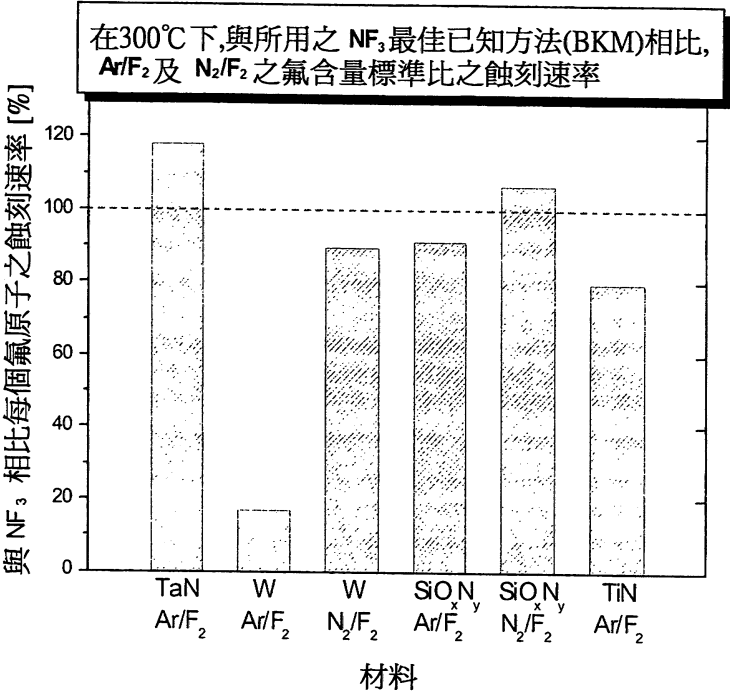


圖 2

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無