



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115428130 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 02

(21) 申请号 202180012310.3

史蒂文·M·乔治

(22) 申请日 2021.02.01

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

专利代理师 蔡胜有 孙雅雯

62/969,567 2020.02.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2022.08.02

H01L 21/311 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01L 21/02 (2006.01)

PCT/US2021/016076 2021.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/158482 EN 2021.08.12

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

申请人 科罗拉多大学董事会

(72) 发明人 奥米德·赞迪 保罗·阿贝尔

雅克·法戈特 大卫·齐沃特科

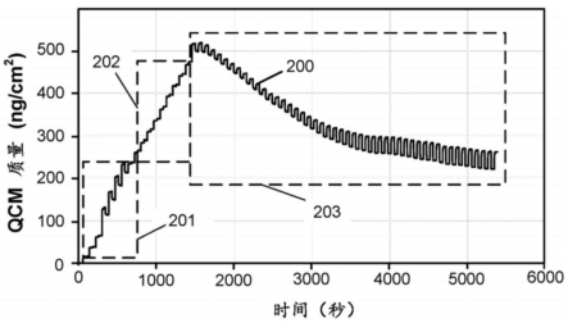
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

在选择性原子层蚀刻中使用超薄蚀刻停止层的方法

(57) 摘要

一种用于使用超薄蚀刻停止层 (ESL) 选择性蚀刻材料的方法,其中在使用原子层蚀刻 (ALE) 下该ESL在厚度小至大约一个单层下是有效的。一种衬底加工方法,其包括在衬底上沉积第一膜,在该第一膜上沉积第二膜,以及使用ALE工艺相对于该第一膜选择性地蚀刻该第二膜,其中蚀刻在该第二膜和该第一膜的界面处自终止。



1. 一种衬底加工方法,该方法包括:
在衬底上沉积第一膜;
在该第一膜上沉积第二膜;以及
使用原子层蚀刻(ALE)工艺相对于该第一膜选择性地蚀刻该第二膜,其中该蚀刻在该第二膜和该第一膜的界面处自终止。
2. 如权利要求1所述的方法,其中,该ALE工艺包括交替气态暴露第一反应物和第二反应物。
3. 如权利要求2所述的方法,其中,该ALE工艺包括在没有等离子体激发该第一反应物和该第二反应物的情况下进行的热ALE工艺。
4. 如权利要求1所述的方法,其中,该第一膜和该第二膜是介电膜。
5. 如权利要求1所述的方法,其中,该第一膜和该第二膜包括选自由 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 HfO_2 组成的组的不同金属氧化物膜。
6. 如权利要求1所述的方法,其中,该第二膜包括 Al_2O_3 膜。
7. 如权利要求6所述的方法,其中,在原子层沉积(ALD)工艺中,使用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 H_2O 的交替气体暴露来沉积该 Al_2O_3 膜。
8. 如权利要求1所述的方法,其中,该ALE工艺包括交替气态暴露1) HF 和2) $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 SiCl_4 或 TiCl_4 。
9. 如权利要求1所述的方法,其中,该第一膜包括 ZrO_2 膜。
10. 如权利要求9所述的方法,其中,该 ZrO_2 膜具有大约一个单层的均匀厚度。
11. 如权利要求9所述的方法,其中,在原子层沉积(ALD)工艺中,使用 ZrCl_4 和 H_2O 的交替气体暴露来沉积该 ZrO_2 膜。
12. 根据权利要求1所述的方法,该方法进一步包括:
在去除之后,使用附加的ALE工艺蚀刻该第一膜。
13. 如权利要求12所述的方法,其中,该ALE工艺包括交替气态暴露第一反应物和第二反应物,并且该附加的ALE工艺包括交替气态暴露该第一反应物和不同于该第二反应物的第三反应物。
14. 如权利要求13所述的方法,其中,该ALE工艺和该附加的ALE工艺在没有等离子体激发该第一反应物、该第二反应物和该第三反应物的情况下进行。
15. 如权利要求13所述的方法,其中,该第一膜包括 ZrO_2 膜,该第二膜包括 Al_2O_3 膜,该第一反应物包括 HF ,该第二反应物包括 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$,并且该第三反应物包括 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。
16. 一种衬底加工方法,该方法包括:
提供含有在衬底上的第一膜和在该第一膜上的第二膜的衬底;
使用相对于该第一膜选择性蚀刻该第二膜的热原子层蚀刻(ALE)工艺开始蚀刻该第二膜;
使用该ALE工艺去除该第二膜,其中该蚀刻在该第二膜和该第一膜的界面处自终止;以及
在该去除之后,使用附加的ALE工艺蚀刻该第一膜,其中该ALE工艺包括交替气态暴露第一反应物和第二反应物,并且该附加的ALE工艺包括交替气态暴露该第一反应物和不同于该第二反应物的第三反应物,并且其中该ALE工艺和该附加的ALE工艺在没有等离子体激

发该第一反应物、该第二反应物和该第三反应物的情况下进行。

17. 一种衬底加工方法, 该方法包括:

在衬底上沉积 ZrO_2 膜:

在该 ZrO_2 膜上沉积 Al_2O_3 膜;

使用相对于该 ZrO_2 膜选择性蚀刻该 Al_2O_3 膜的热原子层蚀刻 (ALE) 工艺开始蚀刻该 Al_2O_3 膜; 以及

使用该热ALE工艺去除该 Al_2O_3 膜, 其中该蚀刻在该 Al_2O_3 膜和该 ZrO_2 膜的界面处自终止。

18. 如权利要求17所述的方法, 其中, 该热ALE工艺包括交替气态暴露HF和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 。

19. 如权利要求17所述的方法, 其中, ZrO_2 膜具有大约一个单层的均匀厚度。

20. 根据权利要求17所述的方法, 该方法进一步包括:

在该去除之后, 使用附加的热ALE工艺蚀刻该 ZrO_2 膜, 该附加的热ALE工艺包括交替气态暴露HF和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。

在选择性原子层蚀刻中使用超薄蚀刻停止层的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年2月3日提交的标题为“METHOD FOR USING ULTRA-THIN ETCH STOP LAYERS IN SELECTIVE ATOMIC LAYER ETCHING[在选择性原子层蚀刻中使用超薄蚀刻停止层的方法]”的美国临时专利申请号62/969,567的优先权;该美国临时专利申请的披露内容通过援引以其全文明确并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及半导体制造和半导体装置的领域,并且更特别地涉及一种在半导体加工中使用超薄无机蚀刻停止层的方法。

背景技术

[0004] 在半导体和相关工业中,纳米结构和纳米图案的制造要求在沉积和蚀刻不同材料时实现近原子水平的精度和选择性。实例包括精细互连特征的金属填充,以及用于场效应晶体管和其他低于10nm尺度的纳米装置的超薄栅电介质和超薄沟道的形成。原子层沉积(ALD)和原子层蚀刻(ALE)工艺可以定义先进半导体制造所需的原子层生长和去除,基于沉积/回蚀方法和高纵横比结构中的共形蚀刻来生产超光滑薄膜。

发明内容

[0005] 描述了用于使用超薄蚀刻停止层(ESL)选择性蚀刻材料的方法,其中当使用ALE工艺时,ESL在厚度小至大约一个单层下是有效的。

[0006] 根据一个实施例,衬底加工方法包括在衬底上沉积第一膜,在第一膜上沉积第二膜,以及使用ALE工艺相对于第一膜选择性地蚀刻第二膜,其中蚀刻在第二膜和第一膜的界面处自终止。

[0007] 根据另一个实施例,衬底加工方法包括提供含有在衬底上的第一膜和在第一膜上的第二膜的衬底,使用相对于第一膜选择性蚀刻第二膜的ALE工艺开始蚀刻第二膜,以及使用ALE工艺去除第二膜,其中蚀刻在第二膜和第一膜的界面处自终止。该方法进一步包括:在去除之后,使用附加的ALE工艺蚀刻第一膜,其中ALE工艺包括交替气态暴露第一反应物和第二反应物,并且该附加的ALE工艺包括交替气态暴露第三反应物和第四反应物,并且其中ALE工艺和附加的ALE工艺在没有等离子体激发第一反应物、第二反应物、第三反应物和第四反应物的情况下进行。根据一个实施例,第一膜具有大约一个单层的均匀厚度。

[0008] 根据另一个实施例,衬底加工方法包括在衬底上沉积 ZrO_2 膜,在 ZrO_2 膜上沉积 Al_2O_3 膜,使用相对于 ZrO_2 膜选择性蚀刻 Al_2O_3 膜的热ALE工艺开始蚀刻 Al_2O_3 膜,以及使用热ALE工艺去除 Al_2O_3 膜,其中蚀刻在 Al_2O_3 膜和 ZrO_2 膜的界面处自终止。根据一个实施例, ZrO_2 膜具有大约一个单层的均匀厚度。根据一个实施例,热ALE工艺包括交替气态暴露HF和 $Al(CH_3)_3$ 。根据一个实施例,该方法进一步包括在去除之后,使用附加的热ALE工艺蚀刻 ZrO_2 膜,该工艺包括交替气态暴露HF和 $Al(CH_3)_2Cl$ 。

附图说明

[0009] 在附图中：

[0010] 图1A-1E示意性地示出了根据本发明的实施例的一种加工层结构的方法；

[0011] 图2示出了根据本发明的实施例，在沉积/蚀刻工艺过程中用石英晶体微量天平(QCM)追踪的衬底质量变化；

[0012] 图3示出了根据本发明的实施例，在沉积/蚀刻工艺过程中用QCM追踪的衬底质量变化；

[0013] 图4示出了根据本发明的实施例通过QCM测量的蚀刻速率；

[0014] 图5示出了根据本发明的实施例，在ALE工艺过程中用QCM追踪的衬底质量变化；以及

[0015] 图6以表格形式示出了根据本发明实施例的可以用于选择性ALE的蚀刻反应物和材料的组合的实例。

具体实施方式

[0016] 在半导体装置的制造中，在材料堆叠体中使用ESL以在不同材料的界面处停止蚀刻工艺，或者保护下面的材料不被蚀刻。本发明的实施例描述了ESL的使用，该ESL可以只有一个单层(原子层)厚，并且可以在一个或多个加工室中原位沉积和随后去除。本文描述的方法可以显著减少半导体装置制造中的加工时间和材料使用，并且允许在纳米尺寸的空间和3D特征中沉积/蚀刻加工。此外，该方法可以减少在半导体装置中集成材料的多堆叠体的过程中与应力积累相关的问题。

[0017] 根据一个实施例，描述了用于使用超薄ESL选择性蚀刻材料的方法，其中在ALE加工中，ESL在厚度小至大约一个单层下是有效的。ALE是使用顺序和自限制反应去除材料薄层的蚀刻技术。在没有等离子体激发的情况下进行的热ALE使用自饱和和自终止的顺序热驱动反应步骤提供了各向同性的原子级蚀刻控制。热ALE蚀刻机制可以包括氟化和配体交换、转化蚀刻以及氧化和氟化反应。蚀刻精度可以达到原子级尺寸，并且可以实现大面积的均匀衬底蚀刻。可以使用本发明的实施例加工的衬底的实例包括半导体材料(例如，Si)的薄晶片，其通常在半导体制造中发现并且可以具有100mm、200mm、300mm或更大的直径。然而，可以使用其他类型的衬底，例如用于制造太阳能电池板的衬底。

[0018] 图1A-1E示意性地示出了根据本发明的实施例的一种加工层结构的方法。如在图1A中示意性地示出的，该方法包括提供含有基础材料100(例如，硅晶片)的衬底1，以及在基础材料100上的底部膜102。尽管在图1A中未示出，但是衬底1可以含有一个或多个附加的膜和材料以及一个或多个简单或先进的图案化特征。

[0019] 在图1B中，该方法进一步包括在底部膜102上沉积第一膜104。根据本发明的实施例，第一膜104可以用作ESL。在一个实例中，第一膜104是介电膜。在一些实例中，第一膜102可以包括具有通式 M_xO_y 的金属氧化物膜，其中x和y是整数。实例包括 ZrO_2 和 Al_2O_3 。在一个实例中，第一膜104可以包括 ZrO_2 ，其可以使用ALD加工均匀地沉积在基础材料100上。然而，第一膜102不限于金属氧化物，并且可以包括其他材料或由其组成，例如氧化物、氮化物、氮氧化物和在半导体装置中发现的其他材料。

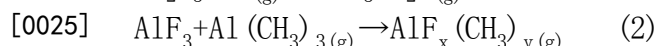
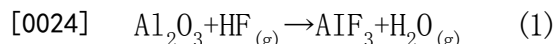
[0020] 在图1C中，该方法进一步包括在第一膜104上沉积第二膜106，其中第二膜106含有

与第一膜104不同的材料。根据本发明的实施例,第一膜104可用于在第二膜106和第一膜104的界面处停止后续蚀刻工艺,或者保护第一膜102不被蚀刻。在一个实例中,第二膜106是介电膜。在一些实例中,第二膜106可以包括具有通式 M_xO_y 的金属氧化物膜,其中x和y是整数。实例包括 ZrO_2 、 HfO_2 和 Al_2O_3 。在一个实例中,第二膜106可以包括 Al_2O_3 ,其可以使用ALD加工均匀地沉积在第一膜104上。然而,第二膜106不限于金属氧化物,并且可以包括其他材料或由其组成,例如氧化物、氮化物、氮氧化物和在半导体装置中发现的其他材料。

[0021] 该方法进一步包括使用相对于第一膜104选择性蚀刻第二膜106的ALE工艺(例如,热ALE工艺)开始第二膜106的蚀刻。由于ALE工艺的选择性蚀刻特性,ALE工艺去除第二膜106,直到蚀刻在第二膜106和第一膜104的界面处自终止。图1D示意性地示出了当第二膜106已经从衬底1上去除时的衬底1。此后,根据一个实施例,第一膜104可以从衬底1去除,例如使用附加的ALE工艺。这在图1D中示意性地示出。

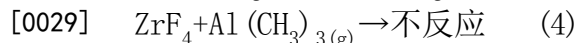
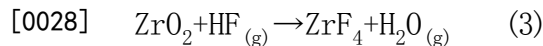
[0022] 图2示出了根据本发明的实施例,在沉积/蚀刻工艺过程中用石英晶体微量天平(QCM)追踪的衬底质量变化。质量迹线200示出了在QCM上随时间变化的以 ng/cm^2 计的衬底质量增加/损失,其中质量增加和质量损失分别对应于沉积和蚀刻工艺。膜结构包括底部 Al_2O_3 膜、在底部 Al_2O_3 膜上的 ZrO_2 膜和在 ZrO_2 膜上的顶部 Al_2O_3 膜。质量迹线200被分成三个部分,其中第一部分201示出了在底部 Al_2O_3 膜上具有单层厚度的 ZrO_2 膜的ALD过程中的质量增加,第二部分202示出了在 ZrO_2 膜上的顶部 Al_2O_3 膜的ALD过程中的质量增加,以及第三部分203示出了在使用ALE工艺蚀刻和去除顶部 Al_2O_3 膜的过程中的质量损失。使用四氯化锆($ZrCl_4$)和水(H_2O)的交替气态暴露进行 ZrO_2 膜的ALD,并且使用三甲基铝($Al(CH_3)_3$)和 H_2O 的交替气体暴露进行顶部 Al_2O_3 膜的ALD。顶部 Al_2O_3 膜的ALE使用氟化氢(HF)和 $Al(CH_3)_3$ 的交替气体暴露,其中每个ALD循环包括使用HF暴露的 Al_2O_3 表面氟化,随后暴露于 $Al(CH_3)_3$,这通过配体交换反应导致氟化表面层(即 AlF_3)的蚀刻。

[0023] 用于蚀刻顶部 Al_2O_3 膜的不平衡ALE反应包括:



[0026] 进行顶部 Al_2O_3 膜的蚀刻直到顶部 Al_2O_3 膜被完全去除,并且然后ALE工艺在顶部 Al_2O_3 膜和 ZrO_2 膜的界面处自终止。ALE工艺自终止,因为 ZrO_2 膜对HF和 $Al(CH_3)_3$ 的交替气体暴露具有高度抗蚀刻性。尽管 ZrO_2 膜在与HF反应时经历氟化以形成 ZrF_4 ,但在ALE条件下与 $Al(CH_3)_3$ 的配体交换反应在热力学上是不利的,并且这破坏并停止了蚀刻工艺。

[0027] 用于 ZrO_2 膜的不平衡ALE反应包括:



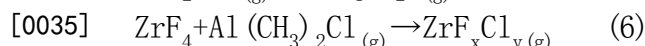
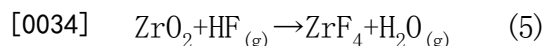
[0030] ZrO_2 膜的抗蚀刻性清楚地图2的部分203中示出,其中,在去除顶部 Al_2O_3 膜的过程中,测量的质量迹线200在大量ALE循环后渐渐地接近 ZrO_2 膜的质量。虽然观察到 ZrO_2 的氟化在每个ALE循环中质量增加,但在将氟化表面随后暴露于 $Al(CH_3)_3_{(g)}$ 后,没有观察到质量的净变化,这表明表面对交换反应是钝化的。因此,在完全蚀刻和去除顶部 Al_2O_3 膜之后,蚀刻工艺在 ZrO_2 膜上停止,从而证明 ZrO_2 膜虽然仅具有单层厚度,但充当ESL以有效保护下面的材料(即,底部 Al_2O_3 膜)不被蚀刻。从热力学观点来看,作为ESL的 ZrO_2 膜的蚀刻阻挡能力在理论上可以是无限的,因为配体交换反应在ALE条件下在热力学上是不利的。这允许具有

单层厚度的超薄ESL通过使用适当的材料作为ESL来有效地阻挡ALE工艺。

[0031] 图3示出了根据本发明的实施例,在沉积/蚀刻工艺过程中用QCM追踪的衬底质量变化。迹线300示出了使用 ZrCl_4 和 H_2O 的交替气体暴露的 ZrO_2 膜的ALD过程中的质量增加,以及使用 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的交替气体暴露的 ZrO_2 膜的后续ALE加工过程中的质量变化。清楚地证明了 ZrO_2 膜作为ESL的鲁棒性,并且示出了 ZrO_2 膜的 ZrF_4 表面的100%阻挡效率,甚至在ESL工艺的100个循环之后。

[0032] 图4示出了根据本发明的实施例通过QCM测量的蚀刻速率。图中示出了在ALE工艺中 Al_2O_3 膜的蚀刻速率随预沉积在 Al_2O_3 膜上的 ZrO_2 的不同量的变化。使用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 和 H_2O 的交替气体暴露通过ALD沉积 ZrO_2 ,并且使用 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的交替气体暴露进行ALE工艺。在实心圆400时的实验数据示出了沉积在 Al_2O_3 膜上的 ZrO_2 量的增加导致下层 Al_2O_3 膜的蚀刻量减少。特别地,约200ng的 ZrO_2 (对应于沉积在 Al_2O_3 膜上的大约一个 ZrO_2 单层)将 Al_2O_3 蚀刻速率降低至大约零值。将 ZrO_2 膜的厚度增加到大于单层厚度不会影响蚀刻速率,因为 ZrO_2 已经完全覆盖了 Al_2O_3 膜。在仅大约一个 ZrO_2 单层的厚度下有效的蚀刻停止与蚀刻反应的不利热力学一致,其中 Al_2O_3 表面反应位点被 ZrO_2 钝化。此外, ZrO_2 在大约一个单层厚度下的有效蚀刻阻挡示出: ZrO_2 的第一单层均匀地覆盖 Al_2O_3 膜,并且 ZrCl_4 前体比覆盖 Al_2O_3 膜的 ZrO_2 对暴露的 Al_2O_3 表面位点更具反应性。

[0033] 图5示出了根据本发明的实施例,在ALE工艺过程中用QCM追踪的衬底质量变化。尽管通过使用 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的交替气体暴露来蚀刻 Al_2O_3 膜的热ALE加工不会蚀刻 ZrO_2 膜,但是可以通过在ALE加工中替换一种或多种气态蚀刻反应物来蚀刻和去除 ZrO_2 膜。在图5中,如迹线500所示,通过热ALE加工使用 HF 和二甲基氯化铝(DMAC, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$)的交替气体暴露来蚀刻 ZrO_2 膜。用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 代替 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 使得配体交换反应在热力学上是有利的,并且从而使能够根据以下不平衡ALE反应蚀刻 ZrO_2 膜:



[0036] ZrO_2 膜的蚀刻通过QCM迹线中的逐步质量损失来说明。

[0037] 图6以表格形式示出了根据本发明实施例的可以用于选择性ALE的蚀刻反应物和材料的组合的实例。所列的组合是基于实验和热力学信息的。在图6所示的一个实例中, ZrO_2 膜可以用作ESL,用于使用 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的交替气态暴露热ALE加工 Al_2O_3 和 HfO_2 膜。此后,如果需要,可以使用例如 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 的交替气态暴露来去除 ZrO_2 膜。在另一个实例中, Al_2O_3 膜可以用作ESL,用于使用 HF 和 SiCl_4 的交替气态暴露热ALE加工 ZrO_2 和 HfO_2 膜。此后,如果需要,可以使用例如 HF 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的交替气态暴露来去除 Al_2O_3 膜。

[0038] 根据一些实施例,ALD加工、ALE加工或两者都可以在约100℃与约400℃之间、在约200℃与约400℃之间、或者在约200℃与约300℃之间的衬底温度下进行。在一个实例中,ALD加工、ALE加工或两者都可以在约250℃与约280℃之间的衬底温度下进行。

[0039] 在一些实例中,ALD加工和ALE加工可以在相同的衬底温度或大致相同的衬底温度下进行。本领域技术人员将容易地理解,当在同一加工室中进行ALD加工和ALE加工二者时,以及当使用不同的加工室进行ALD加工和ALE加工时,这允许高的衬底产量。

[0040] 在一些实例中,ALD加工、ALE加工和附加的ALE加工中的两个或更多个可以在相同的衬底温度或大致相同的衬底温度下进行。例如,ALE加工和附加的ALE加工可以在相同的

衬底温度或大致相同的衬底温度下进行。

[0041] 已经描述了用于使用超薄蚀刻停止层 (ESL) 选择性蚀刻材料的方法的多个实施例。为了说明和描述的目的,已经呈现了对本发明的实施例的前述描述。并不旨在穷举或将本发明限制于所披露的确切形式。本说明书和所附权利要求包括仅用于描述目的并且不应解释为进行限制的术语。相关领域的技术人员可以理解,根据以上教导,许多修改和变化是可能的。因此,意图是本发明的范围不受此具体实施方式的限制,而是由所附的权利要求限制。



图1A

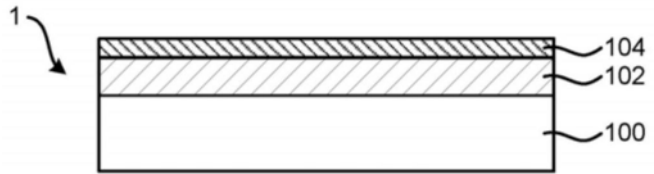


图1B

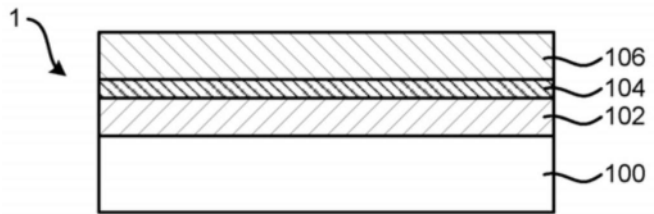


图1C



图1D



图1E

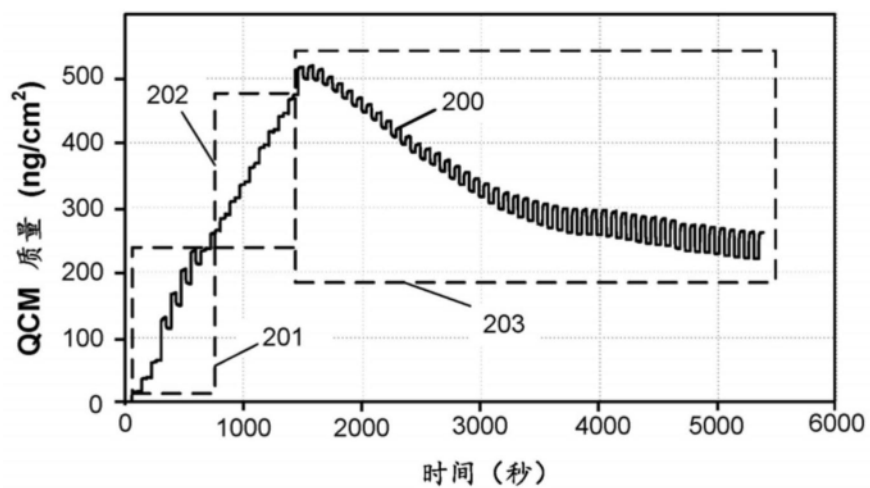


图2

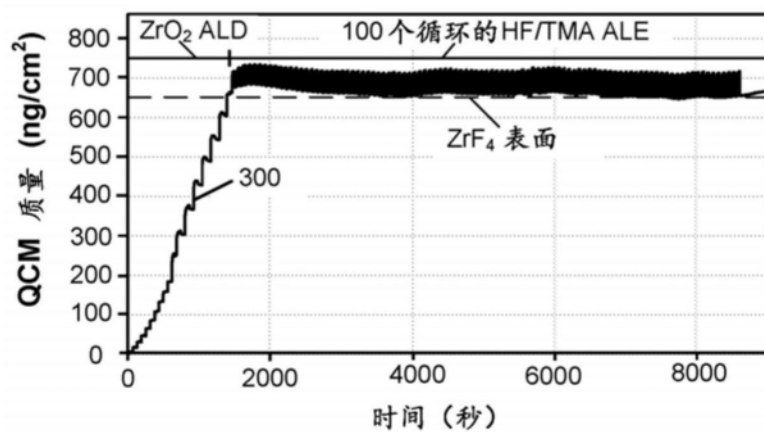


图3

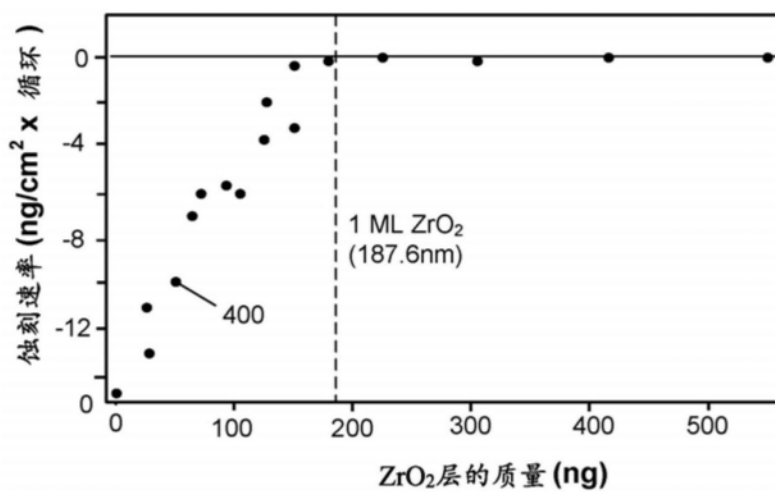


图4

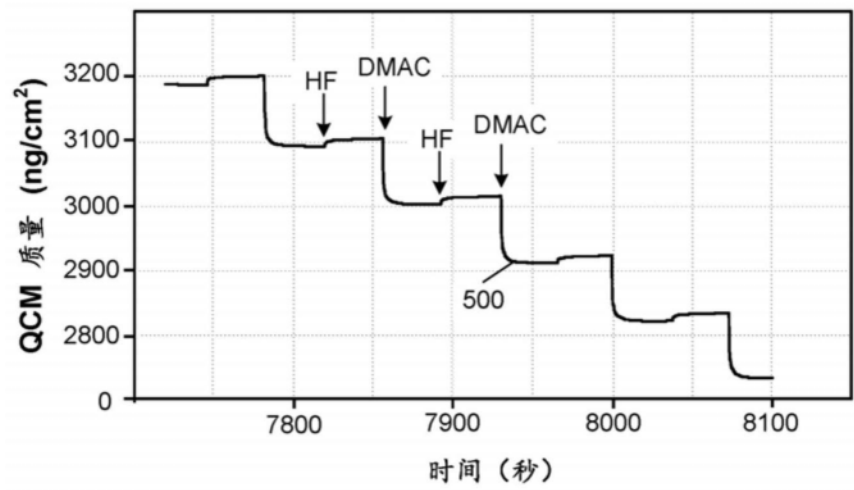


图5

蚀刻反应物	蚀刻的材料	未蚀刻的材料
HF/Sn(acac) ₂	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂	
HF/Al(CH ₃) ₃	Al ₂ O ₃ , HfO ₂	ZrO ₂
HF/Al(CH ₃) ₂ Cl	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂	
HF/SiCl ₄	ZrO ₂ , HfO ₂	Al ₂ O ₃
HF/TiCl ₄	ZrO ₂ , HfO ₂	Al ₂ O ₃

图6