



(21)申請案號：111107648

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 03 日

(51)Int. Cl. : C23F1/12 (2006.01)

C01B21/20 (2006.01)

H01L21/3065(2006.01)

H01L21/311 (2006.01)

(30)優先權：2021/03/09 日本

2021-037642

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

日本國

(72)發明人：岩崎淳平 IWASAKI, JUMPEI (JP)；谷本陽祐 TANIMOTO, YOSUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201912619A

TW 201931468A

WO 2020/131556A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 32 頁

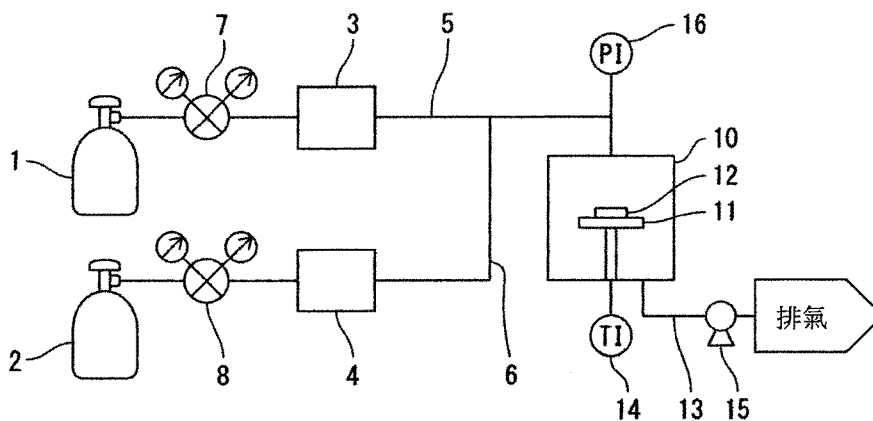
(54)名稱

蝕刻氣體及其製造方法、蝕刻方法以及半導體元件之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物之蝕刻氣體及蝕刻方法。蝕刻氣體含有亞硝醯氟(nitrosyl fluoride)，同時含有硝醯氟(nitryl fluoride)作為雜質，硝醯氟之濃度為 0.0001 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 以下。蝕刻方法具備：使該蝕刻氣體接觸具有蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與不是蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物之被蝕刻構件(12)，相較於非蝕刻對象物，選擇地蝕刻蝕刻對象物之蝕刻步驟。蝕刻對象物具有氮化矽。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 1:亞硝醯氟氣體供給部
- 2:稀釋氣體供給部
- 3:亞硝醯氟氣體流量控制裝置
- 4:稀釋氣體流量控制裝置
- 5:亞硝醯氟氣體供給用配管
- 6:稀釋氣體供給用配管
- 7:亞硝醯氟氣體壓力控制裝置

8:稀釋氣體壓力控制裝置

10:腔室

11:載台

12:被蝕刻構件

13:排氣用配管

14:溫度計

15:真空泵

16:壓力計

**【發明摘要】****【中文發明名稱】**

蝕刻氣體及其製造方法、蝕刻方法以及半導體元件之製造方法

**【中文】**

本發明提供一種相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物之蝕刻氣體及蝕刻方法。蝕刻氣體含有亞硝醯氟(nitrosyl fluoride)，同時含有硝醯氟(nitryl fluoride)作為雜質，硝醯氟之濃度為0.0001質量ppm以上100質量ppm以下。蝕刻方法具備：使該蝕刻氣體接觸具有蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與不是蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物之被蝕刻構件(12)，相較於非蝕刻對象物，選擇地蝕刻蝕刻對象物之蝕刻步驟。蝕刻對象物具有氮化矽。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:亞硝醯氟氣體供給部
- 2:稀釋氣體供給部
- 3:亞硝醯氟氣體流量控制裝置
- 4:稀釋氣體流量控制裝置
- 5:亞硝醯氟氣體供給用配管
- 6:稀釋氣體供給用配管
- 7:亞硝醯氟氣體壓力控制裝置
- 8:稀釋氣體壓力控制裝置
- 10:腔室
- 11:載台
- 12:被蝕刻構件
- 13:排氣用配管
- 14:溫度計
- 15:真空泵
- 16:壓力計

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

蝕刻氣體及其製造方法、蝕刻方法以及半導體元件之製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明關於蝕刻氣體及其製造方法以及蝕刻方法、半導體元件之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】氮化矽係使用於快閃記憶體等之半導體裝置的材料，但從氧化矽等其他的矽材料來蝕刻時，有蝕刻選擇性(相較於其他的矽材料，能選擇地蝕刻氮化矽之性能)低之問題。作為解決該問題的蝕刻方法，有乾式蝕刻，其中，使用亞硝醯氟(NOF)作為蝕刻氣體之乾式蝕刻，係從氧化矽來蝕刻氮化矽時的蝕刻選擇性高。

【0003】亦即，當蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物為氮化矽，且不是蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物為氧化矽時，只要藉由亞硝醯氟作為蝕刻氣體的乾式蝕刻來進行蝕刻，則相較於非蝕刻對象物的氧化矽，能選擇地蝕刻蝕刻對象物的氮化矽。

【0004】例如專利文獻1中揭示藉由使用亞硝醯氟作為蝕刻氣體的乾式蝕刻，製造3D-NAND型裝置用途的半導體元件之方法。於該製造方法中，藉由使用亞硝醯氟作

第 111107648 號

為蝕刻氣體的乾式蝕刻，對於氮化矽膜與氧化矽膜交替層合而成之積層物之氮化矽層，進行水平等向性蝕刻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

[專利文獻1] 美國專利第10529581號說明書

**【發明內容】**

[發明所欲解決的課題]

**【0006】**然而，於專利文獻1所揭示的乾式蝕刻中，有蝕刻選擇性不充分之情況，因此要求蝕刻選擇性的進一步提升。

本發明之課題在於提供一種相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物之蝕刻氣體及其製造方法以及蝕刻方法、半導體元件之製造方法。

[解決課題的手段]

**【0007】**為了解決前述課題，本發明之一態樣係如以下的[1]~[6]。

[1] 一種蝕刻氣體，其係含有亞硝醯氟之蝕刻氣體，且含有硝醯氟作為雜質，硝醯氟之濃度為0.0001質量ppm以上100質量ppm以下。

**【0008】**[2] 一種蝕刻氣體之製造方法，其係製造如[1]記載之蝕刻氣體之方法，具備對於含有硝醯氟的亞硝醯氟之粗亞硝醯氟，施予去除硝醯氟的脫硝醯氟處理之脫

硝醯氟步驟。

**【0009】** [3] 一種蝕刻方法，其具備：使如[1]記載之蝕刻氣體接觸具有前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與不是前述蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物之被蝕刻構件，相較於前述非蝕刻對象物，選擇地蝕刻前述蝕刻對象物之蝕刻步驟，其中前述蝕刻對象物具有氮化矽。

**【0010】** [4] 如[3]記載之蝕刻方法，其中前述蝕刻氣體係僅由亞硝醯氟所構成之氣體，或為含有亞硝醯氟與稀釋氣體之混合氣體。

[5] 如[4]記載之蝕刻方法，其中前述稀釋氣體係選自氮氣、氦、氬、氖、氫及氙的至少一種。

**【0011】** [6] 一種半導體元件之製造方法，其係使用如請[3]~[5]中任一項記載之蝕刻方法來製造半導體元件的半導體元件之製造方法，

前述被蝕刻構件為具有前述蝕刻對象物及前述非蝕刻對象物之半導體基板，

該製造方法具備藉由前述蝕刻來從前述半導體基板去除前述蝕刻對象物的至少一部分之處理步驟。

[發明的效果]

**【0012】** 根據本發明，相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物。

**【圖式簡單說明】**

**【0013】**

[圖1]係說明本發明之蝕刻方法的一實施形態之蝕刻裝置的一例之概略圖。

[圖2]係說明實施例及比較例所用的被蝕刻構件之圖。

**【實施方式】**

[實施發明的形態]

**【0014】**以下說明本發明之一實施形態。尚且，本實施形態係顯示本發明之一例者，本發明不受本實施形態所限定。又，於本實施形態可加以各種的變更或改良，本發明中亦可包含如此加以變更或改良的形態。

**【0015】**本實施形態之蝕刻氣體係含有亞硝醯氟(NOF)之蝕刻氣體，且含有硝醯氟( $\text{NO}_2\text{F}$ )作為雜質，硝醯氟之濃度為0.0001質量ppm以上100質量ppm以下。

本實施形態之蝕刻方法具備使上述本實施形態之蝕刻氣體接觸具有蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與不是蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物之被蝕刻構件，相較於非蝕刻對象物，選擇地蝕刻蝕刻對象物之蝕刻步驟。而且，於本實施形態之蝕刻方法中，蝕刻對象物具有氮化矽(SiN)。

**【0016】**若使蝕刻氣體接觸被蝕刻構件，則含有氮化矽的蝕刻對象物與蝕刻氣體中的亞硝醯氟進行反應，因此蝕刻對象物之蝕刻係進行。相對於其，阻劑、遮罩等之非

蝕刻對象物由於與亞硝酸氟幾乎不反應，故非蝕刻對象物之蝕刻係幾乎不進行。因此，根據本實施形態之蝕刻方法，相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻蝕刻對象物(亦即，得到高的蝕刻選擇性)。又，依據本實施形態之蝕刻方法，可以高的蝕刻速度蝕刻含有氮化矽的蝕刻對象物。

【0017】惟，硝酸氟係與含有氮化矽的蝕刻對象物和阻劑、遮罩等之非蝕刻對象物兩者進行反應。因此，若使用含有硝酸氟的蝕刻氣體進行被蝕刻構件之蝕刻，則蝕刻對象物與非蝕刻對象物兩者被蝕刻，有蝕刻選擇性變不充分之虞。因此，為了提高蝕刻選擇性，必須降低蝕刻氣體中的硝酸氟之濃度。

【0018】亦即，蝕刻氣體中的硝酸氟之濃度必須設為100質量ppm以下，較佳為50質量ppm以下，更佳為10質量ppm以下。若使用硝酸氟之濃度為上述範圍內的蝕刻氣體進行蝕刻，則不易蝕刻非蝕刻對象物，故蝕刻對象物相對於的非蝕刻對象物之蝕刻選擇性變高。硝酸氟之濃度的測定方法係沒有特別的限定，但例如藉由紅外分光法進行測定時，可藉由所得的紅外線吸收光譜中的波數 $1324\text{cm}^{-1}$ 的波峰強度進行定量。

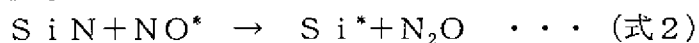
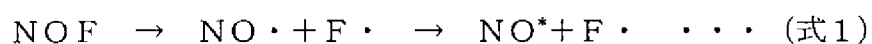
【0019】如以上，本實施形態之蝕刻氣體由於硝酸氟之濃度低，故若使用本實施形態之蝕刻氣體進行被蝕刻構件之蝕刻，則不易蝕刻非蝕刻對象物，相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻蝕刻對象物，蝕刻選擇性變高。

【0020】例如，可將蝕刻對象物的蝕刻速度相對於非

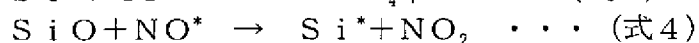
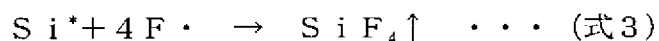
蝕刻對象物的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比設為60以上。蝕刻選擇比較佳為60以上，更佳為100以上，尤佳為200以上。

於此，在以下說明若使用含有亞硝醯氟的蝕刻氣體進行被蝕刻構件之蝕刻，則氮化矽相對於氧化矽的蝕刻選擇性變高之理由。

【0021】首先，亞硝醯氟係在施加電漿或熱時解離成NO自由基(NO·)與氟自由基(F·)後，藉由進一步施加電漿或熱，而NO自由基變化成活性化的激發狀態之NO(NO\*) (參照下述式1)。NO\*係與氮化矽的表面之SiN反應，具有懸鍵的激發狀態之Si(Si\*)的生成係進行(參照下述式2)。尚且，式2之反應為放熱反應，反應為自發地進行。



【0022】藉由式2之反應所產生的Si\*與式1之反應所產生的F·進行反應而生成SiF<sub>4</sub>，蝕刻係進展(參照下述式3)。另一方面，氧化矽之表面的SiO與NO\*之反應(參照下述式4)為吸熱反應，因此與式2之反應比較下，反應不易自發地進行。

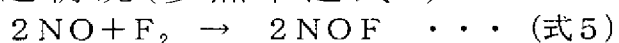


【0023】如此地，由亞硝醯氟所產生的NO\*係與氮化矽之表面的SiN自發地進行反應，與氧化矽之表面的SiO不易自發地進行反應，因此氮化矽之蝕刻選擇性被認為是高的。

於蝕刻氣體中混入硝醯氟，硝醯氟之濃度變成一定值

以上時，氮化矽相對於氧化矽的蝕刻選擇性降低。此被推斷是因為硝醯氟所造成的氧原子(O)與式3之反應中的Si\*進行反應，生成SiO。

【0024】接著，在以上說明於亞硝醯氟中容易含有硝醯氟作為雜質之理由。亞硝醯氟之合成方法有各種，但一般多採用使一氧化氮(NO)與氟氣(F<sub>2</sub>)在常溫常壓下反應之方法(參照下述式5)。此反應不易生成雜質，可以高產率合成亞硝醯氟，但取決於反應條件，有生成硝醯氟作為副產物之情況(參照下述式6)。



【0025】如此地，由於在亞硝醯氟中容易含有硝醯氟作為雜質，故於製造含有亞硝醯氟的本實施形態之蝕刻氣體時，為了降低硝醯氟之濃度，必須從亞硝醯氟去除硝醯氟。

亦即，本實施形態之蝕刻氣體之製造方法為製造上述本實施形態之蝕刻氣體之方法，具備對於含有硝醯氟的亞硝醯氟之粗亞硝醯氟，施予去除硝醯氟的脫硝醯氟處理之脫硝醯氟步驟。

【0026】從粗亞硝醯氟去除硝醯氟的脫硝醯氟處理之方法係沒有特別的限定，但例如可舉出於氣相部中容易含有雜質時，抽出粗亞硝醯氟的氣相部而去除之方法，或蒸餾粗亞硝醯氟而去除硝醯氟之方法，或使粗亞硝醯氟接觸吸附劑而去除硝醯氟之方法等。於進行蒸餾時，加入粗亞硝醯氟的蒸餾塔之塔底(容器)之溫度係沒有特別的限定，

但較佳設為  $-70^{\circ}\text{C}$  以上  $-45^{\circ}\text{C}$  以下，更佳設為  $-60^{\circ}\text{C}$  以上  $-50^{\circ}\text{C}$  以下。

**【0027】** 只要將含有亞硝醯氟的蝕刻氣體中之硝醯氟的濃度設為上述範圍內而進行蝕刻，則相較於非蝕刻對象物，能選擇地蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物。尚且，本發明中所謂的蝕刻，就是意指去除被蝕刻構件所具有的蝕刻對象物之一部分或全部，將被蝕刻構件加工成特定形狀(例如三次元形狀)者(例如將被蝕刻構件所具有之由氮化矽所構成之膜狀的蝕刻對象物加工成特定的膜厚)。

**【0028】** 本實施形態之蝕刻方法可利用於半導體元件之製造。亦即，本實施形態之半導體元件之製造方法係使用本實施形態之蝕刻方法來製造半導體元件的半導體元件之製造方法，被蝕刻構件係具有蝕刻對象物及非蝕刻對象物的半導體基板，該方法具備藉由蝕刻來從半導體基板去除蝕刻對象物的至少一部分之處理步驟。

**【0029】** 本實施形態之蝕刻方法由於可高精度地蝕刻蝕刻對象物，故例如對於3D-NAND型快閃記憶體、邏輯裝置等之半導體元件的製造，可以使用。又，於本實施形態之蝕刻方法中，可期待對於半導體元件的進一步微細化或高積體化之貢獻。

**【0030】** 以下，對於本實施形態之蝕刻氣體、蝕刻氣體之製造方法、蝕刻方法及半導體元件之製造方法，更詳細地說明。

### [蝕刻氣體]

蝕刻氣體為含有亞硝醯氟的氣體，但亦可為僅由亞硝醯氟所構成之氣體(含有微量的硝醯氟作為雜質)，也可為含有亞硝醯氟與他種氣體的混合氣體。蝕刻氣體中的亞硝醯氟之濃度較佳為0.3體積%以上，更佳為0.5體積%以上50體積%以下，尤佳為2體積%以上30體積%以下。

**【0031】** 若將蝕刻氣體中的亞硝醯氟之濃度設為上述範圍內而進行蝕刻，則相較於非蝕刻對象物，能選擇地容易蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物，蝕刻選擇性變高。例如，蝕刻對象物的蝕刻速度相對於非蝕刻對象物的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比容易成為60以上。

**【0032】** 作為與亞硝醯氟的氣體一起構成蝕刻氣體的他種氣體，可使用惰性的稀釋氣體。亦即，可使蝕刻氣體成為含有亞硝醯氟與稀釋氣體之混合氣體。

作為稀釋氣體，可使用由氮氣(N<sub>2</sub>)、氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)及氙(Xe)所選出的至少一種。

蝕刻氣體中的稀釋氣體之濃度較佳為99.7體積%以下，更佳為50體積%以上99.5體積%以下，尤佳為70體積%以上98體積%以下。

### **【0033】**

### [蝕刻方法]

本實施形態之蝕刻係藉由使用電漿的電漿蝕刻、不用電漿的無電漿蝕刻之任一者都可達成。作為電漿蝕刻，例如可舉出反應性離子蝕刻(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。

【0034】又，於電漿蝕刻中，電漿係可在設置有被蝕刻構件的腔室內產生，也可分開電漿產生室與設置被蝕刻構件的腔室(即，可使用遠程電漿)。藉由使用遠程電漿的蝕刻，有能以更高的選擇性蝕刻具有氮化矽的蝕刻對象物之情況。

#### 【0035】

[蝕刻步驟之壓力條件]

本實施形態之蝕刻方法中的蝕刻步驟之壓力條件係沒有特別的限定，但於電漿蝕刻之情況，較佳設為10Pa以下，更佳設為5Pa以下。若壓力條件為上述範圍內，則容易安定地產生電漿。另一方面，蝕刻步驟之壓力條件係於電漿蝕刻之情況，較佳為0.05Pa以上。若壓力條件為上述範圍內，則電離離子係多地發生，容易得到充分的電漿密度。

【0036】於無電漿的蝕刻之情況，從均勻地蝕刻被蝕刻構件之表面的觀點來看，蝕刻步驟之壓力條件較佳為1Pa以上100kPa以下，更佳為100Pa以上80kPa以下，尤佳為1kPa以上60kPa以下。若腔室內的蝕刻氣體之壓力為上述範圍內，則得到充分的蝕刻速度，同時蝕刻選擇比容易變高。蝕刻氣體之流量只要按照腔室的大小或將腔室內減

壓的排氣設備之能力，以腔室內的壓力保持一定之方式適宜設定即可。

### 【0037】

[蝕刻步驟之溫度條件]

本實施形態之蝕刻方法中的蝕刻步驟之溫度條件係沒有特別的限定，但於電漿蝕刻之情況，為了得到高的蝕刻選擇性，較佳設為 $200^{\circ}\text{C}$ 以下，為了更抑制非蝕刻對象物被蝕刻，更佳設為 $150^{\circ}\text{C}$ 以下，為了進行異向性蝕刻，更佳設為 $100^{\circ}\text{C}$ 以下。此處，溫度條件之溫度為被蝕刻構件之溫度，但亦可使用在蝕刻裝置之腔室內所設置之支撐被蝕刻構件的載台之溫度。

【0038】於無電漿的蝕刻之情況，蝕刻步驟之溫度條件較佳設為 $40^{\circ}\text{C}$ 以上且未達 $350^{\circ}\text{C}$ ，更佳設為 $70^{\circ}\text{C}$ 以上 $330^{\circ}\text{C}$ 以下，尤佳設為 $130^{\circ}\text{C}$ 以上 $300^{\circ}\text{C}$ 以下。若為此溫度範圍內，則被蝕刻構件所具有的蝕刻對象物(尤其氮化矽)之蝕刻係圓滑地進行，同時對蝕刻裝置的負荷小，蝕刻裝置的壽命容易變長。

### 【0039】

[蝕刻步驟之處理時間]

蝕刻的處理時間(以下亦記載為「蝕刻時間」)可按照欲將被蝕刻構件所具有的蝕刻對象物怎樣程度蝕刻而任意地設定，但若考慮半導體元件製程的生產效率，則較佳為60分鐘以內，更佳為40分鐘以內，尤佳為30分鐘以內。尚且，所謂蝕刻的處理時間，就是指在腔室之內部導入蝕刻

氣體後到為了完成蝕刻而將腔室的內部之蝕刻氣體進行排氣為止之時間。

#### 【0040】

[蝕刻步驟之偏壓功率]

關於構成進行電漿蝕刻時所產生的電漿與被蝕刻構件之間的電位差之偏壓功率，只要按照所欲的蝕刻形狀從0～10000W中選擇即可，選擇地進行蝕刻時，較佳為0～1000W左右。藉由該電位差，可進行異向性蝕刻。

#### 【0041】

[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係具有蝕刻對象物與非蝕刻對象物，但亦可為具有以蝕刻對象物所形成的部分與以非蝕刻對象物所形成的部分之構件，也可為以蝕刻對象物與非蝕刻對象物的混合物所形成之構件。又，被蝕刻構件亦可具有蝕刻對象物、非蝕刻對象物以外者。

又，被蝕刻構件之形狀係沒有特別的限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。作為被蝕刻構件之例，可舉出前述半導體基板。

#### 【0042】

[蝕刻對象物]

蝕刻對象物具有氮化矽，但亦可為僅以氮化矽所形成者，也可為具有僅以氮化矽所形成的部分與以其他材質所形成的部分者，亦可為以氮化矽與其他材質的混合物所形

成者。

所謂氮化矽，就是指以任意之比例具有矽及氮的化合物，例子可舉出 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 作為例子。氮化矽的純度係沒有特別的限定，但較佳為30質量%以上，更佳為60質量%以上，尤佳為90質量%以上。

又，蝕刻對象物之形狀係沒有特別的限定，例如可為板狀、箔狀、膜狀、粉末狀、塊狀。

#### 【0043】

[非蝕刻對象物]

非蝕刻對象物由於與亞硝酸氟不實質上反應或與亞硝酸氟的反應極慢，故即使藉由本實施形態之蝕刻方法進行蝕刻，也蝕刻幾乎不進行。非蝕刻對象物只要具有如上述的性質，則沒有特別的限定，例如可舉出氧化矽。作為氧化矽之例，可舉出二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )。

【0044】又，非蝕刻對象物係可使用作為阻劑或遮罩，其用於抑制蝕刻氣體對於蝕刻對象物之蝕刻。因此，本實施形態之蝕刻方法係可利用經圖型化的非蝕刻對象物作為阻劑或遮罩，將蝕刻對象物加工成特定的形狀(例如，將被蝕刻構件所具有的膜狀之蝕刻對象物加工成特定的膜厚)等之方法，因此對於半導體元件之製造可適合地使用。又，由於非蝕刻對象物幾乎不被蝕刻，因此可抑制半導體元件中本來不應該蝕刻的部分被蝕刻，可防止因蝕刻而喪失半導體元件的特性。

【0045】再者，圖型化後殘留的非蝕刻對象物係可藉

由半導體元件製程中一般使用的去除方法來去除。例如，可舉出硝醯氟電漿或臭氧等之氧化性氣體所致的灰化，或使用APM(氨水與過氧化氫水之混合液)、SPM(硫酸與過氧化氫水之混合液)或有機溶劑等之藥液的溶解去除。

【0046】接著，一邊參照圖1，一邊說明能實施本實施形態之蝕刻方法的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之蝕刻裝置係使用電漿進行蝕刻之電漿蝕刻裝置。首先，說明圖1之蝕刻裝置。

【0047】圖1之蝕刻裝置具備：在內部進行蝕刻的腔室10、在腔室10之內部生成電漿的電漿產生裝置(未圖示)、在腔室10之內部支撐蝕刻的被蝕刻構件12之載台11、測定被蝕刻構件12的溫度之溫度計14、用於排出腔室10的內部之氣體的排氣用配管13、用於將設於排氣用配管13的腔室10的內部減壓之真空泵15、與測定腔室10的內部之壓力的壓力計16。若將載台11連接至高頻電源，則可將對被蝕刻構件12施加高頻的功能賦予至載台11。

【0048】電漿產生裝置之電漿生成機構的種類係沒有特別的限定，可為對平行板施加高頻電壓者，也可為對線圈施加高頻電流者。若於電漿中將高頻電壓至被蝕刻構件12，則對被蝕刻構件12施加負的電壓，正離子高速且垂直地入射至被蝕刻構件12，因此可異向性蝕刻。

【0049】又，圖1之蝕刻裝置具備將蝕刻氣體供給至腔室10的內部之蝕刻氣體供給部。此蝕刻氣體供給部具有：供給亞硝醯氟的氣體之亞硝醯氟氣體供給部1、供給

稀釋氣體之稀釋氣體供給部2、連接亞硝醯氟氣體供給部1與腔室10之亞硝醯氟氣體供給用配管5、及在亞硝醯氟氣體供給用配管5之中間部連接稀釋氣體供給部2之稀釋氣體供給用配管6。

【0050】再者，於亞硝醯氟氣體供給用配管5中，設置控制亞硝醯氟氣體的壓力之亞硝醯氟氣體壓力控制裝置7與控制亞硝醯氟氣體的流量之亞硝醯氟氣體流量控制裝置3。再者，於稀釋氣體供給用配管6中，設置控制稀釋氣體的壓力之稀釋氣體壓力控制裝置8與控制稀釋氣體的流量之稀釋氣體流量控制裝置4。尚且，以與稀釋氣體供給部2、稀釋氣體流量控制裝置4、稀釋氣體供給用配管6、稀釋氣體壓力控制裝置8同樣之形態，亦可一併設置供給添加氣體之設備(未圖示)。

【0051】然後，將亞硝醯氟氣體作為蝕刻氣體供給至腔室10時，以真空泵15將腔室10的內部減壓後，藉由從亞硝醯氟氣體供給部1將亞硝醯氟氣體送出至亞硝醯氟氣體供給用配管5，而變成通過亞硝醯氟氣體供給用配管5將亞硝醯氟氣體供給至腔室10。

【0052】又，供給亞硝醯氟氣體與惰性氣體等稀釋氣體之混合氣體作為蝕刻氣體時，以真空泵15將腔室10的內部減壓後，藉由從亞硝醯氟氣體供給部1將亞硝醯氟氣體送出至亞硝醯氟氣體供給用配管5，同時從稀釋氣體供給部2通過稀釋氣體供給用配管6將稀釋氣體送出至亞硝醯氟氣體供給用配管5。藉此，變成於亞硝醯氟氣體供給用配

管5的中間部，混合亞硝醯氟氣體與稀釋氣體而成為混合氣體，此混合氣體係通過亞硝醯氟氣體供給用配管5而供給至腔室10。惟，亦可將亞硝醯氟氣體與稀釋氣體各自分別地供給至腔室10，在腔室10內成為混合氣體。

【0053】再者，亞硝醯氟氣體供給部1及稀釋氣體供給部2之構成係沒有特別的限定，例如可為鋼瓶或圓筒等。又，作為亞硝醯氟氣體流量控制裝置3及稀釋氣體流量控制裝置4，例如可利用質流控制器或流量計等。

【0054】將蝕刻氣體供給到腔室10時，較佳將蝕刻氣體的供給壓力(亦即，圖1中的亞硝醯氟氣體壓力控制裝置7之值)邊保持在特定值邊供給。亦即，於電漿蝕刻之情況，蝕刻氣體的供給壓力較佳為1Pa以上0.2MPa以下，更佳為10Pa以上0.1MPa以下，尤佳為50Pa以上50kPa以下。

【0055】又，於無電漿的蝕刻之情況，蝕刻氣體的供給壓力較佳設為1kPa以上1.0MPa以下，更佳設為5kPa以上0.7MPa以下，尤佳設為10kPa以上0.5MPa以下。

若蝕刻氣體的供給壓力為上述範圍內，則蝕刻氣體向腔室10的供給係圓滑地進行，同時對於圖1之蝕刻裝置所具有的零件(例如，前述各種裝置或前述配管)之負荷小。

又，供給至腔室10內的蝕刻氣體之壓力，從均勻地蝕刻被蝕刻構件12的表面之觀點來看，於電漿蝕刻之情況，較佳為1Pa以上80kPa以下，更佳為10Pa以上50kPa以下，尤佳為100Pa以上20kPa以下。

【0056】另外，於無電漿的蝕刻之情況，供給至腔室

10內的蝕刻氣體之壓力較佳為1Pa以上100kPa以下，更佳為100Pa以上80kPa以下，尤佳為1kPa以上60kPa以下。

若腔室10內的蝕刻氣體之壓力為上述範圍內，則得到充分的蝕刻速度，同時蝕刻選擇比容易變高。

供給蝕刻氣體之前的腔室10內之壓力，只要是蝕刻氣體的供給壓力以下，或比蝕刻氣體的供給壓力更低壓，則沒有特別的限定，但例如較佳為 $10^{-5}$ Pa以上且未達10kPa，更佳為1Pa以上2kPa以下。

**【0057】** 蝕刻氣體的供給壓力與供給蝕刻氣體之前的腔室10內的壓力之差壓較佳為0.5MPa以下，更佳為0.3MPa以下，尤佳為0.1MPa以下。若差壓為上述範圍內，則蝕刻氣體向腔室10之供給係容易圓滑地進行。

將蝕刻氣體供給到腔室10時，較佳為邊將蝕刻氣體的溫度保持在特定值邊供給。亦即，蝕刻氣體的供給溫度較佳為0°C以上150°C以下。

**【0058】** 本實施形態之蝕刻方法係可使用如圖1之蝕刻裝置之在半導體元件製程中所使用之一般的電漿蝕刻裝置進行，可使用的蝕刻裝置之構成係沒有特別的限定。

例如，亞硝醯氟氣體供給用配管5與被蝕刻構件12之位置關係，只要能使蝕刻氣體接觸被蝕刻構件12，則沒有特別的限定。又，關於腔室10的溫度調節機構之構成，亦只要能將被蝕刻構件12之溫度調節至任意的溫度即可，因此可為在載台11上直接具備被蝕刻構件12之溫度調節機構之構成，亦可以外接的溫度調節器從腔室10的外側對於腔

室 10 進行加溫或冷卻。

【0059】又，圖 1 的蝕刻裝置之材質，只要對於所使用的亞硝醯氟具有耐腐蝕性，且可減壓至特定的壓力，則沒有特別的限定。例如，在接觸蝕刻氣體的部分，可使用不銹鋼等之金屬，或氧化鋁 ( $Al_2O_3$ ) 等之陶瓷，或氟樹脂等。

作為氟樹脂，例如可舉出聚四氟乙烯 (PTFE)、聚氯三氟乙烯 (PCTFE)、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯共聚物 (PFA)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、Teflon(註冊商標)、Viton(註冊商標)、Kalrez(註冊商標)等。

[實施例]

【0060】以下顯示實施例及比較例，更具體地說明本發明。首先，調製以各種濃度含有硝醯氟作為雜質的亞硝醯氟。以下說明亞硝醯氟之調製例。

【0061】

(調製例 1)

準備在容量 500mL 的不銹鋼 (SUS304L) 製容器中於溫度 20℃、壓力 2.07MPa 之條件下所填充的亞硝醯氟 0.43 莫耳，將抽出該亞硝醯氟的氣相部後之物當作調製例 1 之亞硝醯氟。測定此調製例 1 之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為 4217 質量 ppm。

再者，硝醯氟之濃度係使用 Thermo Fisher Scientific 股份有限公司製的紅外分光光度計 Nicolet iS10 及光程長度

10cm的單元(cell)進行測定。亦即，使用質流控制器，以流量200sccm使調製例1之亞硝醯氟流入單元而進行紅外分光分析，藉由所得之紅外線吸收光譜中的波數 $1310\text{cm}^{-1}$ 之吸收波峰的強度，定量硝醯氟之濃度。

### 【0062】

(調製例2)

對於與調製例1同樣地準備之亞硝醯氟，施予去除在氣相部中以高濃度存在的硝醯氟之脫硝醯氟處理，減低液相部的亞硝醯氟中之硝醯氟之濃度，得到調製例2之亞硝醯氟。亦即，將不銹鋼製容器冷卻至 $-55^{\circ}\text{C}$ ，通過流量被設定在1000sccm的氮氣基準之流量控制裝置，從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部60秒及去除，而進行脫硝醯氟處理。去除氣相部後，回到常溫，然後將抽出不銹鋼製容器內殘存的亞硝醯氟的氣相部後之物當作調製例2之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調製例2之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為2083質量ppm。

### 【0063】

(調製例3)

除了將從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間設為90秒之點以外，進行與調製例2完全同樣的處理，得到調製例3之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調製例3之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為901質量ppm。

### 【0064】

## (調製例4)

除了將從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間設為105秒之點以外，進行與調製例2完全同樣的處理，得到調製例4之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調製例4之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為459質量ppm。

**【0065】**

## (調製例5)

除了將從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間設為120秒之點以外，進行與調製例2完全同樣的處理，得到調製例5之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調製例5之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為58質量ppm。

**【0066】**

## (調製例6)

除了將從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間設為135秒之點以外，進行與調製例2完全同樣的處理，得到調製例6之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調製例6之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為5質量ppm。

**【0067】**

## (調製例7)

除了將從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間設為150秒之點以外，進行與調製例2完全同樣的處理，得到調製例7之亞硝醯氟。與調製例1之情況同樣地，測定調

製例 7 之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為 0.08 質量 ppm。

藉由進一步加長從不銹鋼製容器抽出亞硝醯氟的氣相部之時間(脫硝醯氟處理的時間)，預料可得到硝醯氟之濃度更低的亞硝醯氟，但是由於硝醯氟之濃度成為分析機器的檢測極限的 0.001 質量 ppm 以下，故不能再調製。

### 【 0068 】

(調製例 8)

準備填充有調製例 7 之亞硝醯氟的容量 500mL 的不銹鋼 (SUS304L) 製容器。又，於另一容量 500mL 的不銹鋼 (SUS304L) 製容器中填充三氟胺-N-氧化物 ( $F_3NO$ )，連接此等兩個不銹鋼製容器。將填充有調製例 7 之亞硝醯氟的不銹鋼製容器冷卻至  $-100^{\circ}C$ ，將流量經設定在 1000sccm 的氮氣基準之流量控制裝置連接至兩個不銹鋼製容器的連結部分。然後，從填充有三氟胺-N-氧化物的不銹鋼製容器向填充有調製例 7 之亞硝醯氟的不銹鋼製容器，供給三氟胺-N-氧化物 60 秒。

【 0069 】解除兩個不銹鋼製容器之連結並回到常溫後，從在調製例 7 之亞硝醯氟中流入有三氟胺-N-氧化物的不銹鋼製容器抽出內容物的氣相部，將此經抽出者當作調製例 8 之亞硝醯氟。測定調製例 8 之亞硝醯氟中的三氟胺-N-氧化物之濃度，結果為 2381 質量 ppm。又，測定此調製例 8 之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為 24 質量 ppm。

再者，三氟胺-N-氧化物之濃度係使用 Thermo Fisher

Scientific股份有限公司製的紅外分光光度計 Nicolet iS10 進行測定。亦即，藉由所得之紅外線吸收光譜中的  $1690\text{cm}^{-1}$  之波峰的強度，定量三氟胺-N-氧化物之濃度。

#### 【0070】

(調製例9)

除了將供給三氟胺-N-氧化物之時間設為120秒之點以外，進行與調製例8完全同樣的處理，得到調製例9之亞硝醯氟。與調製例8之情況同樣地，測定調製例9之亞硝醯氟中的三氟胺-N-氧化物之濃度，結果為4872質量ppm。又，測定此調製例9之亞硝醯氟中的硝醯氟之濃度，結果為48質量ppm。

#### 【0071】

(實施例1)

使用具有與圖1之蝕刻裝置略同樣的構成之蝕刻裝置，進行被蝕刻構件之蝕刻。對於實施例1中使用的被蝕刻構件，邊參照圖2邊說明。

準備於一邊2吋的正方形狀之矽基板21上形成有膜厚  $1\mu\text{m}$  的氮化矽膜22者 (Seiren KST股份有限公司製)，在該氮化矽膜22上，使用油脂 (DAIKIN工業股份有限公司製的 Demnum Grease L-200) 來接著尺寸1吋×2吋的長方形狀之二氧化矽基板23，將如此所製作的積層物當作被蝕刻構件。二氧化矽基板23係如圖2所示，以覆蓋氮化矽膜22的略一半之部分的方式進行接著。再者，氮化矽膜22為蝕刻對象物，使用非蝕刻對象物的二氧化矽基板23作為阻劑。

【0072】又，於上述被蝕刻構件中，將蝕刻對象物的氮化矽膜22置換成非蝕刻對象物的二氧化矽之膜，製作對比用積層物。

將上述被蝕刻構件與對比用積層物在蝕刻裝置的腔室之內部的載台上並排地載置，將載台的溫度升溫到150℃。

【0073】接著，混合流量100mL/min之調製例7的亞硝醯氟之氣體與流量900mL/min的氬而成為混合氣體，將此混合氣體當作蝕刻氣體。然後，將此蝕刻氣體以流量500mL/min供給至腔室的內部，使其流通30分鐘而進行蝕刻。蝕刻氣體的流通時之腔室的內部壓力係設為10kPa，亞硝醯氟氣體之分壓係設為1kPa。

藉此，將上述被蝕刻構件的氮化矽膜22之中未被二氧化矽基板23所覆蓋的露出部分進行蝕刻。若蝕刻氣體的流通結束則結束載台的加熱，以氬置換腔室的內部。再者，測定此處所使用的氬之亞硝醯氟的濃度時，未檢測出。

【0074】若蝕刻結束則開放腔室，取出被蝕刻構件，從所取出的被蝕刻構件卸除二氧化矽基板23，以乙醇洗淨接著面而去除油脂。然後，使用股份有限公司KEYENCE製的原子力顯微鏡VN-8010，測量被二氧化矽基板23所覆蓋的未蝕刻之氮化矽膜22的覆蓋面22a與未被二氧化矽基板23所覆蓋的經蝕刻之氮化矽膜22的蝕刻面22b之階差的大小。藉由將所測定之階差的大小(nm)除以蝕刻時間(min)，算出氮化矽的蝕刻速度(nm/min)。表1中顯示結

果。

【0075】又，對於對比用積層物，亦進行與被蝕刻構件同樣之操作，藉由將階差的大小(nm)除以蝕刻時間(min)，算出二氧化矽的蝕刻速度(nm/min)。再者，算出二氧化矽的蝕刻速度相對於氮化矽的蝕刻速度之比(蝕刻選擇比)。表1中顯示結果。

【0076】再者，原子力顯微鏡測量的階差的大小之測定條件係如以下。

測定壓力：大氣壓(101.3kPa)

測定溫度：28℃

測定環境：大氣中

掃描範圍：寬度80.0μm、高度20.0μm、角度0°

【0077】

(實施例2~7及比較例1、2)

除了代替調製例7之亞硝醯氟，使用調製例1~6、8、9之亞硝醯氟之點以外，與實施例1同樣地進行被蝕刻構件之蝕刻，分別算出氮化矽的蝕刻速度、二氧化矽的蝕刻速度及蝕刻選擇比。表1中顯示結果。

【0078】

(實施例8~12)

除了將所使用的亞硝醯氟設為如表1記載之點與將蝕刻之條件(載台之溫度、腔室內之壓力)設為如表1記載之點以外，與實施例1同樣地進行被蝕刻構件之蝕刻，分別算出氮化矽的蝕刻速度、二氧化矽的蝕刻速度及蝕刻選擇

比。表1中顯示結果。

【0079】

實施例	蝕刻氣體				載台之溫度 (°C)	腔室內之 壓力(Pa)	蝕刻速度(nm/min)		蝕刻 選擇比				
	調製例	脫NO <sub>2</sub> F處理 <sup>1)</sup>	NO <sub>2</sub> F之濃度 <sup>2)</sup>	F <sub>3</sub> NO之濃度 <sup>2)</sup>			氮化矽	氧化矽					
										7	6	5	4
實施例1	7	150	0.008	3.1	150	10000	6.06	0.08	75.8				
實施例2	6	135	0.5	3.1	150	10000	6.05	0.08	74.7				
實施例3	5	120	5.8	3.1	150	10000	6.03	0.08	73.6				
實施例4	4	105	45.9	3.1	150	10000	5.97	0.09	66.4				
實施例5	3	90	90.1	3.2	150	10000	5.83	0.10	60.1				
比較例1	2	60	208.3	3.2	150	10000	5.65	0.11	52.3				
比較例2	1	0	421.7	3.4	150	10000	5.63	0.11	50.3				
實施例6	8	150	2.4	238.1	150	10000	6.01	0.08	74.2				
實施例7	9	150	4.8	487.2	150	10000	5.98	0.08	72.9				
實施例8	7	150	0.008	3.1	300	50000	66.4	0.27	242.3				
實施例9	6	135	0.5	3.1	300	50000	65.9	0.27	240.5				
實施例10	5	120	5.8	3.1	300	50000	65.6	0.28	233.5				
實施例11	4	105	45.9	3.1	300	50000	65.2	0.32	205.7				
實施例12	3	90	90.1	3.2	300	50000	62.0	0.35	175.1				

1)數值的單位為秒。

2)數值的單位為質量ppm。

【0080】由表1所示的結果可知，相較於超過100質量

ppm之比較例 1、2，蝕刻氣體中的硝醯氟之濃度為 100 質量 ppm 以下之實施例 1~7 係氮化矽的蝕刻速度相對於氧化矽的蝕刻速度之比的蝕刻選擇比較高。

又，可知即使於亞硝醯氟中含有三氟胺-N-氧化物，也不像硝醯氟那麼影響蝕刻選擇比。

再者，可知隨著載台之溫度、腔室內之壓力的增大，氮化矽的蝕刻速度及蝕刻選擇比提升。

### 【符號說明】

#### 【0081】

- 1:亞硝醯氟氣體供給部
- 2:稀釋氣體供給部
- 3:亞硝醯氟氣體流量控制裝置
- 4:稀釋氣體流量控制裝置
- 5:亞硝醯氟氣體供給用配管
- 6:稀釋氣體供給用配管
- 7:亞硝醯氟氣體壓力控制裝置
- 8:稀釋氣體壓力控制裝置
- 10:腔室
- 11:載台
- 12:被蝕刻構件
- 13:排氣用配管
- 14:溫度計
- 15:真空泵

16:壓力計

21:矽基板

22:氮化矽膜

23:二氧化矽基板

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種蝕刻氣體，其係含有亞硝酸氟之蝕刻氣體，且含有硝酸氟作為雜質，硝酸氟之濃度為0.0001質量ppm以上100質量ppm以下。

【請求項2】一種蝕刻氣體之製造方法，其係製造如請求項1之蝕刻氣體之方法，具備對於含有硝酸氟的亞硝酸氟之粗亞硝酸氟，施予去除硝酸氟的脫硝酸氟處理之脫硝酸氟步驟。

【請求項3】一種蝕刻方法，其具備：使如請求項1之蝕刻氣體接觸具有前述蝕刻氣體之蝕刻對象的蝕刻對象物與不是前述蝕刻氣體之蝕刻對象的非蝕刻對象物之被蝕刻構件，相較於前述非蝕刻對象物，選擇地蝕刻前述蝕刻對象物之蝕刻步驟，其中前述蝕刻對象物具有氮化矽。

【請求項4】如請求項3之蝕刻方法，其中前述蝕刻氣體係僅由亞硝酸氟及硝酸氟所構成之氣體，或為含有亞硝酸氟、硝酸氟與稀釋氣體之混合氣體。

【請求項5】如請求項4之蝕刻方法，其中前述稀釋氣體係選自氮氣、氦、氬、氖、氫及氙的至少一種。

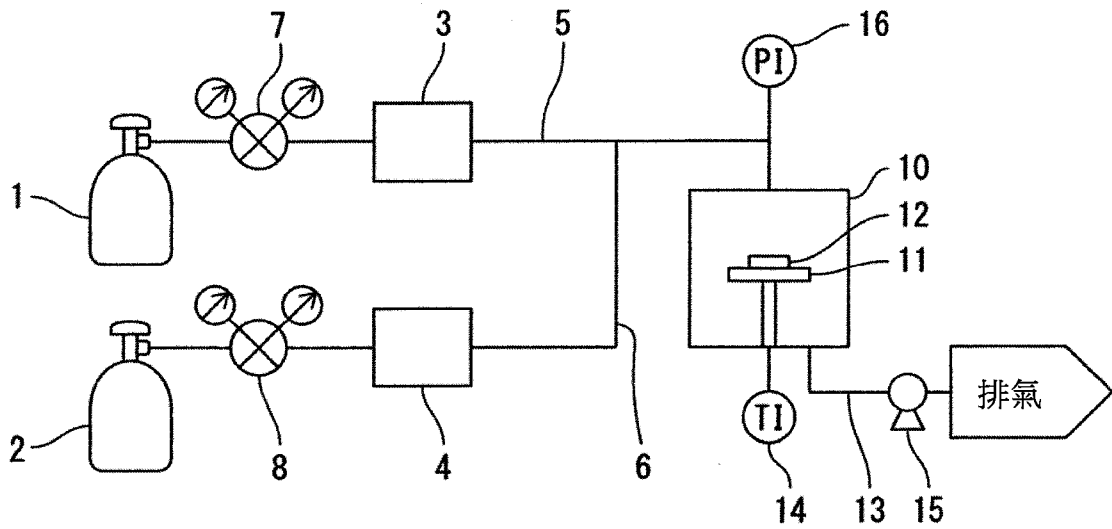
【請求項6】一種半導體元件之製造方法，其係使用如請求項3~5中任一項之蝕刻方法來製造半導體元件的半導體元件之製造方法，

前述被蝕刻構件為具有前述蝕刻對象物及前述非蝕刻對象物之半導體基板，

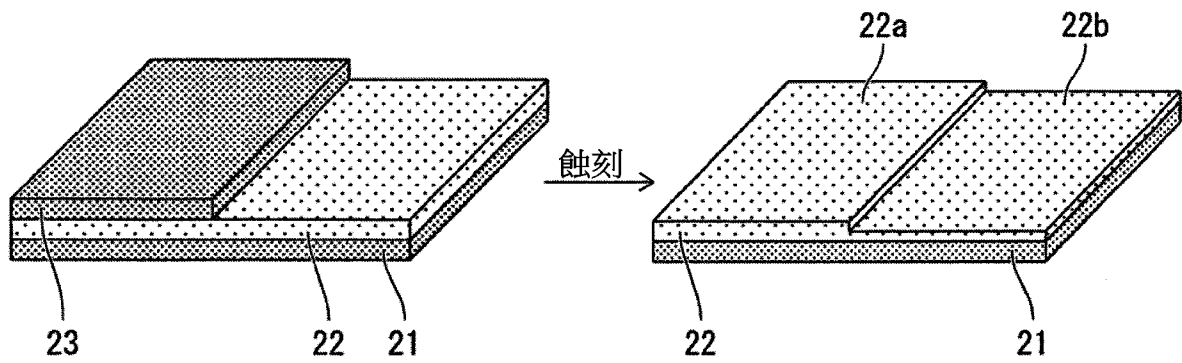
該製造方法具備藉由前述蝕刻來從前述半導體基板去

除前述蝕刻對象物的至少一部分之處理步驟。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】