



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 07 544 T2 2006.08.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 383 939 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 07 544.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/07509

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 717 614.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/086192

(86) PCT-Anmeldetag: 14.03.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 31.10.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 28.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.11.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.08.2006

(51) Int Cl.⁸: 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)

(30) Unionspriorität:

841376 24.04.2001 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

KESARI, Susrut, Saint Paul, US; BEHR, Frederick E., Saint Paul, US; COSTELLO, Michael G., Saint Paul, US; FLYNN, Richard M., Saint Paul, US; MINDAY, Richard M., Saint Paul, US; OWENS, John G., Saint Paul, US; VITCAK, Daniel R., Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON PERFLUORKETONEN ALS REINIGUNGS-, ÄTZ- UND DOTIERUNGSGASE FÜR GASPHASENREAKTOREN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Benutzung von Perfluorketon als reaktivem Gas zum Entfernen von unerwünschten Abscheidungen, die sich in einem Gasphasenreaktor bilden, zum Ätzen dielektrischer oder metallischer Materialien in einem Gasphasenreaktor, und zum Dotieren verschiedener Materialien in einem Gasphasenreaktor.

[0002] Die Emission von Gasen, die zur globalen Erwärmung beitragen, hat weltweite Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das Ziel des Protokolls von Kyoto, das auf der Konferenz der Vereinten Nationen zur globalen Erwärmung festgelegt wurde, war eine Senkung der Emissionen von Kohlenstoffdioxid, Methan, Stickoxid, Perfluorkohlenstoff (PFC), Fluorkohlenwasserstoff (FKW) und SF₆ auf den Stand vor 1990. Außerdem haben die meisten Hersteller von Halbleitern in den Vereinigten Staaten mit der amerikanischen Umweltschutzbehörde eine gemeinsame Absichtserklärung unterzeichnet, in der sie sich verpflichten, die Möglichkeiten zur Reduzierung von PFC-Emissionen auszuwerten. Perfluorkohlenstoffe und perfluorierte Stickstoffverbindungen, die üblicherweise in der Halbleiterindustrie verwendet werden, enthalten CF₄, C₂F₆, NF₃ und C₃F₈. Diese Materialien sind äußerst stabile Verbindungen und nur schwer mit Gaswäsichern abzuscheiden oder zu behandeln.

[0003] Chemische Dampfabscheidungskammern, physikalische Dampfabscheidungskammern und Ätzkammern werden in der Halbleiterindustrie in Verbindung mit der Herstellung verschiedener elektronischer Vorrichtungen und Komponenten häufig benutzt. Solche Kammern verwenden reaktive Gas oder Dämpfe, um verschiedene dielektrische oder metallische Materialien abzuscheiden, zu mustern oder zu entfernen. Perfluorkohlenstoffe und perfluorierte Stickstoffverbindungen werden in Verbindung mit Gasphasenreaktoren häufig zum Ätzen oder Mustern von Materialien oder zum Entfernen unerwünschter Abscheidungen benutzt, die sich an den Reaktorwänden und -teilen bilden. Die Halbleiterindustrie benötigt alternative Chemikalien für Gasphasenreaktionstechniken, die nicht zur globalen Erwärmung beitragen. Diese Erfindung stellt Verfahren zur Verwendung eines Perfluorketons in einem Gasphasenreaktor als ein reaktives Gas bereit, um unerwünschte Abscheidungen zu entfernen, dielektrische und metallische Materialien zu ätzen und Materialien zu dotieren. Perfluorketone erbringen die gleiche Leistung wie oder eine bessere Leistung als Perfluorkohlenstoffe und bieten gleichzeitig den Vorteil eines bedeutend geringeren globalen Erwärmungspotenzials. Außerdem sind Perfluorketone weniger toxisch als NF₃, ein anderes Gas, das in der Halbleiterindustrie für Reinigungszwecke häufig benutzt wird.

[0004] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Reinigung einer chemischen Dampfabscheidungskammer, einer physikalischen Dampfabscheidungskammer oder einer Ätzkammer bereit, wobei ein reaktives Gas verwendet wird, das ein Perfluorketon mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen umfasst. Das Perfluorketon wird im Allgemeinen mit Sauerstoffgas vermischt und ein Hochfrequenzplasma wird erzeugt. Sowohl die Reinigungszeit als auch die Emissionen der globalen Erwärmung hängen von der Leistung, die zur Erzeugung des Plasmas benutzt wird, von dem Druck im Inneren der Kammer, der Gasströmungsrate und dem Verhältnis von Perfluorketon zu Sauerstoff ab. Die Benutzung von Perfluorketon als Reinigungsgas kann im Vergleich zu den in der Halbleiterindustrie verwendeten Standardreinigungsgasen wie CF₄, C₂F₆, C-C₄F₈O und C₃F₈ zu kürzeren Reinigungszeiten und geringeren PFC-Emissionen führen.

[0005] Die Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zum Ätzen eines dielektrischen oder metallischen Materials unter Verwendung eines reaktiven Gases bereit, das ein Perfluorketon mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen umfasst. Die Ätzgeschwindigkeit ist vergleichbar mit derjenigen von Materialien, die in der Halbleiterindustrie üblicherweise zum Ätzen verwendet werden, wie CF₄, C₂F₆, C-C₄F₈O und C₃F₈.

[0006] Ein weiterer Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Benutzung eines Perfluorketons mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen als eine Fluorquelle zur Herstellung von Materialien bereit, die Fluor enthalten oder mit Fluor dotiert sind.

[0007] Die Erfindung stellt Verfahren zur Benutzung eines Perfluorketons als ein reaktives Reinigungsgas, Ätzmittel und Dotiermittel in einem Gasphasenreaktor bereit. Die Verwendung des Begriffs „Gasphasenreaktor“ umfasst hier chemische Dampfabscheidungskammern, physikalische Dampfabscheidungskammern und Ätzkammern. Solche Reaktoren benutzen reaktive Gase oder Dämpfe, um verschiedene dielektrische und metallische Materialien abzuscheiden, zu mustern oder zu entfernen. Insbesondere stellt die Erfindung ein Verfahren zur Benutzung eines reaktiven Gases bereit, das zur In-situ-Reinigung eines Gasphasenreaktors ein Perfluorketon mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen umfasst. Die Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zur Benutzung eines reaktiven Gases bereit, das ein Perfluorketon mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen als ein Ätzmittel um-

fasst, um dielektrische und metallische Materialien zu mustern oder zu entfernen. Außerdem stellt die Erfindung ein Verfahren zur Benutzung eines reaktiven Gases bereit, das ein Perfluorketon mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen als eine Fluorquelle umfasst, um Materialien herzustellen, die Fluor enthalten oder mit Fluor dotiert sind.

[0008] Die Perfluorketone dieser Erfindung weisen einen Siedepunkt von weniger als 80 °C. Die Verbindungen können linear, verzweigt oder zyklisch sein und enthalten 5 bis 7 Kohlenstoffatome. Repräsentative Beispiele von Perfluorketon-Verbindungen enthalten $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $(\text{CF}_3)_2\text{CFC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, Perfluor-cyclopantanon und Perfluorcyclohexanon.

[0009] Perfluorketone können durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Ein Ansatz umfasst die Dissoziation von perfluorierten Carbonsäureestern mit der Formel $\text{R}_1\text{CO}_2(\text{Rf})_2$ mit einem nukleophilen Initiatormittel, das in US-Patentschrift Nr. 5,466,877 (Moore) beschrieben wird. Rf und Rf sind Fluor oder eine Perfluoralkyl-Gruppe. Die fluorierte Carbonsäureester-Vorstufe kann aus dem entsprechenden fluorfreien oder teilweise fluorierten Kohlenwasserstoffester durch direkte Fluorierung mit Fluorgas abgeleitet werden, wie in US-Patentschrift Nr. 5,399,718 (Costello et al.) beschrieben.

[0010] Perfluorierte Ketone, die zu der Carbonylgruppe alphaverzweigt sind, können wie in US-Patentschrift Nr. 3,185,734 (Fawcett et al.) beschrieben hergestellt werden. Hexafluorpropylen wird bei Vorhandensein von Fluoridionen in einer wasserfreien Umgebung zu Acylhalogeniden hinzugegeben. Verunreinigungen geringer Mengen Hexafluorpropylen-Dimer und/oder -Trimer können durch Destillation aus dem Perfluorketon entfernt werden. Wenn die Siedepunkte für die fraktionierte Destillation nah beieinander liegen, kann die Dimer- und/oder Trimerverunreinigung durch Oxidation mit Alkalimetall-Permanganat in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Aceton, Essigsäure oder einer Mischung davon entfernt werden. Die Oxidationsreaktion wird typischerweise bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen in einem versiegelten Reaktor durchgeführt.

[0011] Lineare perfluorierte Ketone können durch Reagieren eines Perfluorcarbonsäure-Alkalimetallsalzes mit einem Perfluorcarbonylsäurefluorid hergestellt werden, wie in US-Patentschrift Nr. 4,136,121 (Martini et al.) beschrieben ist. Solche Ketone können ebenfalls durch Reagieren eines Perfluorcarbonsäuresalzes mit einem perfluorierten Säureanhydrid bei erhöhten Temperaturen in einem aprotischen Lösungsmittel hergestellt werden, wie in US-Patentschrift Nr. 5,998,671 (Van Der Puy) beschrieben ist. JP-A-08/291299 offenbart ein bestimmtes Reinigungsgas, das ein Perfluorketon umfasst, das ein Heteroatom enthält.

[0012] Bei der Herstellung verschiedener elektronischer Vorrichtungen oder Komponenten werden Gasphasenreaktoren zum Abscheiden sowie zum Ätzen von dielektrischen und metallischen Materialien verwendet. Bei sowohl den Abscheidungs- als auch Ätzprozessen können sich mit der Zeit unerwünschte Abscheidungen an den Reaktorwänden und -teilen bilden. Diese Abscheidungen sind die Quelle für eine potenzielle Kontamination der elektrischen Vorrichtung und Komponenten, die in dem Gasphasenreaktor hergestellt werden. Folglich müssen diese unerwünschten Abscheidungen regelmäßig entfernt werden. Die Abscheidungen können Fluorpolymere enthalten, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor enthalten, wenn Perfluorchemikalien oder Hydrofluorchemikalien in dem Gasphasenreaktor benutzt worden sind. Die Abscheidungen können ebenfalls auf Silizium basierende Materialien sowie verschiedene metallische Materialien wie zum Beispiel Wolfram und Aluminium enthalten. Der hier verwendete Begriff „Reinigung“ bezieht sich auf das Entfernen der unerwünschten Abscheidungen, die sich mit der Zeit an den Wänden und Teilen eines Gasphasenreaktors bilden.

[0013] Die Erfindung stellt ein Verfahren zum Reinigen von Gasphasenreaktoren unter Benutzung eines reaktiven Gases bereit, das ein Perfluorketon umfasst, das einen Siedepunkt von weniger als 80 °C aufweist und 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthält. Typischerweise wird das Perfluorketon mit Sauerstoff kombiniert und ein Hochfrequenzplasma wird erzeugt, was zu der Bildung verschiedener Radikale wie atomarem Fluor, Kohlenstoff-Difluorid und Kohlenstoff-Trifluorid führt. Ein stabiles Plasma kann mit den Perfluorketonen der Erfindung aufrechterhalten werden.

[0014] Die Benutzung eines Reinigungsgases, das ein Perfluorketon umfasst, kann im Vergleich zu Standardgasen wie C_2F_6 und C_3F_8 , die zur Reinigung von Gasphasenreaktoren verwendet werden, zu kürzeren Reinigungszeiten und einer geringeren Emission der globalen Erwärmung führen. Sowohl die Reinigungszeit als auch die Emissionen der globalen Erwärmung hängen von der Leistung, die zur Erzeugung des Plasmas benutzt wird, von dem Druck im Inneren des Gasphasenreaktors, der Gasströmungsrate und dem Verhältnis von

Perfluorketon zu Sauerstoff ab.

[0015] Das Volumenverhältnis von Perfluorketon zu Sauerstoff liegt typischerweise in Bereichen von 0,10 zu 0,90, und vorzugsweise von 0,30 zu 0,70, zu 1,0 Sauerstoffgas (O_2). Das Verhältnis von Perfluorketon zu Sauerstoff hat Einfluss darauf, welche Radikale sich in dem Plasma bilden sowie welche Nebenprodukte sich während des Ätzprozesses bilden. Das Perfluorketon wird in dem Plasma üblicherweise schnell zerstört. Eines der primären Nebenprodukte des Prozesses ist COF_2 , ein Gas, das aus dem Abgas mit einem Wasser enthaltenen Wäscher entfernt werden kann. Geringe Verhältnisse von Perfluorketon zu Sauerstoff begünstigen die Bildung von atomarem Fluor und COF_2 als Nebenprodukte eher als die Bildung von CF_4 . Andere Nebenprodukte enthalten Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Hydrofluorsäure und möglicherweise Fluor. Entweder keine oder unwesentliche Mengen C_2F_6 oder C_3F_8 werden als Nebenprodukte der Reaktionen in dem Gasphasenreaktor erzeugt.

[0016] Die Leistung, die zur Erzeugung von Perfluorketon/Sauerstoffplasma angewendet wird, liegt typischerweise im Bereich von 200 bis 3.500 Watt. Typischerweise liegt die Gasströmungsrate im Bereich von 10 cm^3/min bis 1.000 cm^3/min , wobei sich der Druck im Bereich von 13 Pa(0,1 Torr) bis 1,3 kPa (10 Torr) befindet. Niedrigere Gasströmungsraten zeigen die Tendenz zur Erhöhung der Reinigungszeiten und Senkung der Gasemissionen der globalen Erwärmung. Höhere Gasströmungsraten zeigen die Tendenz zur Verringerung der Reinigungszeiten, jedoch auch zur Erhöhung der PFC-Emissionen.

[0017] Das Reinigungsgas kann ein einziges Perfluorketon enthalten, eine Mischung von Perfluorketonen oder eine Mischung von Perfluorketon mit anderen Gasen, die andere Perfluorchemikalien enthalten, wie zum Beispiel F_2 , NF_3 , $c-C_4F_8O$, CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , SF_6 , CF_3SF_5 und $CF_2=CF=CF=CF_2$.

[0018] Die Erfindung stellt ebenfalls ein Verfahren zum Ätzen eines dielektrischen oder metallischen Materials in einem Gasphasenreaktor durch Kontaktieren eines solchen Materials mit einem reaktiven Gas bereit, das ein Perfluorketon umfasst, das einen Siedepunkt von weniger als 80 °C aufweist und 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthält. Das Perfluorketon wird typischerweise mit Sauerstoffgas vermischt und ein Hochfrequenzplasma wird erzeugt, was zur Bildung von verschiedenen Radikalen wie atomarem Fluor, Kohlenstoff-Difluorid und Kohlenstoff-Trifluorid führt. Die Plasmabedingungen sind ähnlich wie die oben beschriebenen.

[0019] Das Material, das durch das perfluorierte Keton/Sauerstoffplasma geätzt wird, kann verschiedene dielektrische und metallische Materialien enthalten, umfasst jedoch typischerweise auf Silizium basierende Materialien wie zum Beispiel Kieselsäure, Siliziumoxid, Siliziumkarbid und Siliziumnitride. Das auf Silizium basierende Material kann mit Bor, Phosphor, Arsen und dergleichen dotiert sein. Die Radikale in dem Plasma reagieren mit dem auf Silizium basierenden Material, um eine flüchtige Verbindung wie SiF_4 zu bilden. Das SiF_4 und andere Nebenprodukte werden als Teil des, Abgases aus dem Reaktor ausgeschwemmt. Die Ätzrate durch die Perfluorketone ist vergleichbar mit derjenigen von Perfluorkohlenstoffen wie CF_4 , C_2F_6 und C_3F_8 , die üblicherweise zum Ätzen in der Halbleiterindustrie verwendet werden.

[0020] Die Ätzgasmasse, die dem Gasphasenreaktor zugeführt wird und aus dem Reaktor austritt, kann zur Berechnung der Benutzungseffizienz des Ätzgases verwendet werden. Der hier benutzte Begriff „Benutzungseffizienz“ bezieht sich auf den Prozentanteil des Ätzgases, das zum Bilden anderer Produkte reagiert. Eine höhere Benutzungseffizienz entspricht im Allgemeinen niedrigeren Emissionen des Ätzgases. Die Benutzungseffizienz hängt von der Struktur des Ätzgases und der Menge der Hochfrequenzleistung (HF-Leistung) ab, die benutzt wird, um das Plasma zu erzeugen. Normalerweise bringt eine höhere HF-Leistung eine höhere Benutzungseffizienz hervor.

[0021] Die Perfluorketon-Ätzgase der Erfindung weisen im Allgemeinen eine höhere Benutzungseffizienz auf als die fluorierten Materialien des Standes der Technik wie CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 und $c-C_4F_8O$. Ein großer Anteil des Perfluorketons wird in dem Plasma zerstört. Typischerweise ist die Benutzungseffizienz für die Perfluorketone der Erfindung größer als 35 % und ähnlich für verzweigte und lineare Moleküle.

[0022] Eine höhere Benutzungseffizienz der Ätzgase führt zu Herstellungsprozessen, die weniger Fluorquelengas erfordern. Dies führt folglich zu geringeren Gesamtgasemissionen, die Perfluorkohlenstoff (PFC) enthalten. Die gasförmigen Nebenprodukte aus dem Plasmaätzen mit Perfluorketon enthalten keine oder nur unwesentliche Mengen Perfluorketon, C_2F_6 oder C_3F_8 . Darüber hinaus sind geringere CF_4 -Konzentrationen als bei herkömmlichen PFC-Ätztechniken vorhanden. Folglich könnte die Benutzung von Plasmen, die durch Mischen von Sauerstoff und Perfluorketonen erzeugt werden, verwendet werden, um die Ziele der Halbleiterindustrie zur Reduzierung der Emissionen von PFC-Verbindungen zu erreichen.

[0023] Ein weiterer Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Benutzung von Gas bereit, das ein Perfluorketon umfasst, das einen Siedepunkt von weniger als 80 °C aufweist und 5 bis 7 Kohlenstoffatome als Fluorquelle zur Abscheidung von Materialien enthält, die Fluor enthalten oder mit Fluor dotiert sind. Das Perfluorketon wird typischerweise mit Sauerstoffgas vermischt und ein Hochfrequenzplasma wird erzeugt. Die Plasmabedingungen sind den oben beschriebenen ähnlich.

[0024] Solch ein Prozess kann benutzt werden, um zum Beispiel die dielektrische Konstante einer Folie auf einem Halbleiterscheibenträger durch Dotieren der Folie mit sowohl Kohlenstoff als auch Fluor zu verringern.

[0025] Die Perfluorketone der Erfindung weisen ein viel geringeres Potenzial zur globalen Erwärmung (GWP) auf als herkömmliche, in der Halbleiterindustrie verwendete Perfluorkohlenstoffe. Der hier verwendet Begriff „GWP“ ist eine relative Messung des Erwärmungspotenzials einer Verbindung, die auf der Struktur der Verbindung basiert.

[0026] Das GWP einer Verbindung, das von dem Zwischenstaatlichen Ausschuss für Klimafragen (Intergovernmental Panel on Climate Change = IPCC) 1990 definiert und 1998 aktualisiert wurde (World Meteorological Organization, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 44, Geneva, 1999), wird berechnet als die Erwärmung aufgrund der Freisetzung von 1 Kilogramm einer Verbindung bezüglich der Erwärmung aufgrund der Freisetzung von 1 Kilogramm CO₂ über einen bestimmten Integrationszeitraum (integration time horizon = ITH):

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

wobei F die Strahlungskraft pro Masseeinheit einer Verbindung (die Veränderung im Strahlungsfluss durch die Atmosphäre aufgrund der IR-Absorbierung dieser Verbindung) ist, C die atmosphärische Konzentration einer Verbindung ist, t die atmosphärische Lebenszeit einer Verbindung ist, t Zeit ist und x die betreffende Verbindung ist (das heißt, C_{ox} ist die Zeit 0 oder die Anfangskonzentration der Verbindung x).

[0027] Der allgemein anerkannte Integrationszeitraum ITH ist 100 Jahre und stellt einen Kompromiss zwischen kurzfristigen Auswirkungen (20 Jahre) und längerfristigen Auswirkungen (500 Jahre und länger) dar. Es wird angenommen, dass die Konzentration einer organischen Verbindung in der Atmosphäre der Kinetik einer pseudo-ersten Ordnung (das heißt, einem exponentiellen Zerfall) folgt. Die CO₂-Konzentration über diesen Zeitraum umfasst ein komplexeres Modell für den Austausch und die Entfernung von CO₂ aus der Atmosphäre (das Kohlenstoff-Kreislaufsmodell Bern).

[0028] CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ hat basierend auf Photolysestudien bei 300 nm eine atmosphärische Lebenszeit von etwa 5 Tagen. Andere Perfluorketone zeigen ähnliche Absorbierungen und haben erwartungsgemäß eine ähnliche atmosphärische Lebenszeit. Ein gemessener IR-Querschnitt wurde verwendet, um den Strahlungskraftwert für CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ basierend auf dem Verfahren von Pinnock, et al. (J. Geophys. Res., 100, 23227, 1995) zu berechnen. Wenn der Strahlungskraftwert und die atmosphärische Lebenszeit von 5 Tagen verwendet werden, ist das GWP (100 Jahre ITH) für ein Perfluorketon mit 6 Kohlenstoffatomen 1, während das GWP für C₂F₆ 11.400 ist. Die Perfluorketone der Erfindung weisen typischerweise ein GWP von weniger als 10 auf. Aufgrund des schnellen Abbaus in der niedrigeren Atmosphäre haben die perfluorierten Ketone kurze Lebenszeiten und tragen erwartungsgemäß nicht bedeutend zur globalen Erwärmung bei. Das geringe GWP der Perfluorketone macht sie für die Verwendung als Gase in einem Gasphasenreaktor sehr geeignet.

[0029] Außerdem können Perfluorketone eine geringe Toxizität aufweisen. Zum Beispiel weist CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ basierend auf Kurzzeit-Inhalationstests bei Ratten eine geringe akute Toxizität auf. Es wurde herausgefunden, dass die LC₅₀-Konzentration von CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ basierend auf vierstündigen Expositionstests 100.000 ppm in der Luft beträgt. Im Gegensatz dazu wurde herausgefunden, dass die LC₅₀-Konzentration von NF₃ in ähnlichen Studien 2.000 ppm in der Luft beträgt.

[0030] Die folgenden Beispiele beschreiben die Verfahren zur Benutzung von Perfluorketonen weiter, um Substrate unter Verwendung eines Gasphasenreaktors zu ätzen oder zu dotieren und einen Gasphasenreaktor zu reinigen. Die Beispiele werden zu exemplarischen Zwecken bereitgestellt, um das Verständnis der Er-

findung zu erleichtern und sollten nicht dahingehend ausgelegt werden, die Erfindung auf die Beispiele zu beschränken. Sofern nicht anderweitig spezifiziert, sind alle Prozentangaben Angaben in Gewichtsprozenten.

BEISPIELE

Herstellung, Quellen für ausgewertete Organofluor-Verbindungen

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-Nonafluor-2-trifluormethyl-pantan-3-on

[0031] In einen sauberen, trockenen 600-ml-Parr-Reaktor, der mit Rührer, Heizstab und Thermopaar ausgestattet ist, wurden 5,6 g (0,10 Mol) wasserfreies, im Sprühverfahren getrocknetes Kaliumfluorid (erhältlich bei Sigma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) und 250 g wasserfreies Diglyme (wasserfreies Diethylenglycoldimethylether, erhältlich bei Sigma Aldrich Chemical Co.) gegeben. Das wasserfreie Kaliumfluorid, das in dieser Synthese und in allen folgenden Synthesen verwendet wurde, wurde im Sprühverfahren getrocknet, bei 125 °C gelagert und kurz vor der Benutzung gerieben. Der Inhalt des Reaktors wurde gerührt, während 21,0 g (0,13 Mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ (mit einem Reinheitsgehalt von etwa 95,0 Prozent, erhältlich bei 3M Company, St. Paul, MN) in den versiegelten Reaktor hinzugegeben wurden. Der Reaktor und sein Inhalt wurden dann erhitzt, und als eine Temperatur von 70 °C erreicht wurde, wurde eine Mischung aus 147,3 g (0,98 Mol) $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ (Hexafluorpropylen, erhältlich bei Sigma Aldrich Co.) und 163,3 g (0,98 Mol) $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ über einen Zeitraum von 3,0 Stunden hinzugegeben. Während der Zugabe der Mischung aus Hexafluorpropylen und $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ wurde der Absolutdruck bei weniger als 95 psig (76 bar, 5.700 Torr) gehalten. Der Absolutdruck am Ende der Hexafluorpropylen-Zugabe lag bei 30 psig (30 bar, 2.300 Torr) und wurde über den 45-minütigen Haltezeitraum nicht geändert. Der Reaktorinhalt wurde abgekühlt und wurde auf einer Platte destilliert, um 307,1 g enthaltend 90,6 % 1,1,1,2,4,4,5,5,5-Nonafluor-2-trifluormethyl-pantan-3-on und 0,37 % C_6F_{12} (Hexafluorpropylen-Dimer) zu erhalten, wie durch die Gaschromatographie bestimmt wird. Das rohe fluorierte Keton wurde mit Wasser gespült, destilliert und durch den Kontakt mit Kieselsäuregel getrocknet, um ein fraktioniertes fluoriertes Keton von 99%iger Reinheit und enthaltend 0,4 % Hexafluorpropylen-Dimer zu erhalten.

[0032] Ein fraktioniertes fluoriertes Keton, das wie oben beschrieben hergestellt wurde, wurde unter Anwendung der folgenden Verfahrensweise von den Hexafluorpropylen-Dimern gereinigt. In einen sauberen, trockenen 600-ml-Parr-Reaktor, der mit Rührer, Heizstab und Thermopaar ausgestattet ist, wurden 61 g Essigsäure, 1,7 g Kaliumpermanganat und 301 g des oben beschriebenen, fraktionierten 1,1,1,2,4,4,5,5,5-Nonafluor-2-trifluormethylpentan-3-on gegeben. Der Reaktor wurde versiegelt und unter Röhren auf 60 °C erhitzt, wobei ein Absolutdruck von 12 psig (9 Bar, 1.400 Torr) erreicht wurde. Nach 75 Minuten Röhren bei 60 °C wurde eine flüssige Probe unter Benutzung eines Steigrohrs entnommen, die Probe wurde in Phasen abgespalten und die niedrigere Phase wurde mit Wasser gespült. Die Probe wurde unter Benutzung der GLC (Gasflüssigkeitschromatographie) analysiert und zeigte nicht auffindbare Mengen Hexafluorpropylen-Dimer und kleine Mengen Hexafluorpropylen-Trimer. Eine zweite Probe wurde 60 Minuten später entnommen und ähnlich behandelt. Die GLC-Analyse der zweiten Probe zeigte keine nachweisbaren Dimer oder Trimer. Die Reaktion wurde nach 3,5 Stunden angehalten und das gereinigte Keton wurde von der Essigsäure in Phasen gespalten und die niedrigere Phase wurde zweimal mit Wasser gespült. 261 g Keton wurden gesammelt, wiesen durch die GLC eine Reinheit von mehr als 99,6 % auf und enthielten keine nachweisbaren Hexafluorpropylen-Dimer oder -Trimer.

2. $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ – 1,1,1,3,4,4,4-Heptafluor-3-trifluormethylbutan-2-on

[0033] Eine Mischung bestehend aus 421 g Trifluoressigsäureanhydrid (erhältlich bei Sigma Aldrich Co.), 319,5 g wasserfreies Diglyme, 131 g wasserfreies Kaliumfluorid und 315 g Hexafluorpropylen wurden in einem 3-Liter-HASTEL-LOY™-Druckbehälter (Haynes, Inc., Kokomo, IN) unter autogenem Druck 16 Stunden bei 50°C erhitzt. Das gasförmige Produkt wurde fraktionell destilliert, um 319,1 g 1,1,1,3,4,4,4-Heptafluor-3-trifluormethylbutan-2-on zu ergeben, das einen Siedepunkt von 25 °C aufweist. Die durch Gaschromatographie bestimmte Reinheit betrug 99,6 %. Die Struktur wurde unter Verwendung der Magnetresonanzspektroskopie überprüft.

3. $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ – Perfluorpropan

[0034] Perfluorpropan ist mit einem Reinheitsgrad von 99 +% bei Fluorchem USA, West Columbia, SC, erhältlich.

4. c-C₄F₈O – c-Octafluortetramethylenoxid

[0035] c-Octafluortetramethylenoxid ist bei 3M Company, St. Paul, MN, erhältlich.

[0036] Beispiele 1 bis 2 und Vergleichsbeispiele C1 bis C2 Zwei Perfluorketone dieser Erfindung, CF₃C(O)CF(CF₃)₂ und CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ wurden mit zwei bekannten Reinigungsgasen, Perfluorpropan (C₃F₈) und c-Octafluortetramethylenoxid (c-C₄F₈O) verglichen. Die Gase wurden im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur Entfernung von auf Silizium basierenden Abscheidungen aus einer CVD-Kammer verglichen, die vorher mit Perfluorchemikalien benutzt worden war, um verschiedene dielektrische Materialien herzustellen.

[0037] Eine Plasma-Lab-uP-Kammer zur chemischen Dampfabscheidung (CVD) (erhältlich bei PLASMA-tech, Inc., Erlanger, KY) wurde mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer ausgestattet, das dazu fähig ist, während eines Plasmareinigungsprozesses Abgasemissionen aus der Kammer über einen längeren Zeitraum zu analysieren. Bei allen Experimenten wurde die Leistung konstant bei 250 Watt gehalten, der Druck wurde bei 1,3 Pa (0,1 Torr) absolut gehalten und jedes Organofluor-Testgas wurde in einem Volumenverhältnis von 0,33 mit Sauerstoffgas vermischt. Anfangs war die HF-Leistung abgeschaltet und die Organofluor/Sauerstoff-Gasmischung strömte durch die Kammer, wobei das Spektrometer nicht reagierte. Danach wurde die HF-Leistung eingeschaltet und ein Plasma wurde gebildet. Die Gasmischung reagierte. Die Masse jedes Reinigungsgases wurde der Kammer zugeführt und das Abgas aus der Kammer (einschließlich der Abbauprodukte) wurde bestimmt. Die Strömungsraten wurden derart gewählt, dass die Reinigungsraten der verschiedenen Gase basierend auf der SiF₄-Konzentration in dem Ausgangstrom vergleichbar waren. Demzufolge konnten die Strömungsraten der Perfluorketone bedeutend geringer sein als die Strömungsraten für entweder C₃F₈ oder c-C₄F₈O, um die gleiche Reinigungsrate zu erreichen.

[0038] Die Benutzungseffizienz jedes Reinigungsgases wurde unter Benutzung der folgenden Formel berechnet:

$$\% \text{ Benutzung} = \frac{[C_x F_y O_{zHF-AUS}] - [C_x F_y O_{zHF-AN}]}{[C_x F_y O_{zHF-AUS}]} \times 100$$

wobei [C_xF_yO_z] die Molkonzentration des Reinigungsgases darstellt, die vor und nach dem Einschalten der HF-Leistung gemessen wurde. Ein höherer Prozentanteil der Benutzung ist wünschenswert, um die Leistung des Reinigungsgases in dem Plasma zu maximieren und die Emission des PFC-Treibhausgases zu minimieren.

[0039] Die PFC-Emissionen wurden für jedes Reinigungsgas gemessen. Die Emissionen wurden basierend auf den Emissionen aus Perfluorpropan normalisiert. Die Benutzungseffizienz wurde ebenfalls berechnet. Die Daten in TABELLE 1 zeigen, dass die Perfluorketone eine höhere Benutzungseffizienz bereitstellen und im Vergleich zu C₃F₈ oder c-C₄F₈O auch eine sehr bedeutende 97 bis 98%ige Reduzierung der PFC-Emissionen bieten.

TABELLE 1: Vergleich von Reinigungsgasen bei gleicher Reinigungsrate

Bsp. 1	Ätzgas	Strö- mungs- rate (sccm)	% Benut- zung	Relative PFC- Emissio- nen	% Reduzie- rung der PFC- Emissionen
--------	--------	-----------------------------------	---------------------	-------------------------------------	---

		rate (sccm)	zung	Emissio- nen	PFC- Emissionen
1	CF ₃ C(O)CF(CF ₃) ₂	23	40	0,03	97
2	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	19	38	0,02	98
C1	c-C ₄ F ₈ O	45	25	0,95	5
C2	C ₃ F ₈	80	13	1	0

[0040] Für CF₃C(O)CF(CF₃)₂ werden die Auswirkung der Reinigungsgas-Strömungsrate auf die SiF₄-Entfernungsraten (normalisiert auf eine Strömungsrate von 35 sccm) und die Reinigungsgas-Benutzungseffizienz in

TABELLE 2 dargestellt. Während dieser fünf Experimente wurde der Druck der CVD-Kammer bei 0,1 Torr absolut gehalten, die HF-Leistung wurde bei 250 Watt festgelegt und jedes Organofluor-Testgas wurde in einem Volumenverhältnis von 0,33 mit Sauerstoffgas vermischt.

TABELLE 2: Variation der Reinigungsgas-Strömungsrate

<u>Strömungsrate</u> (sccm)	<u>Normalisierte</u> <u>SiF₄-</u> <u>Entfernungsrate</u>	<u>% Benutzung</u>
35	1	40
23	1	40
18	0,92	41
12	0,75	41
9	0,7	42

[0041] Die Daten in TABELLE 2 zeigen, dass die Benutzungseffizienz des perfluorierten Keton-Reinigungsgases fast unabhängig von der Gasströmungsrate war, und die normalisierte SiF₄-Entfernungsrate war bei niedrigeren Gasströmungsraten etwas geringer. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Perfluorketone dieser Erfindung als sehr niedrige Strömungsraten benutzt werden können, um die auf Silizium basierenden Materialien effektiv aus der CVD-Kammer zu entfernen.

Beispiele 3 bis 4 und Vergleichsbeispiele C3 bis C4

[0042] Das gleiche Prüfverfahren und die gleiche Kandidatenauswertung wie in Beispielen 1 bis 2 und Vergleichsbeispielen C1 und C2 wurden durchgeführt, außer dass für diese Experimentreihen mit Siliziumoxid behandelte Halbleiterscheiben in der CVD-Kammer geätzt wurden. Erneut wurde die CVD-Kammer bei einem Absolutdruck von 1,3 Pa (0,1 Torr) gehalten, die HF-Leistung wurde auf 250 Watt festgelegt und jedes Organofluor-Testgas wurde in einem Volumenverhältnis von 0,33 mit Sauerstoffgas vermischt.

[0043] Um die Ätzgasstudie durchzuführen, wurden zunächst oxidierte Siliziumhalbleiterscheiben hergestellt, die eine thermisch gebildete Siliziumdioxidschicht mit einer Dicke von etwa 10.000 Angström aufwiesen. Die verwendeten Siliziumhalbleiterscheiben waren Halbleiterscheiben mit einem Durchmesser von 8 Zoll (20 cm) und sind bei MEMC Electronic Materials, Inc., St. Peters, MO, erhältlich. Eine thermische Oxidation wurde 5 Stunden bei 1.000 °C in einem befeuchteten Sauerstoffgas ausgeführt. Die Oxidschichtdicke wurde unter Benutzung eines NANO-METRICS™ Nano Spec/AFT 180 Ellipsometers (erhältlich bei Nanometrics, Inc., Sunnyvale, CA) bestimmt.

[0044] Für jedes Ätzgas wurde die mit Siliziumoxid beschichtete Halbleiterscheibe in der CVD-Kammer 2 Minuten geätzt und die Menge des von der Halbleiterscheibe entfernten Siliziumoxids wurde durch Überwachen der SiF₄-Emissionen unter Benutzung des FTIR bestimmt. Die Strömungsraten wurden derart gewählt, dass für jedes Ätzgas die gleiche SiF₄-Menge hergestellt wurde. Eine viel geringere Strömungsrate konnte mit den Perfluorketonen benutzt werden, um die gleiche Ätzgeschwindigkeit zu erreichen. Die PFC-Emissionen wurden basierend auf den Emissionen für Perfluorpropan normalisiert. Die Perfluorketone reduzierten die Emissionen um mehr als 95 % im Vergleich zu einer Reduzierung von nur 5 % bei Benutzen von c-C₄F₈O. Die Ergebnisse sind in TABELLE 3 dargestellt.

TABELLE 3: Vergleich von Ätzgasen bei gleicher Ätzrate

<u>Bspl.</u>	<u>Ätzgas</u>	<u>Strömungs- rate (sccm)</u>	<u>Relative Menge des entfernten Siliziumoxids</u>	<u>% Reduzierung der PFC- Emissionen</u>
3	CF ₃ C(O)CF(CF ₃) ₂	23	1	97
4	CF ₃ CF ₂ C(O)CF(CF ₃) ₂	19	1	98
C3	c-C ₄ F ₈ O	45	1	5
C4	C ₃ F ₈	80	1	0

[0045] Aus der vorhergehenden detaillierten Beschreibung wird offensichtlich, dass bei den Verfahren der Erfindung Modifikationen vorgenommen werden können, ohne den Schutzbereich der Erfindung zu verlassen. Aus diesem Grund wird beabsichtigt, dass alle Modifikationen und Variationen, die die Wesensart der Erfindung nicht beeinträchtigen, in den Schutzbereich der Ansprüche und ihrer Entsprechungen fallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Abscheidungen aus einem Gasphasenreaktor, das das Kontaktieren der Abscheidungen mit einem reaktiven Gas umfasst, das ein Perfluorketon umfasst, das 5 bis 7 Kohlenstoffatome aufweist.
2. Verfahren zum Ätzen eines dielektrischen oder metallischen Materials in einem Gasphasenreaktor, das das Kontaktieren des dielektrischen oder metallischen Materials mit einem Gas umfasst, das ein Perfluorketon umfasst, das 5 bis 7 Kohlenstoffatome aufweist.
3. Verfahren zum Dotieren eines Materials in einem Gasphasenreaktor, das das Kontaktieren des Materials mit einem reaktiven Gas umfasst, das ein Perfluorketon umfasst, das 5 bis 7 Kohlenstoffatome aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das reaktive Gas ferner Sauerstoff umfasst.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das reaktive Gas ein Plasma ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Perfluorketon ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus CF₃CF₂C(O)CF₂CF₃, CF₃C(O)CF(CF₃)₂, CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂, CF₃(CF₂)₂C(O)CF(CF₃)₂, (CF₃)₂CFC(O)CF(CF₃)₂, Perfluorcyclopentanon, Perfluorcyclohexanon und Mischungen davon.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Perfluorketon CF₃C(O)CF(CF₃)₂ ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Perfluorketon CF₃CF₂C(O)CF(CF₃)₂ ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Perfluorketon ein Potential zur globalen Erwärmung von weniger als etwa 10 aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das dielektrische oder metallische Material ein Material umfasst, das auf Silizium basiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen