



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118648092 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202380019999.1

(22) 申请日 2023.02.01

(30) 优先权数据

63/267,499 2022.02.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/061709 2023.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/150520 EN 2023.08.10

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国

申请人 北卡罗来纳州立大学

(72) 发明人 R·坎乔利亚 J·伍德拉夫

M·蒙普尔 C·德泽拉赫

H·萨莱 谢稳仪 G·帕森斯

M·麦克布利亚蒂

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 陈晰

(51) Int.Cl.

H01L 21/3213 (2006.01)

G23F 1/00 (2006.01)

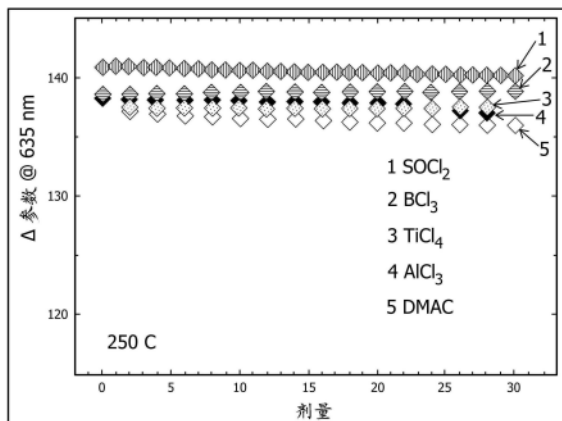
权利要求书6页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

使用共反应物作为卤化剂的金属的原子层蚀刻

(57) 摘要

所公开和要求保护的主体涉及使用亚硫酸氯(SOCl₂)或亚硫酸氯和吡啶的组合对金属及其合金(例如,钴和钴合金)进行热原子层蚀刻(ALE)加工。



1. 在反应器中进行的用于选择性地蚀刻金属基材的热ALE方法,其包括以下步骤:
 - (i) 通过将表面暴露于氯化剂在金属的表面上形成含氯化金属的层,
 - (ii) 进行第一吹扫以去除任何过量的氯化剂和/或反应产物,
 - (iii) 通过将所述含氯化金属的层暴露于至少一种挥发剂在所述金属的表面上形成挥发性蚀刻产物;和
 - (iv) 进行第二吹扫以去除所述挥发性蚀刻产物。
2. 在反应器中进行的用于选择性地蚀刻金属基材的热ALE方法,其基本上由以下步骤组成:
 - (i) 通过将表面暴露于氯化剂在金属的表面上形成含氯化金属的层,
 - (ii) 进行第一吹扫以去除任何过量的氯化剂和/或反应产物,
 - (iii) 通过将所述含氯化金属的层暴露于至少一种挥发剂在所述金属的表面上形成挥发性蚀刻产物;和
 - (iv) 进行第二吹扫以去除所述挥发性蚀刻产物。
3. 在反应器中进行的用于选择性地蚀刻金属基材的热ALE方法,其由以下步骤组成:
 - (i) 通过将表面暴露于氯化剂在金属的表面上形成含氯化金属的层,
 - (ii) 进行第一吹扫以去除任何过量的氯化剂和/或反应产物,
 - (iii) 通过将所述含氯化金属的层暴露于至少一种挥发剂在所述金属的表面上形成挥发性蚀刻产物;和
 - (iv) 进行第二吹扫以去除所述挥发性蚀刻产物。
4. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其进一步包括步骤 (iA) 通过将亚硫酰氯(SOCl₂)与吡啶混合来形成在步骤 (i) 中使用的氯化剂。
5. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂通过将亚硫酰氯(SOCl₂)与吡啶混合来形成。
6. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂通过在用于步骤 (i) 中之前将亚硫酰氯(SOCl₂)与吡啶混合来形成。
7. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂通过依次将所述金属的表面用亚硫酰氯(SOCl₂)和吡啶中的一种暴露,随后将所述金属的表面用亚硫酰氯(SOCl₂)和吡啶中的另一种暴露来形成。
8. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂包含亚硫酰氯(SOCl₂)。
9. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂基本上由亚硫酰氯(SOCl₂)组成。
10. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述氯化剂由亚硫酰氯(SOCl₂)组成。
11. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述方法的一个循环由式 (步骤i)_n + (步骤iii)_m 确定,其中n和m各自独立地 = 1-20。
12. 如权利要求11所述的方法,其中,n与m相同。
13. 如权利要求11所述的方法,其中,n与m不同。
14. 如权利要求11所述的方法,其中,n = 1。
15. 如权利要求11所述的方法,其中,n = 2。
16. 如权利要求11所述的方法,其中,n = 3。

17. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 4$ 。
18. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 5$ 。
19. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 10$ 。
20. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 15$ 。
21. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 20$ 。
22. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 1$ 。
23. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 2$ 。
24. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 3$ 。
25. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 4$ 。
26. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 5$ 。
27. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 10$ 。
28. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 15$ 。
29. 如权利要求11所述的方法,其中, $m = 20$ 。
30. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 1$ 并且 $m = 1$ 。
31. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 2$ 并且 $m = 2$ 。
32. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 3$ 并且 $m = 3$ 。
33. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 4$ 并且 $m = 4$ 。
34. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 5$ 并且 $m = 5$ 。
35. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 10$ 并且 $m = 10$ 。
36. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 15$ 并且 $m = 15$ 。
37. 如权利要求11所述的方法,其中, $n = 20$ 并且 $m = 20$ 。
38. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约10至约1000次循环。
39. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约10次循环。
40. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约20次循环。
41. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约300次循环。
42. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约40次循环。
43. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约50次循环。
44. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约125次循环。
45. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约150次循环。
46. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约175次循环。
47. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约200次循环。
48. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约250次循环。
49. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约300次循环。
50. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约350次循环。
51. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约400次循环。
52. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约450次循环。
53. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约500次循环。
54. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约750次循环。
55. 如权利要求11所述的方法,其中,所述方法包括约1000次循环。

56. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约100°C至约350°C的温度下进行。

57. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约100°C至约200°C的温度下进行。

58. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约140°C至约325°C的温度下进行。

59. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约140°C至约300°C的温度下进行。

60. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约140°C至约275°C的温度下进行。

61. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约150°C至约300°C的温度下进行。

62. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约150°C至约275°C的温度下进行。

63. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约175°C至约275°C的温度下进行。

64. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约200°C至约275°C的温度下进行。

65. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约225°C至约275°C的温度下进行。

66. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约200°C至约250°C的温度下进行。

67. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约100°C的温度下进行。

68. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约110°C的温度下进行。

69. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约120°C的温度下进行。

70. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约130°C的温度下进行。

71. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约140°C的温度下进行。

72. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约150°C的温度下进行。

73. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约160°C的温度下进行。

74. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约170°C的温度下进行。

75. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约180°C的温度下进行。

76. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约190°C的温度下进行。

77. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约200°C的温度下进行。

78. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约210°C的温度下进行。

79. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约220°C的温度下进行。

80. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约230°C的温度下进行。

81. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约240°C的温度下进行。

82. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约250°C的温度下进行。

83. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约260°C的温度下进行。

84. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约270°C的温度下进行。
85. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约280°C的温度下进行。
86. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约290°C的温度下进行。
87. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约300°C的温度下进行。
88. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约310°C的温度下进行。
89. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约320°C的温度下进行。
90. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约325°C的温度下进行。
91. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 在约350°C的温度下进行。
92. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约100°C至约350°C的温度下进行。
93. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约100°C至约200°C的温度下进行。
94. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约140°C至约325°C的温度下进行。
95. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约140°C至约300°C的温度下进行。
96. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约140°C至约275°C的温度下进行。
97. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约150°C至约300°C的温度下进行。
98. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约150°C至约275°C的温度下进行。
99. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约175°C至约275°C的温度下进行。
100. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约200°C至约275°C的温度下进行。
101. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约225°C至约275°C的温度下进行。
102. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约200°C至约250°C的温度下进行。
103. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约100°C的温度下进行。
104. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约110°C的温度下进行。
105. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约120°C的温度下进行。
106. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约130°C的温度下进行。
107. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约140°C的温度下进行。

行。

108. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约150°C的温度下进行。

109. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约160°C的温度下进行。

110. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约170°C的温度下进行。

111. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约180°C的温度下进行。

112. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约190°C的温度下进行。

113. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约200°C的温度下进行。

114. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约210°C的温度下进行。

115. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约220°C的温度下进行。

116. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约230°C的温度下进行。

117. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约240°C的温度下进行。

118. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约250°C的温度下进行。

119. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约260°C的温度下进行。

120. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约270°C的温度下进行。

121. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约280°C的温度下进行。

122. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约290°C的温度下进行。

123. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约300°C的温度下进行。

124. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约310°C的温度下进行。

125. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约320°C的温度下进行。

126. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约325°C的温度下进行。

127. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (iii) 在约325°C的温度下进行。

128. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 和步骤 (iii) 在约相同的温度下进行。

129. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 和步骤 (iii) 在相同的温度下进行。

130. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,步骤 (i) 和步骤 (iii) 在不同的温度下进行。

131. 含金属膜,其通过权利要求1-130中任一项所述的方法蚀刻,其中,所述膜包含钴、镍、铜、钼、钎、钨和包括其的合金中的一种或多种。

使用共反应物作为卤化剂的金属的原子层蚀刻

[0001] 背景

[0002] 领域

[0003] 所公开和要求保护的主体涉及使用亚硫酸氯(SOCl_2)或亚硫酸氯和吡啶的组合对金属及其合金(例如,钴和钴合金)进行热ALE加工。

[0004] 相关技术

[0005] 半导体行业中特征的小型化是器件的持续性能提升背后的主要因素。预计该趋势将持续至少几代计算机芯片。为了使该趋势继续,需要成功解决几个技术挑战。

[0006] 原子层沉积(ALD)是一种在半导体工业中找到越来越多应用的技术,并且目前其是允许对沉积的材料量最佳控制的沉积方法。在ALD中,在气相中暴露于前体的所有表面上沉积原子的层 - 该层至多与一个原子层的厚度一样厚。通过依次将表面暴露于两种不同的前体,将沉积具有期望厚度的材料的层。此种工艺的典型实例是由三甲基铝(TMA, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)和水(H_2O)沉积氧化铝(Al_2O_3),其中甲烷(CH_4)从这两种反应物种中消除。在文献中ALD已经多次示出了薄且窄的通孔和其他高纵横比特征的涂层。

[0007] 当ALD是材料的逐层添材时,原子层蚀刻(ALE或ALEt)可以被视为材料的逐层减材。在ALE中,从在气相中暴露于前体的所有表面去除原子的层 - 该层理想地也至多与一个原子层的厚度一样厚。ALE通过将表面依次暴露于至少两种不同的前体(使表面原子层活化的第1前体和促进该活化原子层的升华的第2前体)来进行;有时使用第3前体或其他另外的方法步骤使表面再生至其中第1前体将是有活性的条件。

[0008] 仔细去除材料对于创建具有亚10 nm特征的晶体管和存储器件至关重要。在该方面,ALE允许通过使用顺序和自限性半反应步骤来精确去除材料。ALE期间的关键半反应包括“活化”步骤,通常使用卤化试剂来改性所蚀刻的表面,随后是“去除”步骤,使改性的表面挥发。基于等离子体的ALE使用等离子体活化来促进不同材料(包括Si、 Si_3N_4 、 SiO_2 和 Al_2O_3)的各向异性蚀刻。参见例如Carver等人, ECS J. Solid State Sci. Technol., 4, N5005 (2015); Kanarik等人, J. Phys. Chem. Lett., 9, 4814 (2018); 和Kanarik等人, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 33, 020802 (2015)。例如, Si ALE经由 Cl_2 等离子体暴露进行以形成 SiCl_x 的表面钝化层,然后在 Ar^+ 离子轰击时将其去除。参见Kanarik等人, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., 33, 020802 (2015)。然而,即使在离子轰击期间对偏置功率仔细控制的情况下,高能物质的重复暴露也可能导致表面组成的变化和器件结构的损坏。参见Gu等人, IEEE Electron Device Lett., 15, 48 (1994)。在基于热的ALE中,热活化反应能够对各种材料(包括 Al_2O_3 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiN 、 SiO_2 和 Si_3N_4)进行各向同性蚀刻。参见例如Abdulagatov等人, JVSTA, 38, 1 (2020); Lee等人, ECS J. Solid State Sci. Technol., 4, N5013 (2015); Lemaire等人, Chem. Mater., 29, 6653 (2017); Abdulagatov等人, Chem. Mater. 30, acs.chemmater.8b02745 (2018); Lee等人, J. Vac. Sci. Technol. A, 36, 061504 (2018); 和Lee等人, Chem. Mater., 29, 8202 (2017)。用于化合物材料诸如金属氧化物的热ALE工艺通常涉及用HF进行表面氟化,随后经由与 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 、TMA、DMAC、或 BCl_3 的配体交换反应

去除表面氟化物层。参见例如Lemaire等人, Chem. Mater., 29, 6653 (2017); Lee等人, J. Vac. Sci. Technol. A, 36, 061504 (2018); Lee等人, Chem. Mater., 27, 3648 (2015); George等人, ACS Nano, 10, 4889 (2016); 和Lee等人, Chem. Mater., 28, 7657 (2016)。

[0009] 虽然 Cl_2 和HF普遍用于ALE加工,但其气态和/或高度腐蚀性和毒性性质使其难以安全处理。另外,由于HF是高度极性的分子,在加工期间其倾向于粘附至反应器腔室的内壁,因此需要长的延长吹扫时间以确保消除。参见例如Xie等人, J. Vac. Sci. Technol. A, 022605 (2020)。因此,不依赖于HF的ALE工艺对于实施是高度有利的。

[0010] 钴(Co)及其合金被认为是用于磁性随机存取存储(MRAM)器件以及半导体逻辑和存储器件的中道工序(MOL)和后道工序(BEOL)加工的有前景的材料;然而,尽我们所知,目前讨论Co的热ALE的工作有限。Konh等人 and Wang等人报道了热ALE机制,其涉及使用 Cl_2 (g)氯化Co以形成 CoCl_x (s),随后用六氟乙酰丙酮(Hhfac)挥发,形成 $\text{Co}(\text{Hfac})_x\text{Cl}_y$ 作为挥发性产物。参见Konh等人, J. Vac. Sci. Technol. A 021004 (2019); Wang等人, JVSTA 38 (2020) 022611。Lin等人示出了金在由3:1 v/v SOCl_2 与吡啶组成的液体混合物中溶解,这对于溶解银、金、钯铜、镍和铁也是有效的。具体地, Lin等人揭示了金的溶解是由于吡啶使 SOCl_2 活化,因此促进金转化成氯化金,而 SOCl_2 或吡啶单独不引起任何溶解。参见Lin等人, Angew. Chemie Int. Ed., No. 49, 7929-7932. <https://doi.org/10.1002/anie.201001244> (2010)。

[0011] 在所公开和要求保护的主体中,使用亚硫酸氯或亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶的组合作为用于金属的热ALE的表面氯化试剂。例如,在一些实施方案中,使用亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶作为氯化剂以及六氟乙酰丙酮(Hhfac)作为挥发剂成功地蚀刻钴。相比之下,其他已知的表面氯化剂诸如 BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 、或 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (DMAC)未证明可比的成功。

[0012] 概述

[0013] 在一个实施方案中,所公开和要求保护的主体涉及用于金属及其合金(统称为“金属”)的热ALE加工的方法。该方法通常包括 (i) 通过将表面暴露于氯化剂而在金属的表面上形成含氯化金属的层, (ii) 进行第一吹扫以去除任何过量的氯化剂和/或反应产物, (iii) 通过将含氯化金属的层暴露于至少一种挥发剂而在金属的表面上形成挥发性蚀刻产物,和 (iv) 进行第二吹扫以去除所得挥发性蚀刻产物。在该实施方案的另外的方面,该方法包括步骤 (iA) 形成在步骤 (i) 中使用的氯化剂。在另外的方面,该方法基本上由步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法由步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法基本上由步骤 (iA) (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法由步骤 (iA) (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。

[0014] 在该实施方案的一个方面,所公开和要求保护的主体涉及金属及其合金(统称为“金属”)的热ALE加工。合适的金属包括但不限于钴、镍、铜、钼、钨和包括其的合金。

[0015] 在该实施方案的另一方面,步骤 (i) 含氯化金属的层具有式 CoCl_x (s),其中x = 约1至约2的值。

[0016] 在该实施方案的另一方面,步骤 (iii) 至少一种挥发剂包括甲酸、乙酰丙酮(Hacac)、和/或六氟乙酰丙酮(Hhfac)中的一种或多种。

[0017] 在该实施方案的另一方面,步骤 (iii) 至少一种挥发剂包括六氟乙酰丙酮

(Hhfac)。

[0018] 在该实施方案的另一方面,步骤 (iii) 挥发性蚀刻产物具有式 $\text{CoCl}_x\text{Hfac}_y(\text{g})$,其中 $x = 0$ 或 1 ,并且 $y = 1$ 或 2 。

[0019] 在该实施方案的另外的方面,步骤 (iii) 挥发性蚀刻产物的形成产生另外的副产物。在一个方面,另外的副产物包括 $\text{HCl}(\text{g})$ 。在一个方面,另外的副产物包括 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。在一个方面,另外的副产物包括 $\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 。在一个方面,另外的副产物包括 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。

[0020] 在该实施方案的另外的方面,步骤 (i) 在约 140°C 至约 325°C 的温度下进行。

[0021] 在该实施方案的另外的方面,步骤 (iii) 在约 140°C 至约 325°C 的温度下进行。

[0022] 在该实施方案的另外的方面,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在约相同的温度下进行。在该实施方案的另外的方面,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在相同的温度下进行。在该实施方案的另外的方面,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在不同的温度下进行。

[0023] 本概述部分未具体说明所公开和要求保护的主题的每个实施方案和/或渐进性新颖的方面。相反,本概述仅提供了不同实施方案的初步讨论和优于常规技术和已知领域的新颖性的相应点。对于所公开和要求保护的主题和实施方案的另外的细节和/或可能的视角,读者被引导至如以下进一步讨论的详述部分和本公开的相应附图。

[0024] 为了清楚起见,提出了本文所描述的不同步骤的讨论顺序。通常,本文所公开的步骤可以以任何合适的顺序进行。另外,尽管可以在本公开的不同地方讨论本文所公开的不同特征、技术、配置等中的每个,但意图是这些概念中的每个可以彼此独立地被执行或在适当时彼此组合地执行。因此,所公开和要求保护的主题可以以许多不同的方式实施和考虑。

[0025] 附图简述

[0026] 包括在本说明书中以提供对所公开的主题的进一步理解并且并入和构成本说明书的一部分的附图说明了所公开的主题的实施方案,并且与描述一起用于解释所公开的主题的原理。在这些图中:

[0027] 图1示出在 250°C 下暴露于30个亚剂量的 SOCl_2 、20个亚剂量的吡啶和20个亚剂量的 SOCl_2 -Py的Co样品由原位椭圆偏振光谱法在 635 nm 下测量的 δ 参数(Δ)的变化;

[0028] 图2示出在 250°C 下暴露于30个亚剂量的 BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 的Co样品由原位椭圆偏振光谱法在 635 nm 下测量的 δ 参数(Δ)的变化;和

[0029] 图3示出对于原始的Co和在 250°C 下在2、4、6和8次蚀刻循环之后的Co, (a) Co 2p和(b) Ta 4f区域的XPS扫描,其中每次蚀刻循环按照6(0.4s)/6(0.2s Hhfac)的暴露序列。Ta 4f信号来自在其上沉积有Co的氮化钽(TaN)的薄层。

[0030] 定义

[0031] 除非另有说明,否则说明书和权利要求中所使用的以下术语对于本申请应当具有以下含义。

[0032] 出于所公开和要求保护的主题的目的,周期表族的编号方案根据IUPAC元素周期表。

[0033] 如本文中在短语诸如“A和/或B”中所用的术语“和/或”旨在包括“A和B”、“A或B”、“A”和“B”。

[0034] 术语“取代基”、“基团(radical)”、“基团(group)”和“部分”可以互换使用。

[0035] 如本文所用,术语“含金属络合物”(或更简单地,“络合物”)和“前体”可互换使用,

并且是指可以用于通过气相沉积工艺诸如例如ALD或CVD制备含金属膜的含金属分子或化合物。含金属络合物可以被沉积在、吸附至、分解在、递送至、和/或经过基材或其表面上,以形成含金属膜。

[0036] 如本文所用,术语“含金属膜”不仅包括如以下更全面地定义的元素金属膜,而且还包括包含金属以及一种或多种元素的膜,例如金属氧化物膜、金属氮化物膜、金属硅化物膜、金属碳化物膜等。如本文所用,术语“元素金属膜”和“纯金属膜”可互换使用,并且是指由纯金属组成或基本上由纯金属组成的膜。例如,元素金属膜可以包括100%纯金属,或元素金属膜可以包括至少约70%、至少约80%、至少约90%、至少约95%、至少约96%、至少约97%、至少约98%、至少约99%、至少约99.9%、或至少约99.99%纯金属以及一种或多种杂质。除非上下文另有规定,否则术语“金属膜”应当被解释为意指元素金属膜。

[0037] 如本文所用,使用术语“气相沉积工艺”来指任何类型的气相沉积技术,包括但不限于CVD和ALD。在各种实施方案中,CVD可以采取常规(即,连续流动)CVD、液体注射CVD、或光辅助CVD的形式。CVD也可以采取脉冲技术的形式,即,脉冲CVD。使用ALD以通过使本文所公开的至少一种金属络合物在基材表面上蒸发和/或经过来形成含金属膜。对于常规ALD工艺,参见例如George S. M., 等人 J. Phys. Chem., 1996, 100, 13121-13131。在其他实施方案中,ALD可以采取常规(即,脉冲注射)ALD、液体注射ALD、光辅助ALD、等离子体辅助ALD、或等离子体增强ALD的形式。术语“气相沉积工艺”进一步包括Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications; Jones, A. C.; Hitchman, M. L., Eds., The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; 第1章, 第1-36页中所描述的各种气相沉积技术。

[0038] 在整个描述中,术语原子层蚀刻或ALE是指包括但不限于以下工艺的工艺:(i) 依次将每种反应物(包括 SOCl_2 或 SOCl_2 + 吡啶混合物和Hhfac)引入反应器中,诸如单晶片ALE反应器、半间歇ALD反应器、或间歇炉ALE反应器;(ii) 通过将基材移动或旋转至反应器的不同部分,其中每个部分被惰性气体幕隔开,即,空间ALD/ALE反应器或辊对辊ALD/ALE反应器,将基材暴露于每种反应物,包括 SOCl_2 或 SOCl_2 + 吡啶混合物和Hhfac。

[0039] 如本文所用,术语“特征”是指基材中的开口,其可以由一个或多个侧壁、底表面和上隅角限定。在各种方面,特征可以是通孔、沟槽、触点、双镶嵌等。

[0040] 当与可测量的数值变量结合使用时,术语“约”或“大约”是指变量的指示值和指示值的实验误差内(例如,在平均值的95%置信限内)或在指示值的百分比内(例如,± 10%、± 5%)的变量的所有值,以更大者为准。

[0041] 所公开和要求保护的前体优选地基本上不含水。如本文所用,在其涉及水时,术语“基本上不含”意指通过质子NMR或卡尔·费歇尔滴定测量的小于5000 ppm(按重量计)、优选地通过质子NMR或卡尔·费歇尔滴定测量的小于3000 ppm、更优选地通过质子NMR或卡尔·费歇尔滴定测量的小于1000 ppm并且最优选地通过质子NMR或卡尔·费歇尔滴定测量的小于100 ppm。

[0042] 所公开和要求保护的前体还优选地基本上不含金属离子或金属,诸如 Li^+ (Li)、 Na^+ (Na)、 K^+ (K)、 Mg^{2+} (Mg)、 Ca^{2+} (Ca)、 Al^{3+} (Al)、 Fe^{2+} (Fe)、 Fe^{3+} (Fe)、 Ni^{2+} (Ni)、 Cr^{3+} (Cr)、钛(Ti)、钒(V)、锰(Mn)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)或锌(Zn)。这些金属离子或金属潜在地来自用于合成前体的起始材料/反应器而存在。如本文所用,在其涉及Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、Cr、

Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu或Zn时,术语“基本上不含”意指如通过ICP-MS所测量的小于5 ppm(按重量计)、优选地小于3 ppm并且更优选地小于1 ppm并且最优选地0.1 ppm。

[0043] 除非另有说明,否则“烷基”是指可以是直链、支链(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基等)或环状(例如,环己基、环丙基、环戊基等)的C₁至C₂₀烃基团。这些烷基部分可以是如以下所描述的取代的或未取代的。术语“烷基”是指具有C₁至C₂₀碳的此类部分。应理解,出于结构原因,直链烷基以C₁开始,而支链烷基和直链以C₃开始。此外,进一步应理解,除非另有说明,否则衍生自以下所描述的烷基的部分诸如烷氧基和全氟烷基具有相同的碳数目范围。如果烷基的长度如以上所描述的之外指定,则上述烷基的定义相对于其仍然包括如以上所描述的所有类型的烷基部分,并且关于给定类型的烷基的最小碳数目的结构考虑仍然适用。

[0044] 卤代或卤化是指通过一个键连接至有机部分的卤素,F、Cl、Br或I。在一些实施方案中,卤素是F。在其他实施方案中,卤素是Cl。

[0045] 卤代烷基是指被完全地或部分地卤代的C₁至C₂₀烷基。

[0046] 全氟烷基是指如以上所定义的直链、环状或支链饱和烷基,其中这些氢都已经被氟替代(例如,三氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟异丙基、全氟环己基等)。

[0047] 所公开和要求保护的前体优选地基本上不含来自合成期间所采用的起始材料或合成期间所生成的副产物的有机杂质。实例包括但不限于烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、醚、酯、乙酸酯、胺、酮、酰胺、芳族化合物。如本文所用,术语“不含”有机杂质意指如通过GC测量的1000 ppm或更小、优选地如通过GC测量的500 ppm或更小(按重量计)、最优选地通过GC或用于测定的其他分析方法测量的100 ppm或更小(按重量计)。重要地,当用作沉积含钪膜的前体时,前体优选地具有如通过GC所测量的98 wt.%或更高、更优选地99 wt.%或更高的纯度。

[0048] 本文所使用的章节标题出于组织目的而不应被解释为限制所描述的主题。本申请中所引用的所有文件或文件的部分,包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍和论文,特此出于任何目的通过引用以其整体明确并入本文。如果并入的文献和类似材料中的任一项以与本申请中该术语的定义相矛盾的方式定义术语,则以本申请为准。

[0049] 详述

[0050] 应理解,前述一般描述和以下详细描述两者都是说明性的和解释性的,并且不是对所要求保护的主题的限制。从本说明书中所提供的描述来看,所公开的主题的目的、特征、优点和构思对于本领域技术人员将是显而易见的,并且基于本文出现的描述,所公开的主题将是本领域技术人员容易实行的。任何“优选实施方案”的描述和/或示出用于实践所公开的主题的优选模式的实施例是出于解释的目的而被包括的并且不旨在限制权利要求的范围。

[0051] 对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离本文所公开的公开主题的精神和范围的情况下,基于本说明书中所描述的方面,可以对所公开主题是如何实践的进行修改。

[0052] 在一个实施方案中,所公开和要求保护的主体涉及用于金属及其合金(统称为“金属”)的热ALE加工的方法。该方法通常包括(i) 通过将表面暴露于氯化剂而在金属的表面上形成含氯化金属的层,(ii) 进行第一吹扫以去除任何过量的氯化剂和/或反应产物,(iii) 通过将含氯化金属的层暴露于至少一种挥发剂而在金属的表面上形成挥发性蚀刻

产物,和 (iv) 进行第二吹扫以去除所得挥发性蚀刻产物。在该实施方案的另外的方面,该方法包括 (iA) 形成在步骤 (i) 中使用的氯化剂。在另外的方面,该方法基本上由步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法由步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法基本上由步骤 (iA) (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。在另外的方面,该方法由步骤 (iA) (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成。

[0053] 所公开和要求保护的的主题的具体方面在以下例示。

[0054] 金属

[0055] 如以上所讨论的,所公开和要求保护的的主题涉及金属及其合金(统称为“金属”)的热ALE加工。合适的金属包括但不限于钴、镍、铜、钼、钌、钨和包括其的合金。

[0056] 在一个实施方案中,金属包括钴(Co)。

[0057] 在一个实施方案中,金属包括镍(Ni)。

[0058] 在一个实施方案中,金属包括铜(Cu)。

[0059] 在一个实施方案中,金属包括钼(Mo)。

[0060] 在一个实施方案中,金属包括钌(Ru)。

[0061] 在一个实施方案中,金属包括钨(W)。

[0062] 氯化剂

[0063] 如以上所讨论的,所公开和要求保护的的主题的氯化剂是亚硫酸氯(SOCl_2)或亚硫酸氯和吡啶的反应产物。在不受理论约束的情况下,认为吡啶通过与亚硫酸氯形成反应性加合物来使亚硫酸氯活化以更有效地氯化金属。

[0064] 在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法包括步骤 (iA) 形成在步骤 (i) 中使用的氯化剂。在步骤 (iA) 中,通过将亚硫酸氯(SOCl_2)与吡啶混合来形成氯化剂,并且然后将其用于步骤 (i) 中。在该实施方案的一个方面,在被用于步骤 (i) 中之前,将亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶混合在一起以形成氯化剂。在该实施方案的另一方面,在步骤 (i) 期间将亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶原位混合在一起。在该方面,将有待用步骤 (i) 中的氯化剂处理的金属的表面依次暴露于亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶中的一种,随后暴露于亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶中的另一种。

[0065] 含氯化金属的层

[0066] 如以上所讨论的,所公开和要求保护的的主题的步骤 (i) 包括使氯化剂与金属的表面反应以在表面上形成含氯化金属的层。如本领域技术人员将认识到的,氯化金属的性质取决于所处理的金属。在一个实施方案中,例如,在金属包括钴的情况下,含氯化金属的层的氯化金属具有式 $\text{CoCl}_x(\text{s})$,其中 $x =$ 约1至约2的值。

[0067] 挥发剂

[0068] 在该实施方案的另一方面,步骤 (iii) 至少一种挥发剂包括六氟乙酰丙酮(Hhfac)、乙酰丙酮(Hacac)和甲酸中的一种或多种。在该实施方案的一个方面,该至少一种挥发剂包括六氟乙酰丙酮(Hhfac)。在该实施方案的一个方面,该至少一种挥发剂包括乙酰丙酮(Hacac)。在该实施方案的一个方面,该至少一种挥发剂包括甲酸。

[0069] 在该实施方案的另一方面,步骤 (iii) 挥发性蚀刻产物具有式 $\text{CoCl}_x\text{Hfac}_y(\text{g})$,其中 $x = 0$ 或 1 并且 $y = 1$ 或 2 。在该实施方案的一个方面,步骤 (iii) 挥发性蚀刻产物具有式 $\text{CoCl}(\text{hfac})$ 。在该实施方案的一个方面,步骤 (iii) 挥发性蚀刻产物具有式 $\text{Co}(\text{hfac})_2$ 。

[0070] 温度

[0071] 如以上所讨论的,所公开和要求保护的主题的步骤 (i) 在升高的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约100°C至约350°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约100°C至约200°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约140°C至约325°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约140°C至约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约140°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约150°C至约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约150°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约175°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约200°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约225°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约200°C至约250°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约100°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约110°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约120°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约130°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约140°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约150°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约160°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约170°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约180°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约190°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约200°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约210°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约220°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约230°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约240°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约250°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约260°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约270°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约280°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约290°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约310°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约320°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (i) 在约325°C的温度下进行。在一个优选实施方案中,步骤 (i) 在约350°C的温度下进行。

[0072] 如以上所讨论的,所公开和要求保护的主题的步骤 (iii) 在升高的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约100°C至约350°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约100°C至约200°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约140°C至约350°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约140°C至约325°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约140°C至约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约140°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约150°C至约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约150°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约175°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约200°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约225°C至约275°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约200°C至约250°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约100°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约110°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约120°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约130°C的温度下进行。在一个实

实施方案中,步骤 (iii) 在约140°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约150°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约160°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约170°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约180°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约190°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约200°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约210°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约220°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约230°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约240°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约250°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约260°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约270°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约280°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约290°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约300°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约310°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约320°C的温度下进行。在一个实施方案中,步骤 (iii) 在约325°C的温度下进行。在一个优选实施方案中,步骤 (iii) 在约350°C的温度下进行。

[0073] 在一个实施方案中,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在约相同的温度下进行。在该实施方案的另外的方面,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在相同的温度下进行。在另一个实施方案中,步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在不同的温度下进行。

[0074] 循环

[0075] 如本领域技术人员将理解的,所公开和要求保护的主题的步骤 (i) 和 (iii) 循环地进行以便实现期望的蚀刻程度。所公开和要求保护的方法的单个循环包括:

[0076] (步骤 (i))_n + (步骤 (iii))_m

[0077] 其中n和m各自独立地 = 1-20并且表示步骤 (i) 和步骤 (iii) 各自在单个循环内进行的次数(即,迭代次数)。如本领域技术人员将理解的,所公开和要求保护的方法将包括从步骤 (i) 进行至步骤 (iii) 时的吹扫步骤 (ii) 以及在开始新循环之前(即,从步骤 (iii) 进行至步骤 (i))的另外的吹扫步骤 (iv)。然而,吹扫步骤不必在单个步骤的迭代之间(例如,在步骤 (i) 的多次迭代之间或在步骤 (iii) 的多次迭代之间)进行。因此,单个循环应理解为当进行步骤 (i) 的第一次迭代时开始,并且当在再次进行步骤 (i) 的另一次迭代之前进行最后一次吹扫步骤 (iv) 时结束,而不管在该过程期间进行的吹扫步骤的数目。

[0078] 在一个实施方案中,n和m是相同的。

[0079] 在一个实施方案中,n和m是不同的。

[0080] 在一个实施方案中,n与m相同。在一个实施方案中,n与m不同。

[0081] 在一个实施方案中,n = 1。在一个实施方案中,n = 2。在一个实施方案中,n = 3。在一个实施方案中,n = 4。在一个实施方案中,n = 5。在一个实施方案中,n = 6。在一个实施方案中,n = 7。在一个实施方案中,n = 8。在一个实施方案中,n = 9。在一个实施方案中,n = 10。在一个实施方案中,n = 11。在一个实施方案中,n = 12。在一个实施方案中,n = 13。在一个实施方案中,n = 14。在一个实施方案中,n = 15。在一个实施方案中,n = 16。在一个实施方案中,n = 17。在一个实施方案中,n = 18。在一个实施方案中,n = 19。在一个实施方案中,n = 20。

[0082] 在一个实施方案中, $m = 1$ 。在一个实施方案中, $m = 2$ 。在一个实施方案中, $m = 3$ 。在一个实施方案中, $m = 4$ 。在一个实施方案中, $m = 5$ 。在一个实施方案中, $m = 6$ 。在一个实施方案中, $m = 7$ 。在一个实施方案中, $m = 8$ 。在一个实施方案中, $m = 9$ 。在一个实施方案中, $m = 10$ 。在一个实施方案中, $m = 11$ 。在一个实施方案中, $m = 12$ 。在一个实施方案中, $m = 13$ 。在一个实施方案中, $m = 14$ 。在一个实施方案中, $m = 15$ 。在一个实施方案中, $m = 16$ 。在一个实施方案中, $m = 17$ 。在一个实施方案中, $m = 18$ 。在一个实施方案中, $m = 19$ 。在一个实施方案中, $m = 20$ 。

[0083] 在一个实施方案中, $n = 1$ 并且 $m = 1$ 。在一个实施方案中, $n = 2$ 并且 $m = 2$ 。在一个实施方案中, $n = 3$ 并且 $m = 3$ 。在一个实施方案中, $n = 4$ 并且 $m = 4$ 。在一个实施方案中, $n = 5$ 并且 $m = 5$ 。在一个实施方案中, $n = 6$ 并且 $m = 6$ 。在一个实施方案中, $n = 7$ 并且 $m = 7$ 。在一个实施方案中, $n = 8$ 并且 $m = 8$ 。在一个实施方案中, $n = 9$ 并且 $m = 9$ 。在一个实施方案中, $n = 10$ 并且 $m = 10$ 。在一个实施方案中, $n = 11$ 并且 $m = 11$ 。在一个实施方案中, $n = 12$ 并且 $m = 12$ 。在一个实施方案中, $n = 13$ 并且 $m = 13$ 。在一个实施方案中, $n = 14$ 并且 $m = 14$ 。在一个实施方案中, $n = 15$ 并且 $m = 15$ 。在一个实施方案中, $n = 16$ 并且 $m = 16$ 。在一个实施方案中, $n = 17$ 并且 $m = 17$ 。在一个实施方案中, $n = 18$ 并且 $m = 18$ 。在一个实施方案中, $n = 19$ 并且 $m = 19$ 。在一个实施方案中, $n = 20$ 并且 $m = 20$ 。

[0084] 在一个实施方案中, 在每个循环内步骤 (i) 的每次迭代与步骤 (iii) 的迭代交替(即, 在步骤 (i) 的每次迭代与步骤 (iii) 的迭代之间交替)。在另一个实施方案中, 在每个循环内步骤 (i) 的所有迭代在步骤 (iii) 的迭代开始和完成之前开始和完成。

[0085] 循环次数

[0086] 所公开和要求保护的方法可以包括任何次数的期望循环。在一个实施方案中, 循环次数是约10至约5000。在一个实施方案中, 循环次数是约10至约1000。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约2500。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约1500。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约1000。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约750。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约500。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约300。在一个实施方案中, 循环次数是约50至约200。在一个实施方案中, 循环次数是约10至约50。在一个实施方案中, 循环次数是约150至约4000。在一个实施方案中, 循环次数是约200至约3000。在一个实施方案中, 循环次数是约250至约2500。在一个实施方案中, 循环次数是约350至约2000。在一个实施方案中, 循环次数是约450至约1700。在一个实施方案中, 循环次数是约500至约1500。在一个实施方案中, 循环次数是约750至约1250。在一个实施方案中, 循环次数是约250至约1000。在一个实施方案中, 循环次数是约500至约1000。在一个实施方案中, 循环次数是约750至约1000。

[0087] 在一个实施方案中, 循环次数是约10。在一个实施方案中, 循环次数是约20。在一个实施方案中, 循环次数是约30。在一个实施方案中, 循环次数是约40。在一个实施方案中, 循环次数是约50。在一个实施方案中, 循环次数是约100。在一个实施方案中, 循环次数是约125。在一个实施方案中, 循环次数是约150。在一个实施方案中, 循环次数是约175。在一个实施方案中, 循环次数是约200。在一个实施方案中, 循环次数是约250。在一个实施方案中, 循环次数是约300。在一个实施方案中, 循环次数是约350。在一个实施方案中, 循环次数是约400。在一个实施方案中, 循环次数是约450。在一个实施方案中, 循环次数是约500。在一

个实施方案中,循环次数是约750。在一个实施方案中,循环次数是约1000。在一个实施方案中,循环次数是约1250。在一个实施方案中,循环次数是约1500。在一个实施方案中,循环次数是约1750。在一个实施方案中,循环次数是约2000。在一个实施方案中,循环次数是约2250。在一个实施方案中,循环次数是约2500。在一个实施方案中,循环次数是约2750。在一个实施方案中,循环次数是约3000。在一个实施方案中,循环次数是约3250。在一个实施方案中,循环次数是约3500。在一个实施方案中,循环次数是约4000。在一个实施方案中,循环次数是约4500。在一个实施方案中,循环次数是约5000。

[0088] 时间

[0089] 在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约0.1秒至约60秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约20秒至约60秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约5秒至约20秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约1秒至约5秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约0.2秒至约0.9秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约0.3秒至约0.8秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代可以耗时约0.4秒至约0.7秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.1秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.2秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.3秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.4秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.5秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.6秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.7秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.8秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约0.9秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约1秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约2秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约3秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约4秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约5秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约7秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约10秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约15秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约20秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约30秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约40秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约50秒。在一个实施方案中,步骤 (i) 的每次迭代耗时约60秒。

[0090] 在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约0.1秒至约60秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约20秒至约60秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约5秒至约20秒。在所公开和要求保护的的主题的一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约1秒至约5秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约0.2秒至约0.9秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约0.3秒至约0.8秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代可以耗时约0.4秒至约0.7秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.1秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.2秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.3秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.4秒。在一个实施方案中,步骤

(iii) 的每次迭代耗时约0.5秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.6秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.7秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.8秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约0.9秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约1秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约2秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约3秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约4秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约5秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约7秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约10秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约15秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约20秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约30秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约40秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约50秒。在一个实施方案中,步骤 (iii) 的每次迭代耗时约60秒。

[0091] 在一个实施方案中,循环中步骤 (i) 的每次迭代耗时约相同的时间量。在一个实施方案中,循环中步骤 (i) 的一次或多次迭代耗时的时间量与循环中步骤 (i) 的另一次迭代不同。

[0092] 在一个实施方案中,循环中步骤 (iii) 的每次迭代耗时约相同的时间量。在一个实施方案中,循环中步骤 (iii) 的一次或多次迭代耗时的时间量与循环中步骤 (iii) 的另一次迭代不同。

[0093] 在一个实施方案中,循环中步骤 (i) 的每次迭代耗时与循环中步骤 (iii) 的每次迭代约相同的时间量。在一个实施方案中,循环中步骤 (i) 的每次迭代耗时与循环中步骤 (iii) 的每次迭代不同的时间量。

[0094] 循环的示例性描述

[0095] 在一个实施方案中,例如,一个循环将包括六(6)个0.4秒步骤 (i) 剂量的 SOCl_2 和吡啶,随后是六(6)个0.2秒步骤 (iii) 的Hhfac。该循环可以被描述为“6(0.4s SOCl_2 -Py)/6(0.2s Hhfac)”。

[0096] 例如,在一个实施方案中,一个循环将包括步骤 (i) 一定量的 SOCl_2 蒸气的脉冲、步骤 (iA) 一定量的吡啶蒸气的脉冲和步骤 (iii) 一定量的Hhfac蒸气的脉冲。

[0097] 金属

[0098] 如以上所指出的,所公开和要求保护的方法在某些金属基材上提供选择性热蚀刻。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括钴、镍、铜、钼、钨和钨中的一种或多种的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括钴的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括镍的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括铜的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括钼的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括钨的基材。在一个实施方案中,所公开和要求保护的方法蚀刻包括钨的基材。

[0099] 腔室(反应器)压力

[0100] SOCl_2 压力

[0101] 在一个实施方案中,将 SOCl_2 从一个端口递送到腔室中,而将惰性气体通过相同的端口递送到腔室中。在一个实施方案中,将 SOCl_2 从一个端口递送到腔室中,而将惰性气体

从另一个端口递送到腔室中。在一个实施方案中,SOCl₂通过使惰性气体流过卤化剂、形成混合蒸气来递送。在一个实施方案中,SOCl₂被纯净地递送。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约0.1托至约1.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约0.5托至约5.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约0.5托至约2.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约0.5托至约1.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约0.5托至约0.75托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约1.0托至约5.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约1.0托至约10.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约2.0托至约10.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约10.0托至约25.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约10.0托至约50.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约25.0托至约50.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约50.0托至约75.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约75.0托至约100.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约1.0托至约100.0托。在一个实施方案中,在SOCl₂递送期间腔室中的总压力是约10.0托至约100.0托。

[0102] 递送方法

[0103] 在一个实施方案中,SOCl₂通过蒸气-抽吸(vapor-draw)递送。在一个实施方案中,SOCl₂通过使惰性气体流过SOCl₂的容器递送。

[0104] 步骤(ii)和(iv)吹扫

[0105] 吹扫气体

[0106] 当进行步骤(ii)和/或步骤(iv)时,可以使用任何合适的惰性吹扫气体。在一个实施方案中,吹扫气体包括氩气。在一个实施方案中,吹扫气体包括氮气。

[0107] 在一个实施方案中,步骤(ii)和步骤(iv)中的吹扫气体是相同的。在一个实施方案中,步骤(ii)和步骤(iv)中的吹扫气体是不同的。

[0108] 时间

[0109] 在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间是约0.5秒至约10秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约1秒至约7秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约7秒至约10秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约10秒至约20秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约20秒至约30秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约30秒至约60秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约0.25秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约0.5秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约1秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约2秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约3秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约4秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约5秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约6秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约7秒。在一个实施方案中,步骤(ii)和/或步骤(iv)吹扫时间暴露是约8秒。在一个实施方案中,步

骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约9秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约10秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约12秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约15秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约17秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约20秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约25秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约30秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约40秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约50秒。在一个实施方案中,步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫时间暴露是约60秒。

[0110] 在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和步骤 (iv) 中的吹扫气体流动相同的时间量。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和步骤 (iv) 中的吹扫气体流动不同的时间量。

[0111] 流速

[0112] 当进行步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 时,使吹扫气体在约1 sccm至约2000 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约3 sccm至约8 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约50 sccm至约500 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约500 sccm至约2000 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约1 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约2 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约3 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约4 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约5 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约6 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约7 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约8 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约9 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约10 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约9 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约10 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约50 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约100 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约200 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约300 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约500 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约750 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约1000 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约1250 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约1500 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约1750 sccm下流动。在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和/或步骤 (iv) 吹扫气体在约2000 sccm下流动。

[0113] 在一个实施方案中,使步骤 (ii) 和步骤 (iv) 中的吹扫气体在相同的速率下流

动。在一个实施方案中,使步骤(ii)和步骤(iv)中的吹扫气体在不同的速率下流动。

[0114] 膜

[0115] 所公开和要求保护的的主题进一步包括通过本文所描述的方法制备的膜。

[0116] 在一个实施方案中,通过本文所描述的方法蚀刻的膜具有纵横比为约0至约60的沟槽、通孔或其他形貌特征。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0至约0.5。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.5至约1。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1至约50。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1至约40。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1至约30。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1至约20。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1至约10。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.1。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.2。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.3。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.4。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.5。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.6。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约0.8。在该实施方案的另外的方面,纵横比是约1。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约1。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约2。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约5。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约10。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约15。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约20。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约30。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约40。在该实施方案的另外的方面,纵横比大于约50。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括钴、镍、铜、钼、钨和钨。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括钴。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括镍。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括铜。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括钼。在前述实施方案及其方面的另外的方面,金属包括钨。

[0117] 在另一个实施方案中,通过本文所描述的方法蚀刻的膜具有约1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约250 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 至约250 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约1 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约4 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约7.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约10 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约15 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约20 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约30 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约40 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约50 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约60 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约80 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约100 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约150 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方

案的另外的方面,膜具有约200 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。在该实施方案的另外的方面,膜具有约250 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

实施例

[0118] 现在将参考本公开的更具体实施方案和为这些实施方案提供支持的实验结果。以下给出实施例以更全面地说明所公开的主题并且不应当被解释为以任何方式限制所公开的主题。

[0119] 对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离所公开的主题的精神或范围的情况下,可以对所公开的主题和本文所提供的具体实施例进行各种修改和变化。因此,意图是所公开的主题,包括由以下实施例所提供的描述,涵盖落入任何权利要求及其等同物的范围内的所公开主题的修改和变化。

[0120] 材料和方法:

[0121] 对于实施例1至5,蚀刻工艺在温壁腔室系统中进行。系统包括配备有原位多波长椭圆偏振计的加工腔室、负载锁和配备有俄歇电子光谱仪(AES)的超高真空分析腔室。将样品在2英寸不锈钢盘(puck)上引入系统中,该盘可以使用线性传送臂在腔室之间传送。在加工期间,使用两个PID控制的卤素灯将样品加热至恒定温度。使用氩气(99.999%纯度,Arc3气体)作为载体和吹扫气体,流速为95 sccm,如由质量-流量控制器设定的。使用涡轮泵(Seiko-Seiki STP-300C)和位于涡轮泵之前用于控制操作压力(其被设置在400毫托)的具有节流阀的前级泵(Alcatel 2021a)将加工腔室泵出。亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶获得自Millipore Sigma。

[0122] 对于实施例6至10,ALE工艺在具有加热至130°C的喷头式盖的ALD系统中进行。该ALD系统具有容纳高达300 mm直径晶片尺寸的能力。该ALD系统具有加热基座,晶片被放置在该基座上。对于每个实验,将44 mm×44 mm测试基材布置在300 mm硅载体晶片上。将基座加热至比预期样品温度高约10—20°C的温度以适应贯穿载体晶片的温度梯度。亚硫酸氯(SOCl_2)、吡啶和六氟乙酰丙酮(Hhfac)获得自Millipore Sigma。所有化学品都通过来自设置至30°C的安瓿的脉冲蒸气计量加入。所有化学品都一次一种地计量加入ALD系统中,即没有化学品同时计量加入。在化学品计量加入期间,将化学品在400—600 sccm的氩气吹扫流中稀释,并且将ALD腔室压力维持在2000毫托。在每次化学品计量加入之后,将腔室用约2000 sccm的氩气吹扫60秒。使用X射线荧光测量膜厚度。

[0123] 实施例1: SOCl_2 (单独)相对于吡啶(单独)相对于 SOCl_2 +吡啶

[0124] 比较了在250°C下 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入相对于暴露于各自单独地 SOCl_2 或吡啶之间的Co的表面变化。通过追踪来自原位椭圆偏振光谱法在635 nm下测量的 δ 参数来监测反应物暴露后Co的表面变化。测试的Co基材具有在Si上的3 nm TaN粘附层上溅射的Co的30 nm层。使用~1.5 cm×1.5 cm的Co基材进行实验,无需表面清洁。使用0.4 s SOCl_2 的亚剂量和吡啶共同计量加入(SOCl_2 -Py)。

[0125] Co基材的起始 δ 参数在约135至约142之间变化,这可能是由于存在杂质和表面氧化钴层。如图1中所示,在单独暴露于 SOCl_2 (30个亚剂量)或吡啶(320个亚剂量)之后, δ 参数(Δ ;在635 nm下测量)没有变化,而 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入(20个亚剂量)导致 δ 参数从约135显著降低至约120。这些结果表明,当单独计量加入 SOCl_2 或吡啶时,Co基材上无反

应发生。在另一方面,该数据证实,在 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入时, δ 参数出现出乎意料的大幅下降(即,尽管Co表面对单独地 SOCl_2 或吡啶没有反应性,但对 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入具有反应性)。

[0126] 实施例2:其他氯化剂

[0127] 如图2中所示,在类似的条件下(例如,在 250°C 下)分析其他已知的氯化剂以确定它们是否会表面氯化Co表面。测试剂包括: BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。在图2中,可以看出在 BCl_3 、 TiCl_4 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 和 AlCl_3 中的每种分别30个剂量之后, δ 参数(Δ ;在635 nm下测量)无显著变化。该数据表明Co表面对 BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 是非反应性的。

[0128] 实施例3:通过 SOCl_2 + 吡啶的钴氯化

[0129] 使用原位俄歇电子能谱(AES)分析在 250°C 下 SOCl_2 和吡啶共同计量加入之后的表面化学变化。在 SOCl_2 -Py暴露之前和之后,来自Co的原位AES的原子百分比(at.%)测量元素组成(表1)。在表1中,由于表面氧化钴的存在,原始Co表面示出约36 at.%的Co和38 at.%的氧(O)、21 at.%的衍生自外来碳或杂质的碳(C)以及5 at.%的氯(Cl)。在10个亚剂量的 SOCl_2 -Py之后,Cl at.%示出从5 at.%至32 at.%的显著增加。Cl含量的增加证实了暴露于 SOCl_2 -Py时钴的氯化。

	Co (at.%)	Cl (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Ta (at.%)
[0130] 原始 Co	36	5	38	21	0
10 (SOCl_2 -Py)	29	34	24	13	0

[0131] 表1. 来自原位AES的元素组成,其示出原始Co和在 250°C 下暴露于十(10)个0.4秒亚剂量的 SOCl_2 -Py之后Co的Co、Cl、O、C和Ta的原子百分比(at.%)。

[0132] 实施例4:使用 SOCl_2 + 吡啶和Hhfac的钴ALE

[0133] 使用非原位X射线光电子能谱(XPS)进行化学分析以确定在 250°C 下不同蚀刻循环之后Co的蚀刻。蚀刻循环将进行 SOCl_2 和吡啶共同计量加入(SOCl_2 -Py)的六(6)个0.4秒亚剂量,随后是Hhfac的六(6)个0.2秒亚剂量(蚀刻循环暴露序列6(0.4s SOCl_2 -Py)/6(0.2s Hhfac))。在 250°C 下在2、4、6和8次蚀刻循环之后,在图3中显示了Co 2p和Ta 4f的高分辨率扫描。所有Co样品均示出衍生自 CoO_x 的Co峰,以约797和781 eV为中心(图3a)。随着蚀刻循环次数的增加,Co峰强度降低。另外,在施加6或更多次蚀刻循环之后出现位于26.5和28.2 eV的Ta峰(图3b)。Co信号的减少,伴随Ta信号的出现,证实了由于蚀刻而去除Co膜。

[0134] 实施例5:使用 SOCl_2 + 吡啶和Hhfac的钴ALE

[0135] 表2总结了使用原位AES测量的温度对Co的蚀刻的影响/依赖性。分析分别在 140°C 、 170°C 、 250°C 和 275°C 下6次蚀刻循环之后的Co基材的元素组成(蚀刻循环暴露序列6(0.4s SOCl_2 -Py)/6(0.2s Hhfac))。在 250°C 和 275°C 下,样品在6次蚀刻循环之后示出约2 at.%至0 at.%的Co,表明Co膜大部分被去除,而Ta强度是约18 at.%至约19 at.%。然而,随着温度降低至 140°C ,留下的Co的量增加至24 at.%。这表明在更低温度下去除更少的Co,并且因此蚀刻工艺是温度依赖性的。

	温度	Co (at.%)	Cl (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Ta (at.%)
[0136]	140°C	24	62	8	6	0
	170°C	21	55	13	10	0
	250°C	2	8	13	43	19
	275°C	0	6	19	46	18

[0137] 表2. 来自原位AES的元素组成,其示出在140°C至275°C的温度下6次蚀刻循环之后Co的Co、Cl、O、C和Ta的原子百分比(at.%)。

[0138] 实施例6:使用SOCl₂、吡啶、和/或Hhfac的钴ALE

[0139] 在本实施例中的每个实验中,样品是44 mm×44 mm硅样品,其通过物理气相沉积(PVD)涂覆有大约166 - 182 Å的Co。Co的初始电阻率是大约28 - 33 μohm-cm。在本实施例中,对于260°C的大致样品温度,将基座温度设置在270°C。

[0140] 将每个Co样品在300 mm硅载体晶片上负载到ALD系统中并且经受20次ALE循环。每次循环由连续剂量的两种或三种的以下化学品组成:亚硫酸氯、吡啶、和/或Hhfac。在每个剂量之后用氩气吹扫ALD系统。使用与3步工艺相同的工艺进行另外的实验,但仅将氩气载气计量加入ALD系统中,以评估工艺条件(即,温度)对Co膜的影响。结果总结于以下表3中。对于不包括SOCl₂和Hhfac的工艺,未观察到蚀刻。SOCl₂/吡啶/Hhfac工艺产生最大的蚀刻,而吡啶/SOCl₂/Hhfac工艺示出与SOCl₂/Hhfac工艺相似的结果。对于暴露于任何蚀刻化学品的样品相对于单独地在氩气中加工的样品,在电阻率方面没有显著差异。然而,相对于未加工的Co,所有工艺均示出电阻率的显著降低。

	第一剂量	第二剂量	第三剂量	Co 厚度变化 (Å)	加工之后的 Co 电阻率 (μohm-cm)
[0141]	吡啶	SOCl ₂	Hhfac	-11 ± 2	23.2 ± 3.4
	SOCl ₂	吡啶	Hhfac	-15 ± 2	19.7 ± 0.5
	SOCl ₂	Hhfac	无	-10 ± 2	19.8 ± 1.2
	吡啶	Hhfac	无	无变化	20.2 ± 0.5
	SOCl ₂	吡啶	无	无变化	21.0 ± 0.3
	氩气	氩气	氩气	无变化	20.9 ± 2.1

[0142] 表3. 来自Co ALE实验的结果。每个实验由第一剂量、第二剂量以及在某些情况下还有第三剂量组成,重复20次,每个剂量之间进行吹扫。

[0143] 实施例7:使用SOCl₂和Hhfac的钴ALE

[0144] 在本实施例中的每个实验中,样品是44 mm×44 mm硅样品,其通过物理气相沉积(PVD)涂覆有大约169 - 209 Å的Co。Co的初始电阻率是大约28 - 33 μohm-cm。在本实施例中,对于200°C、230°C、或260°C的大致样品温度,分别将基座温度设置在210°C、240°C、或270°C。

[0145] 将每个Co样品在300 mm硅载体晶片上负载到ALD系统中并且经受20、40、或60次ALE循环。每次循环由连续剂量的亚硫酸氯和Hhfac组成。在每个剂量之后用氩气吹扫ALD系统。结果总结于以下表4中。对于低至200°C的样品温度,观察到显著的Co蚀刻。Co蚀刻的量随着温度和循环计数而增加。对Co厚度变化相对于循环计数的线性拟合产生在230°C下约32次循环的延迟之后约1.2 Å/循环和在260°C下约16次循环的延迟之后约3.0 Å/循环的蚀

刻/循环。对于具有高达约13 Å的蚀刻的样品,电阻率低于ALE之前的值。然而,具有更大蚀刻的样品示出随着蚀刻量而增加的电阻率。相对于表4中的其他样品,在260°C下加工60次循环的样品示出最大的蚀刻(129±2 Å),具有无与伦比的高电阻率。

样品温度 (°C)	ALE 循环的次数	Co 厚度变化 (Å)	加工之后的 Co 电阻率 (μohm-cm)
200	40	-8 ± 2	24.8 ± 0.1
230	40	-11 ± 2	20.9 ± 0.1
[0146] 230	60	-32 ± 2	27.6 ± 5.0
230	80	-59 ± 2	33.6 ± 8.5
260	20	-10 ± 2	19.8 ± 1.2
260	40	-79 ± 2	49.8 ± 9.9
260	60	-129 ± 2	>1,000

[0147] 表4. 来自Co ALE实验的结果。每个实验由第一剂量的SOCl₂和第二剂量的Hhfac的若干次循环组成,每个剂量之间进行吹扫。

[0148] 实施例8:使用SOCl₂、吡啶和Hhfac的钴ALE

[0149] 在本实施例中的每个实验中,样品是44 mm×44 mm硅样品,其通过物理气相沉积(PVD)涂覆有大约169 - 207 Å的Co。Co的初始电阻率是大约28-33 μohm-cm。在本实施例中,对于200°C、230°C、或260°C的大致样品温度,分别将基座温度设置在210°C、240°C、或270°C。

[0150] 将每个Co样品在300 mm硅载体晶片上负载到ALD系统中并且经受20、40、或60次ALE循环。每次循环由连续剂量的亚硫酸氯,随后是吡啶,随后是Hhfac组成。在每个剂量之后用氩气吹扫ALD系统。结果总结于以下表5中。对于低至230°C的样品温度,观察到显著的Co蚀刻。Co蚀刻的量通常随着温度和循环计数而增加。对于在230°C下以40或60次ALE循环蚀刻的样品,蚀刻量是相同的;这可以归因于与Co表面上的自然氧化物有关的影响,或样品之间的不均匀性。对Co厚度变化相对于循环计数的线性拟合产生在230°C下约26次循环的延迟之后约1.2 Å/循环和在260°C下约15次循环的延迟之后约3.7 Å/循环的蚀刻/循环。对于具有高达约25 Å的蚀刻的样品,电阻率低于ALE之前的值。然而,具有更大蚀刻的样品示出随着蚀刻量而增加的电阻率。相对于表5中的其他样品,在260°C下加工40次循环或60次循环的样品示出最大的蚀刻(分别为97±2 Å或163±2 Å),具有无与伦比的高电阻率。

样品温度 (°C)	ALE 循环的次数	Co 厚度变化 (Å)	加工之后的 Co 电阻率 (μohm-cm)
200	40	-3 ± 2	23.4 ± 0.2
230	40	-25 ± 2	20.9 ± 0.8
[0151] 230	60	-25 ± 2	23.0 ± 0.5
230	80	-73 ± 2	43.1 ± 22.4
260	20	-15 ± 2	19.7 ± 0.5
260	40	-97 ± 2	>1,000
260	60	-163 ± 2	>1,000

[0152] 表5. 来自Co ALE实验的结果。每个实验由第一剂量的 SOCl_2 、第二剂量的吡啶和第三剂量的Hhfac的若干次循环组成,每个剂量之间进行吹扫。

[0153] 实施例9:使用 SOCl_2 和Hhfac的钼ALE

[0154] 在本实施例中的每个实验中,样品是44 mm×44 mm硅样品,其通过物理气相沉积(PVD)涂覆有大约200 Å的Mo。Mo的初始电阻率是大约21 - 22 $\mu\text{ohm-cm}$ 。在本实施例中,对于200°C或260°C的大致样品温度,分别将基座温度设置在210°C或270°C。将每个Mo样品在300 mm硅载体晶片上负载到ALD系统中并且经受40次ALE循环。每次循环由连续剂量的亚硫酸氯和Hhfac组成。在每个剂量之后用氩气吹扫ALD系统。

[0155] 在200°C下的ALE之后,Mo厚度或电阻率没有显著变化。

[0156] 在260°C下的ALE之后,去除大约9 Å的Mo,并且Mo电阻率没有显著变化。

[0157] 实施例10:使用 SOCl_2 、吡啶和Hhfac的钼ALE

[0158] 在本实施例中的每个实验中,样品是44 mm×44 mm硅样品,其通过物理气相沉积(PVD)涂覆有大约200 Å的Mo。Mo的初始电阻率是大约21 - 22 $\mu\text{ohm-cm}$ 。在本实施例中,对于200°C或260°C的大致样品温度,分别将基座温度设置在210°C或270°C。

[0159] 将每个Mo样品在300 mm硅载体晶片上负载到ALD系统中并且经受40次ALE循环。每次循环由连续剂量的亚硫酸氯,随后是吡啶,随后是Hhfac组成。在每个剂量之后用氩气吹扫ALD系统。

[0160] 在200°C下的ALE之后,Mo厚度或电阻率没有显著变化。

[0161] 在260°C下的ALE之后,去除大约11 Å的Mo,并且Mo电阻率没有显著变化。

[0162] 实施例总结

[0163] 在实施例1-5中已经示出,使用亚硫酸氯(SOCl_2)和吡啶的组合作为用于Co的热ALE的表面氯化试剂。真空AES揭示,用吡啶- SOCl_2 共同计量加入导致在Co表面上约30 at.% Cl。特别地,比较了在250°C下 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入相对于暴露于各自单独地 SOCl_2 、吡啶和其他已知氯化剂之间的Co的表面变化。通过追踪来自原位椭圆偏振光谱法在635 nm下测量的 δ 参数来监测反应物暴露后Co的表面变化。 SOCl_2 和吡啶的共同计量加入示出 δ 值的显著降低,而其他测试材料未观察到此类变化。

[0164] 另外,原位AES分析揭示由于共同计量加入引起的表面变化,而单独用 SOCl_2 、吡啶或其他已知氯化剂的对比计量加入没有变化。用非原位XPS证实了Co的去除,其中在 SOCl_2 -py/Hhfac的连续暴露时,Co含量随着来自下层Ta₂N层的Ta信号的增加而降低。此外,使用 SOCl_2 -py/Hhfac的蚀刻行为被证明是可控制的,即其温度依赖性。

[0165] 使用300 mm ALD反应器的实验(实施例6-10)表明,可以通过使 SOCl_2 和Hhfac循环或通过使 SOCl_2 、吡啶和Hhfac循环来可控地蚀刻Co。如果 SOCl_2 或Hhfac未包含在ALE循环中,则不发生蚀刻。对于约200°C至约260°C的样品温度,获得了约1 Å/循环至约4 Å/循环的蚀刻/循环的值。通过该工艺去除高达约25 Å的Co,而Co电阻率没有显著变化。Mo也可以在260°C下蚀刻,Mo电阻率没有显著变化。在大多数情况下,使用 SOCl_2 、吡啶和Hhfac的工艺在其他相似的蚀刻条件下示出比使用 SOCl_2 和Hhfac的工艺更大的蚀刻。

[0166] 尽管已经以一定程度的特殊性描述和说明了所公开和要求保护的主体,但应理解,本公开仅作为实例进行,并且在不脱离所公开和要求保护的主体之精神和范围的情况下,本领域技术人员可以诉诸于条件和步骤的顺序的许多变化。

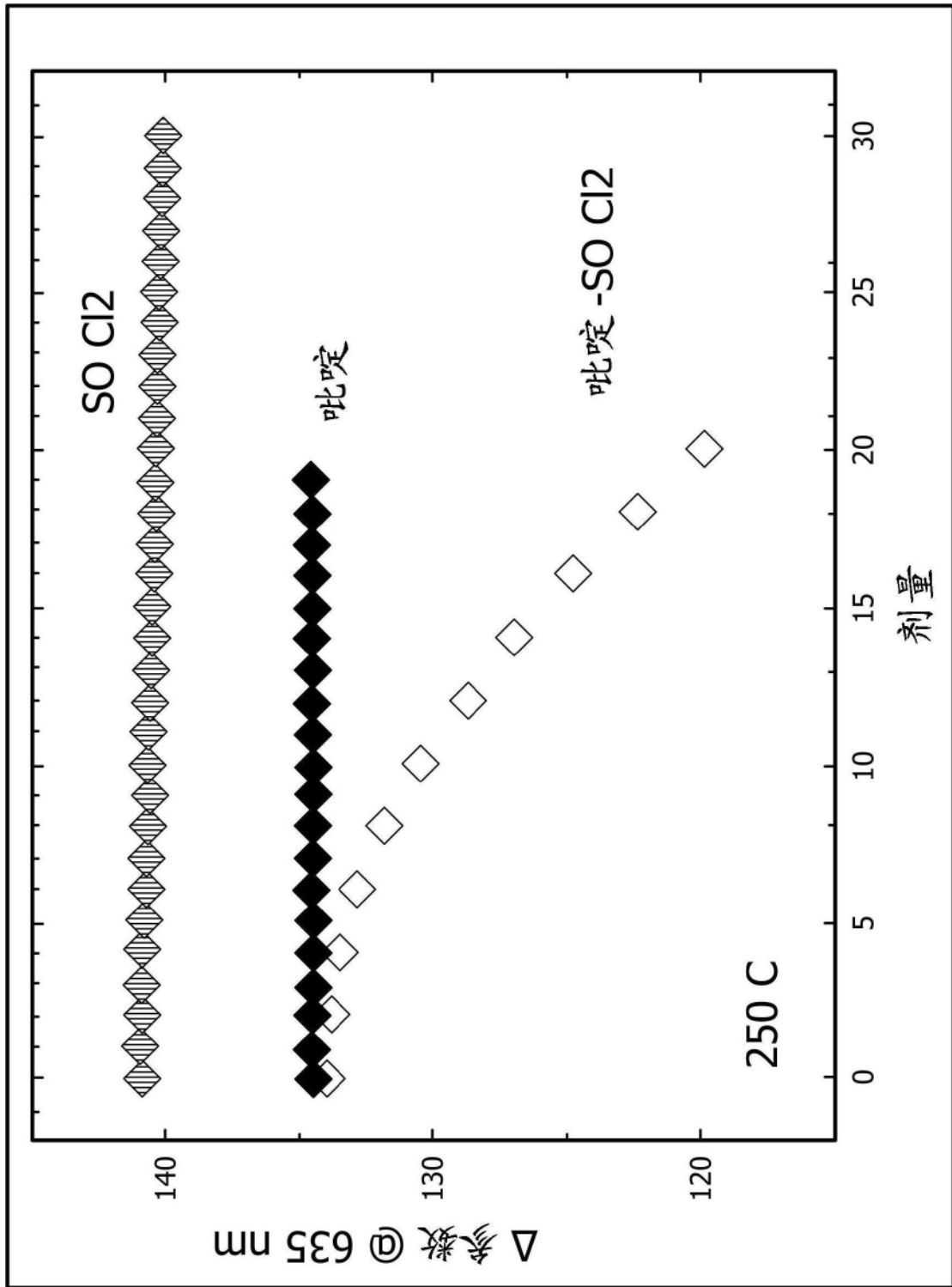


图1

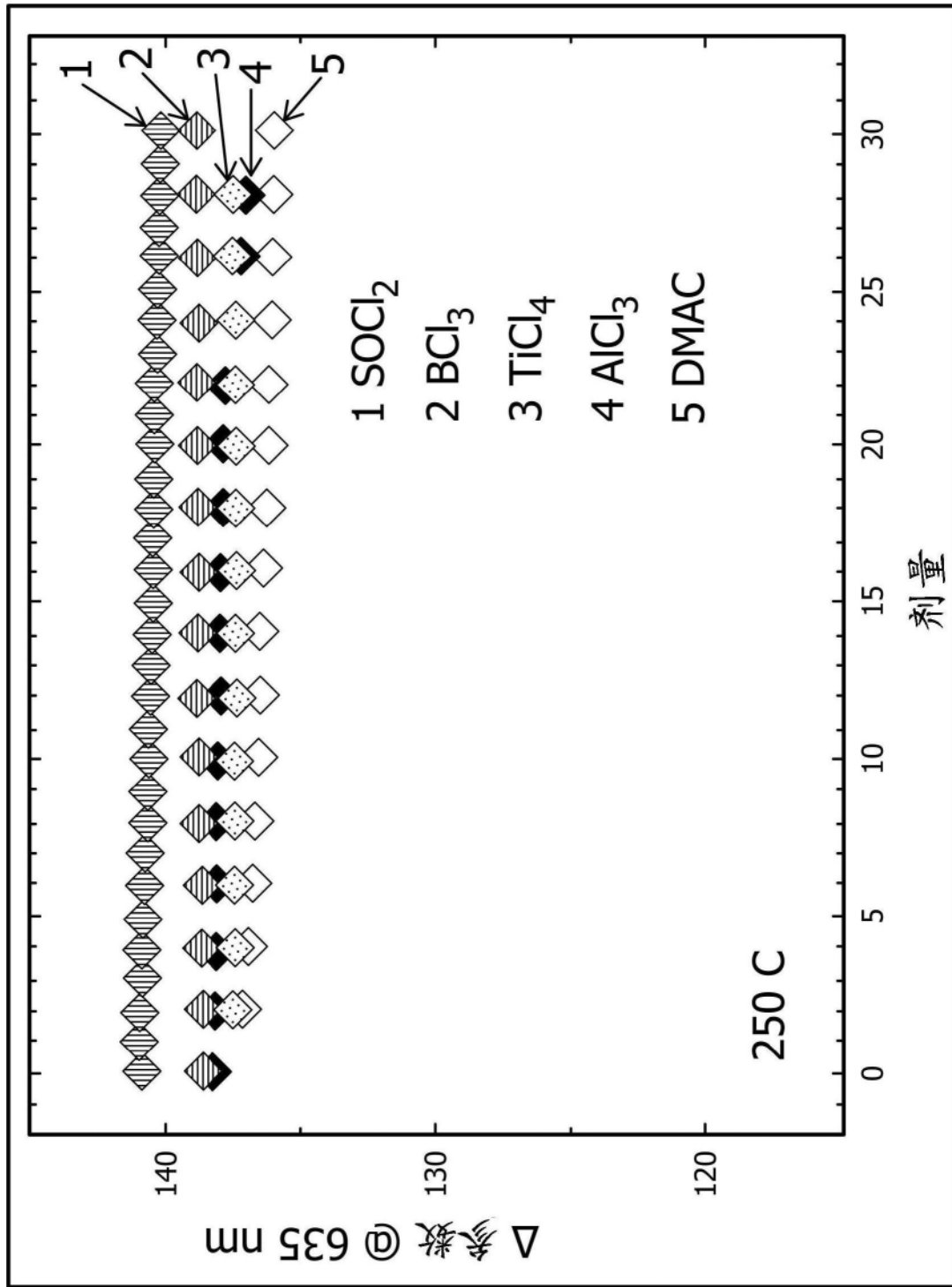


图2

