



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I726178 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：106143075

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : **C23C16/455 (2006.01)****H01L21/311 (2006.01)****H01J37/32 (2006.01)**

(30)優先權：	2016/12/09	美國	62/432,318
	2017/01/24	美國	62/449,945
	2017/02/07	美國	62/455,989
	2017/04/13	美國	62/485,330

(71)申請人：荷蘭商 A S M I P 控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭(72)發明人：布倫堡 湯姆 E. BLOMBERG, TOM E. (FI)；朱馳宇 ZHU, CHIYU (CN)；圖敏南
馬可 J. TUOMINEN, MARKO J. (FI)；賀加 蘇維 P. HAUKKA, SUVI P. (FI)；
夏瑪 瓦倫 SHARMA, VARUN (IN)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201525173A

TW 201608662A

US 7911001B2

US 2016/0308112A1

WO 2015/160412A3

WO 2016/172740A2

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：52 項 圖式數：9 共 52 頁

(54)名稱

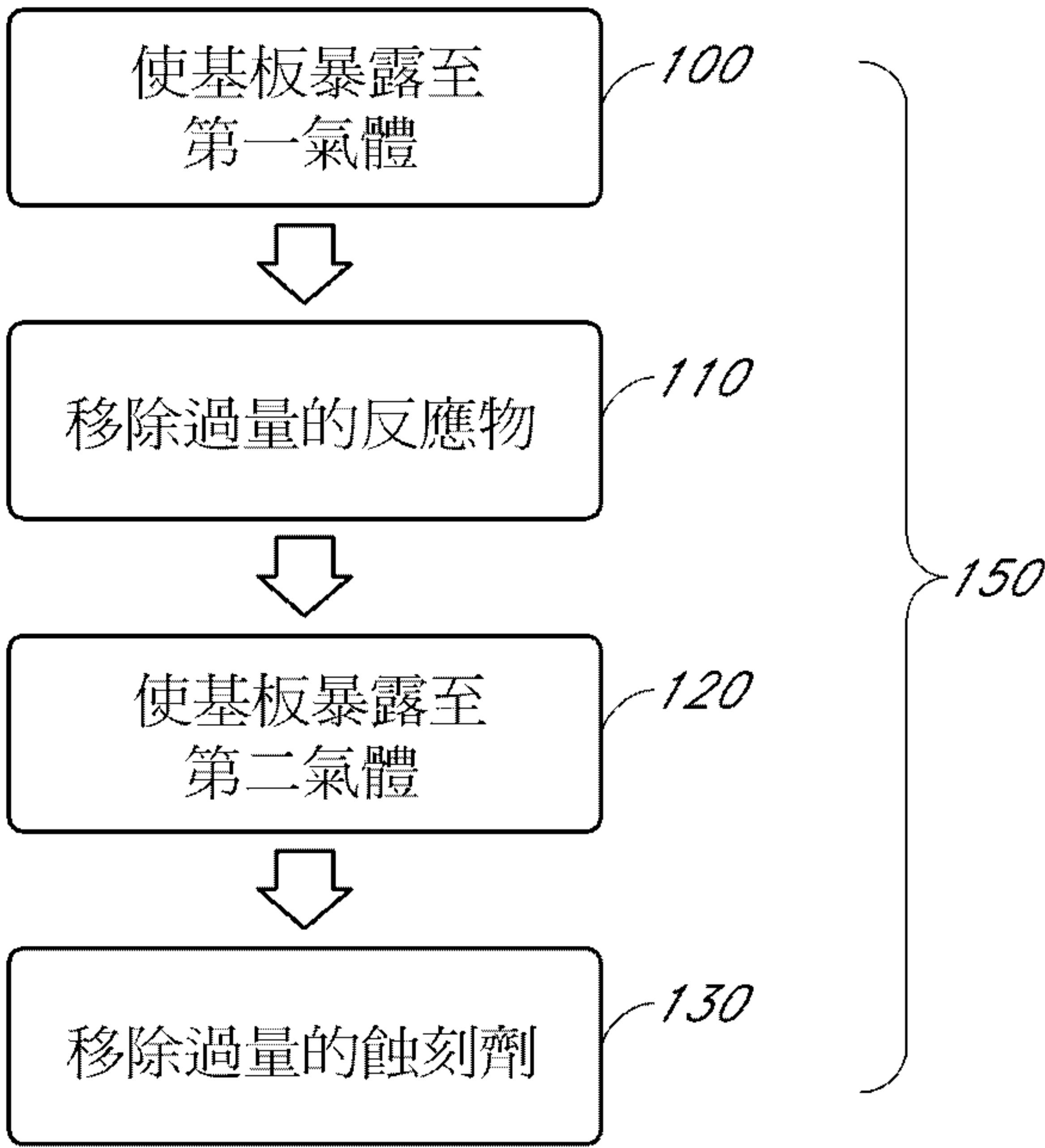
蝕刻基板上之膜的方法

(57)摘要

本發明揭示蝕刻基板上之膜的方法。在一些具體例中，該等方法包括至少一個蝕刻循環，其中使基板交替及依序地暴露至第一氣相鹵化物反應物及第二氣相鹵化物反應物。在一些具體例中，第一反應物可包括有機鹵化物化合物。在熱 ALE 循環期間，基板未與電漿反應物接觸。

Methods of an etching film on a substrate are disclosed. In some embodiments, the methods comprise at least one etch cycle in which the substrate is alternately and sequentially exposed to a first vapor phase halide reactant and a second vapor halide reactant. In some embodiments, the first reactant may comprise an organic halide compound. During the thermal ALE cycle, the substrate is not contacted with a plasma reactant.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100:第一暴露步驟
110:第一移除步驟
120:第二暴露步驟
130:第二移除步驟
150:蝕刻循環步驟

【圖1】

I726178

【發明摘要】

【中文發明名稱】蝕刻基板上之膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF ETCHING FILM ON SUBSTRATE

【中文】本發明揭示蝕刻基板上之膜的方法。在一些具體例中，該等方法包括至少一個蝕刻循環，其中使基板交替及依序地暴露至第一氣相鹵化物反應物及第二氣相鹵化物反應物。在一些具體例中，第一反應物可包括有機鹵化物化合物。在熱ALE循環期間，基板未與電漿反應物接觸。

【英文】Methods of an etching film on a substrate are disclosed. In some embodiments, the methods comprise at least one etch cycle in which the substrate is alternately and sequentially exposed to a first vapor phase halide reactant and a second vapor halide reactant. In some embodiments, the first reactant may comprise an organic halide compound. During the thermal ALE cycle, the substrate is not contacted with a plasma reactant.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

100：第一暴露步驟

110：第一移除步驟

120：第二暴露步驟

130：第二移除步驟

150：蝕刻循環步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】蝕刻基板上之膜的方法

【英文發明名稱】METHOD OF ETCHING FILM ON SUBSTRATE

【0001】 [相關申請案之交互參照]

本申請案主張2016年12月9日提出申請之美國臨時申請案第62/432,318號、2017年1月24日提出申請之美國臨時申請案第62/449,945號、2017年2月7日提出申請之美國臨時申請案第62/455,989號、及2017年4月13日提出申請之美國臨時申請案第62/485,330號的優先權。

【技術領域】

【0002】 本申請案係關於蝕刻製程，更特定言之係關於使用依序反應的熱原子層蝕刻製程。

【先前技術】

【0003】 熟知的氣相沉積製程諸如原子層沉積（atomic layer deposition；ALD）。ALD製程通常利用氣相反應物的交替及依序脈衝來以受控且高度等形的方式沉積至多一單層的材料。藉由ALD沉積的薄膜被使用於相當多樣的應用中，諸如用於形成積體電路。材料的受控移除亦為極度需要。相對於ALD，原子層蝕刻（atomic layer etching；ALE）利用氣相反應物之依序脈衝來於各反應循環中自基板移除材料。典型的ALE製程利用第一反應物來在基板表面上形成第一物種，其隨後藉由自電漿產生的第二受激物種移除。

【發明內容】

【0004】 在一些具體例中，在反應室中藉由包括一或多個蝕刻循環的化學原子層蝕刻製程來蝕刻基板上之膜。各蝕刻循環包括使基板暴露至第一氣相鹵化物反應物，諸如非金屬鹵化物反應物，以於基板表面上形成經吸附物種，及隨後

使基板暴露至第二氣相反應物，其中該第二氣相反應物將經吸附物種轉變為包括一或多個來自待蝕刻表面之原子的揮發性物種。以此方式，至少一些材料於各蝕刻循環中自膜被移除。

【0005】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物（諸如非金屬鹵化物反應物）包括第一鹵化物配位子且第二氣相反應物包括第二鹵化物配位子。在一些具體例中，在蝕刻循環期間基板不與電漿反應物接觸。在一些具體例中，蝕刻循環經重複兩次或多於兩次。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物可包含金屬。

【0006】 在一些具體例中，揮發性加成物包含雜氮三環（**atrane**）化合物。在一些具體例中，雜氮三環化合物係自三(2-胺乙基)胺或三乙醇胺形成。

【0007】 在一些具體例中，膜包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、SiOCN、SiOC、SiCN、AlN 及 HfO₂ 中之至少一者。

【0008】 在一些具體例中，待蝕刻之表面包含金屬氮化物諸如 TiN 或 TaN 且第二氣相反應物包含路易斯酸（**Lewis acid**）。

在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含金屬鹵化物。在一些具體例中，金屬包含 Nb、Ta、Mo、Sn、V、Re、W、或第 5 或 6 族過渡金屬。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含 Sb 或 Te。在一些具體例中，鹵化物包含氯化物、氟化物、溴化物、或碘化物。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含 NbF₅。

【0009】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物不包含金屬。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含有機鹵化物化合物。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含烷基鹵化物、醯基鹵化物、磺醯基鹵化物、烴硫基鹵化物、氧硒基鹵化物、或包含有機配位子之鹵化硼。

【0010】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含氟磺酸、三氟甲烷磺

酸、三氟甲烷磺酸三氟甲酯、或 1-氯 2-(五氟硫烷基氧)乙烷。

【0011】 在一些具體例中，第一氣相反應物包含異氰酸氯磺醯酯或 N,N-二甲基胺磺醯氯。

【0012】 在一些具體例中，第一氣相反應物包含硼、氫及鹵化物。在一些具體例中，第二氣相鹵化物反應物包含磷、氧、及鹵化物。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含銻及鹵化物。

【0013】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含一或多個 CF_3 基團。

【0014】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物可包含環狀化合物如環己二烯（chd）、環戊二烯等。在一些具體例中，第一反應物可包含 α,β -不飽和羰基化合物，例如烯酮如甲基乙烯基酮等。

【0015】 在一些具體例中，第二氣相反應物包含路易斯鹼。在一些具體例中，路易斯鹼包含吡啶、四氫呋喃（thf）、DMSO、四氫噻吩、吡咯、咪唑、噻吩、或噻吩類諸如吡噻。在一些具體例中，第二氣相反應物包含二胺或二硫酮。在一些具體例中，第二氣相反應物包含雜環反應性化合物。在一些具體例中，雜環化合物包含硫代碳酸酯、噻二唑、或二噁烷。

【0016】 在一些具體例中，第二氣相反應物包含平面化合物諸如 BCl_3 、 BF_3 、或 AlCl_3 。在一些具體例中，第二氣相反應物包含鹵化物。在一些具體例中，第二氣相反應物包含多於兩種鹵化物。

【0017】 在一些具體例中，第二氣相反應物包含 SO_3 、異硫氰酸烷酯諸如 CH_3NCS 、氯腈、 COS 、或 CS_2 。

【0018】 在一些具體例中，第二氣相反應物能夠與已吸附至基板表面之金屬原子形成配位鍵。

【0019】 在一些具體例中，第二氣相反應物不包含金屬。在一些具體例中，第二氣相鹵化物反應物係碳類的鹵化物。在一些具體例中，碳類的鹵化物包含 CCl_4

或 CBr_4 。

【0020】 在一些具體例中，蝕刻循環包括使基板暴露至第一氣相反應物及隨後使基板暴露至第二氣相反應物，其中在蝕刻循環期間該基板未與電漿反應物接觸。在一些具體例中，第一氣相反應物包含 CSe_2 。在一些具體例中，第一氣相反應物包含具有 $\text{S}=\text{R}=\text{S}$ 結構之化合物，其中 R 可為碳或任何烴，諸如 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 。在一些具體例中，第一氣相反應物包含 CS_2 。在一些具體例中， CS_2 參與蝕刻劑的原位形成。在一些具體例中，第二氣相反應物包含 TEA 或 TMA。

【0021】 在一些具體例中，在反應室中蝕刻基板上之薄膜的製程包括使基板依序暴露至氣相鹵化物反應物，其中該氣相鹵化物反應物不為包含氫的烷基鹵化物，且其中該製程不為自限性。

【0022】 在一些具體例中，蝕刻循環期間的基板溫度係 300°C 至 500°C 。

【0023】 在一些具體例中，蝕刻基板表面上之膜的方法包括使基板表面暴露至包含第一鹵化物配位子之第一氣相鹵化物反應物以於基板表面上形成第一反應物物種，其中該第一氣相鹵化物反應物不包含氫。隨後可使該基板暴露至包含第二鹵化物配位子之第二氣相鹵化物反應物，使得第二氣相鹵化物反應物將第一反應物物種轉變為氣相反應產物，其中該第二氣相鹵化物反應物不包含氫。在一些具體例中，第一反應物物種之形成及/或第二氣相鹵化物反應物之轉變為氣相反應產物不為自限性。在一些具體例中，基板於蝕刻循環期間未暴露至電漿反應物。在一些具體例中，基板於一或多個蝕刻循環中暴露至不同於第一及第二氣相反應物的第三氣相反應物。

【圖式簡單說明】

【0024】 圖 1 係大致說明根據一些具體例之熱原子層蝕刻方法的流程圖。

【0025】 圖 2 係大致說明根據一些具體例使用氯化物反應物之熱原子層蝕刻方法的流程圖。

【0026】 圖 3 係大致說明根據一些具體例使用 NbF_5 及 CCl_4 作為反應物之熱原子層蝕刻方法的流程圖。

【0027】 圖 4 係大致說明根據一些具體例使用第一氯化物反應物及第二有機反應物之熱原子層蝕刻方法的流程圖。

【0028】 圖 5 係大致說明根據一些具體例使用第一鹵化物反應物及第二加成物形成反應物之熱原子層蝕刻方法的流程圖。

【0029】 圖 6 係顯示於使用 NbF_5 及 CCl_4 作為反應物之 ALE 加工後， SiO_2 、 TiN 、 AlN 、 TiO_2 、 SiN 、 TaN 、 ZrO_2 、及 Al_2O_3 膜之質量、厚度、及薄片電阻之差異的圖。

【0030】 圖 7 係顯示於使用 NbF_5 及 CCl_4 作為反應物之不同數目之 ALE 循環後，包含 TiN 及 TaN 膜之基板之重量及薄片電阻的圖。

【0031】 圖 8 係顯示根據一些具體例於使用各種反應物及蝕刻溫度之 ALE 加工後， AlN 、 TiN 、 HfO_2 、及 TaN 膜之經移除質量的圖。

【0032】 圖9係顯示根據一些具體例於使用各種蝕刻反應物及蝕刻溫度之 ALE加工後， TiN 、 AlN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 TaN 、 SiN 、及熱氧化物膜之經移除質量的圖。

【實施方式】

【0033】 可藉由原子層蝕刻 (ALE) 製程自基板移除一子單層或更多的材料，該製程包括使基板表面於反應空間中與第一及第二氣相反應物交替地接觸。在 ALE 類型製程的一些具體例中，提供一或多個蝕刻循環，其包括其中使基板與第一氣相反應物接觸的飽和、自限吸附步驟，接著為使基板與第二氣相反應物接觸的第二暴露步驟。在第一吸附步驟中，第一反應物通常以自限方式吸附至基板表面上的待蝕刻材料。第二暴露步驟接著導致形成包含被吸附質原子、第二反應物之原子及來自經蝕刻表面之一些原子的揮發性副產物。以此方式，可謹慎控制

基板表面上之期望材料的蝕刻。在一些具體例中，第二反應物形成包括來自經蝕刻表面之原子的揮發性加成物。

【0034】 可將加成物視為，例如，化學物種 **AB**，其之各化學或分子實體係藉由以化學或分子實體連接之方式有所改變，但化學實體 **A** 及 **B** 內未失去原子的方式直接組合兩個別化學或分子實體 **A** 及 **B** 來形成。

【0035】 在一些具體例中，可自基板表面移除表面污染物，諸如 **B** 或 **C** 污染物。在此情況，污染物可係表面或膜上之任何不期望原子，例如金屬污染物、**S**、**O** 等。在一些具體例中，可於沉積步驟期間藉由在沉積循環之每第 **n** 個循環所增加的額外選擇性蝕刻步驟自基板表面或自膜自身移除污染物。

【0036】 在一些具體例中，待蝕刻的目標材料包含金屬，諸如 **Ti**、**Ta**、**Al**、**Zr** 或 **Hf**、**W**。在一些具體例中，待蝕刻的材料包含下列中之一或多者：**W**、**TiN**、**TiO₂**、**TaN**、**SiN**、**SiO_x**、**AlO_x**、**AlO₂**、**Al₂O₃**、**ZrO_x**、**ZrO₂**、**WO₃**、**AlN**、**HfO_x** 及 **HfO₂**。在一些具體例中，待蝕刻的材料包含金屬氮化物或金屬氧化物或其混合物。在一些具體例中，待蝕刻的材料可包含 **Si**、**Ge**、**a-C**、石墨烯、聚合物、**SiO_x**、金屬，除了以上提供的金屬外尚包括 **Pt**、**Fe**、**Cu**、**Au**、及 **Zn**。

【0037】 在一些具體例中，藉由將反應物交替及依序地進給至反應室中來避免氣相反應。氣相反應物在反應室中為彼此分離。在一些具體例中，此可例如藉由在反應物脈衝之間自反應室移除過量之反應物及/或反應副產物而完成。在一些具體例中，反應物可藉助沖洗氣體及/或真空而自基板表面附近移除。在一些具體例中，過量之反應物及/或反應物副產物係藉由（例如）利用惰性氣體沖洗而自反應空間移除。在一些具體例中，沖洗包括使基板表面暴露至沖洗氣體，諸如惰性氣體。由於反應物的分離及反應的自限特性，通常在各 **ALE** 蝕刻循環中移除低於一單層的材料。然而，在一些具體例中，可於各循環中移除多於一單層。在一些具體例中，反應可不為自限性或飽和性。在一些具體例中，諸階段中之至

少一者，諸如在暴露至第一氣相反應物、第二氣相反應物中或在額外階段中之反應物，反應（諸如蝕刻反應）不為自限性或飽和性。在一些具體例中，反應物之脈衝可部分或完全重疊。例如，在一些具體例中，一反應物可連續流入至反應空間中，同時以期望間隔間歇地提供一或多種額外反應物。

【0038】 本文所揭示之 ALE 方法係熱蝕刻製程，而非電漿蝕刻製程。因此，於 ALE 蝕刻循環中未使用電漿反應物。雖然稱為熱 ALE 製程以與使用電漿反應物的製程作區分，但在一些具體例中，ALE 反應可具有零活化能且因此可不需要任何額外熱能。因此，該些反應在本文中亦可稱為化學蝕刻製程。熱 ALE 方法在一些情況中可能較電漿 ALE 方法更為理想，因為熱 ALE 方法可能較不會損傷下方基板。此外，熱 ALE 方法容許各向同性蝕刻非直視性（non-line of sight；NLOS）特徵。

【0039】 本文中揭示之 ALE 製程利用已經發現容許在未使用電漿下之受控蝕刻的特定反應物或反應物之組合。在一些具體例中，使用金屬鹵化物（諸如過渡金屬鹵化物，例如第 5 或 6 族過渡金屬鹵化物之鹵化物諸如氯化物、氟化物、溴化物或碘化物）作為第一反應物且在第一自限吸附步驟中與基板接觸。第一反應物中之金屬可係，例如，Nb、Ta、Mo、Sn、V、Re、Te、或 W。在一些具體例中，金屬鹵化物第一反應物係金屬氯化物，諸如 NbCl₅、SnCl₄、TaCl₅、MoCl_x，其中 x 係約 3 至 5；或 WCl_x，其中 x 係約 4 至 6。在一些具體例中，金屬鹵化物第一反應物係金屬氟化物，諸如 NbF₅、TaF₅、WF₆、VF₅、ReF₆、ReF₇、或 MoF₆。在一些具體例中，可使用非金屬或半金屬氟化物如 TeF₆、SbF₅ 或 AsF₅ 作為第一反應物。在一些具體例中，金屬鹵化物可為金屬溴化物或金屬碘化物，諸如 SnBr₄、SnI₄。

【0040】 在一些具體例中，第一反應物可包含不為金屬鹵化物的鹵化物。

【0041】 在一些具體例中，第一反應物可包含有機鹵化物化合物。例如，在一

些具體例中，第一反應物可包含烷基鹵化物化合物。在一些具體例中，第一反應物可包括含有兩個或更多碳原子之芳族、飽和、或不飽和脂族烷基鹵化物化合物。在一些具體例中，第一反應物可包含經取代的烷基鹵化物，例如在一些具體例中，第一反應物可包含第三丁基氯、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、或三氯乙烷、三氟乙醇、三氟異丙醇。在一些具體例中，第一反應物可包含芳族、飽和、或不飽和脂族烯鹵化物化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含經取代的乙烯基鹵化物、或烯丙基鹵化物。

【0042】 在一些具體例中，第一反應物可包含有機氧鹵化物。在一些具體例中，第一反應物可包含醯基鹵化物化合物，諸如芳族、飽和、或不飽和脂族醯基鹵化物化合物，包括二、及三醯基鹵化物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含反丁烯二醯氯、丙二醯氯、丁二醯鹵、或草醯鹵。在一些具體例中，第一反應物可包含對苯二甲醯氯。在一些具體例中，第一反應物可包含 1,3,5-苯三羰基三氯。

【0043】 在一些具體例中，第一反應物可包含磺醯鹵，諸如芳族、飽和、或不飽和脂族磺醯鹵。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，乙烷磺醯氟（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{FO}_2\text{S}$ ）、甲烷磺醯氯（ $\text{CH}_3\text{ClO}_2\text{S}$ ）、甲烷磺醯氟（ $\text{CH}_3\text{FO}_2\text{S}$ ）、苯磺醯氟（ PhFO_2S ）、吡啶磺醯氟（ $\text{C}_5\text{H}_4\text{FNO}_2\text{S}$ ）、噻吩磺醯氟（ $\text{C}_4\text{H}_3\text{FO}_2\text{S}_2$ ）、氰基甲烷磺醯氯（ $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClNO}_2\text{S}$ ）、氯甲烷磺醯氯（ $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ ）、或三氟甲烷磺醯氯（ $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ）等。在一些具體例中，第一反應物可包含烴硫基鹵化物化合物或氧硒基鹵化物化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含三氯甲烷烴硫基氯（ CCl_3SCl ）、或氯羰基烴硫基氯（ ClCOSCl ）。在一些具體例中，第一反應物可包含具有式 PhSeCl 之化合物，其中 Ph 係苯基。在一些具體例中，第一反應物可包含具有式 RSeX 之化合物，其中 R 係烷基配位子及 X 係鹵化物。

【0044】 在一些具體例中，第一反應物可包含硫、碳、及一或多個鹵原子，諸如硫光氣（ CSCl_2 ）。

【0045】 在一些具體例中，第一反應物可包含硫、磷、及一或多個鹵原子，諸如硫代磷醯氯（ PSCl_3 ）及硫代磷醯氟（ PSF_3 ）。

【0046】 在一些具體例中，第一反應物可包含磷及一或多個鹵原子。

【0047】 在一些具體例中，第一反應物可包含硫、氮及一或多個鹵原子，諸如噻吩氯、噻吩氟、噻吩三氟（ NSF_3 ）。

【0048】 在一些具體例中，第一反應物可包含磷、氧及一或多個鹵原子，諸如磷醯氯（ POCl_3 ）。

【0049】 在一些具體例中，第一反應物可包含配位子、磷、氧及一或多個鹵化物。在一些具體例中，第一反應物可具有通式配位子- POX_2 。例示性配位子包括二烷基膦胺基（例如 N,N-二甲基膦醯二氯）、苯基（例如苯膦醯二氯）及烷基（例如第三丁基膦醯二氯及甲基膦醯二氯）。

【0050】 在一些具體例中，第一反應物可包含配位子、磷及一或多個鹵化物。在一些具體例中，第一反應物可具有通式配位子- PX_2 ，其中 X 係鹵化物（包括不僅氯及氟）。例如，第一反應物可包含二甲基亞膦醯胺二氯。

【0051】 在一些具體例中，第一反應物可包含硫及碳。在一些具體例中，第一反應物可包含 $\text{S}=\text{R}=\text{S}$ 結構，其中 R 可為碳或任何烴，諸如 C2-C8 烴。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含二硫化碳（ CS_2 ）或二硒化碳（ CSe_2 ）。在一些具體例中，第一反應物可與併入基板中之過渡金屬形成加成物。

【0052】 在一些具體例中，第一反應物可包括含有氧及硫及鹵化物及氫或烴基（諸如烷基）的化合物。

【0053】 在一些具體例中，第一反應物可包括亞磺醯鹵，諸如芳族或脂族或經取代的芳族或經取代的脂族、飽和、或不飽和亞磺醯鹵。在一些具體例中，第

一反應物可包括，例如，三氯甲烷亞磺醯氯、三氟甲烷亞磺醯氯、三氟甲烷亞磺醯氯、第三丁基亞磺醯氯。

【0054】 在一些具體例中，第一反應物可包含磺酸鹵化物化合物諸如芳族或脂族或經取代的芳族或經取代的脂族、飽和、或不飽和磺酸鹵化物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含氟磺酸(FSO_3H)及/或三氟甲烷磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)。

【0055】 在一些具體例中，第一反應物可包含磺酸酯化合物，諸如芳族或脂族或經取代的芳族或經取代的脂族、飽和、或不飽和磺酸酯鹵化物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含三氟甲烷磺酸三甲基矽烷基酯($\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$)及三氟甲烷磺酸三氟甲酯($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$)。

【0056】 在一些具體例中，第一反應物可包含具有式 A-SF_3 之經取代三氟化硫，其中 A 可為二甲硫、二乙硫、苯、烷基、吡啶、噻吩、環丙烷、或胺根基包括三氟(N-甲基甲烷胺根)硫中之甲基甲烷胺根。

【0057】 在一些具體例中，第一反應物可包含具有式 X-O-SF_y 的硫烷化合物，其中 X 係烷基配位子、芳族配位子或鹵化物且 y 係 1 至 5。例如，在一些具體例中，反應物可包括 1-氯 2-(五氟硫烷基氧)乙烷($\text{SF}_5\text{OC}_2\text{H}_2\text{Cl}$)。

【0058】 在一些具體例中，第一反應物可包含硫、氧及鹵化物(諸如氯或氟)、及烴且可包括環烷基，例如環丙基，例如環丙基硫醯氯。

【0059】 在一些具體例中，第一反應物可包含具有通式配位子- CCl_3 之反應物。在一些具體例中，第一反應物可包含氮、鹵化物、碳及氧。例如，反應物可包含三氯硝基甲烷(CCl_3NO_2)或異氰酸三氯乙醯酯(Cl_3CCONCO)。

【0060】 在一些具體例中，第一反應物可包含氮、鹵化物、碳及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，氯甲酸烷酯諸如氯甲酸乙酯、氯甲酸甲酯、氯甲酸丙酯、氯甲酸氯甲酯、或 2,2,2-三氯乙氧羰基氯。

【0061】 在一些具體例中，第一反應物可包含氮、氮、鹵化物、碳及氧。在一

些具體例中，第一反應物可包含，例如，三氯乙醯胺或經取代的三氯乙醯胺（O-烯丙基 2,2,2-三氯乙醯亞胺酸酯）。

【0062】 在一些具體例中，第一反應物可包含氮、鹵化物、及碳。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，三氯乙腈。

【0063】 在一些具體例中，第一反應物可包含氮、碳、硫、鹵化物及氧。

【0064】 在一些具體例中，第一反應物可包含碳、硫、鹵化物、氫及氧。

【0065】 在一些具體例中，第一反應物可包含氮、碳、硫、鹵化物、氫及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含異氰酸氯磺醯酯、氯硫酸氯甲酯、或 N,N-二甲基胺磺醯氯。

【0066】 在一些具體例中，第一反應物可包含鹵素及琥珀醯亞胺基。在一些具體例中，例如，第一反應物可包含 N-氯琥珀醯亞胺、N-溴琥珀醯亞胺。

【0067】 在一些具體例中，第一反應物可包含硼、鹵化物及氫。在一些具體例中，第一反應物可包含硼、氟及氫。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如， HBF_4 。在一些具體例中，當第一反應物在反應物來源容器中並非呈汽化形式時， HBF_4 係以複合化合物使用。

【0068】 在一些具體例中，第一反應物可包含於穩定劑中之三鹵化硼，其中該穩定劑可為，例如，且不限於，烷基胺、烷基腈、水、或二甲硫、或其他可與三鹵化硼形成揮發性複合物或加成物的化合物。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，三氟化硼乙胺複合物。

【0069】 在一些具體例中，第一反應物可包含通式 BX_aY_b 之鹵化硼，其中「a」及「b」可大於或等於 0、或大於或等於 1，且其中 X 及 Y 可為鹵化物，包括氟、氯及溴及碘。第一反應物可於含有至少一個碳、氧或氫之有機穩定劑(包括，例如，乙醇、乙醚、二甲醚、二甲硫)中經穩定。

【0070】 在一些具體例中，第一反應物可包含四氟硼酸乙醚複合物。在一些

具體例中，第一反應物可包含，例如，二水合三氟化物。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，三氟化硼四氫呋喃複合物。

【0071】 在一些具體例中，第一反應物係於蝕刻循環期間連續地流動或以循環方式流入至反應器中。

【0072】 在一些具體例中，第一反應物可包含銻及鹵化物，諸如氟。在一些具體例中，第一反應物可包含銻、氟及氫。在一些具體例中，第一反應物可包含銻、氟、氧及氮。在一些具體例中，第一反應物可包含銻、氟及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含銻、氟及至少一種除銻或氟外之配位子。在一些具體例中，第一反應物可包含氟銻酸鹽化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含六氟銻酸（ HSbF_6 ）、六氟銻酸硝鎘 NO_2SbF_6 、六氟銻酸亞硝鎘（ NOSbF_6 ）、或水合六氟銻酸（ $\text{HSbF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）。

【0073】 在一些具體例中，第一反應物可包含磷及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含磷、氧及氫。在一些具體例中，第一反應物可包含磷、氧及鹵化物諸如氟。在一些具體例中，第一反應物可包含磷、氧及烴基，諸如烷基。在一些具體例中，第一反應物可包含磷酸鹽化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含六氟磷酸銨。

【0074】 在一些具體例中，第一反應物可包含具有 4 或更多個鹵化物、5 或更多個鹵化物、或 6 或更多個鹵化物的化合物，其中該些鹵化物可為，但不限於，氯及/或氟。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團。在一些具體例中，第一反應物可包含可有助於選擇性蝕刻的 $-\text{CF}_3$ 基團。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團及硫。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團、氮及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團、碳、氫及氧，例如氯二氟乙酸。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團及 $-\text{NH}_2$ 基團。在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團、 $-\text{NH}_2$ 基團及氧或硫。

【0075】 在一些具體例中，第一反應物可包含 $-\text{CF}_3$ 基團、氧及氮，且可經由烴鏈(諸如烷基鏈)連接。在一些具體例中，第一反應物可包含 1 或更多個 CX_aY_b -基團，其中 X 及 Y 係鹵化物且可為，但不限於，氟及/或氯。在一些具體例中，第一反應物亦可包含碳、氫及氧，例如氯二氟乙酸酐。在一些具體例中，當第一反應物在反應物來源容器中並非呈汽化形式時，第一反應物可包含 HCl 或 HF (例如) 作為穩定劑。在一些具體例中，第一反應物可包含 HCl，其係分開地供應至反應室。

【0076】 在一些具體例中，第一反應物可包含碳及鹵素。在一些具體例中，第一反應物可包含式 CX_aY_b 之化合物，其中 a 及 b 可係大於或等於 1，例如，在一些具體例中，第一反應物可包含 CCl_3Br 、 CCl_2Br_2 。在一些具體例中，第一反應物可包含式 CHX_aY_b 之化合物，其中 a 及 b 可係大於或等於 1，例如，在一些具體例中，第一反應物可包含 CHCl_2Br 、 CHCl_3 、 CHCl_2Br 或 CHClBr_2 。

【0077】 在一些具體例中，第一反應物可包含式 $\text{MO}_c\text{X}_a\text{Y}_b$ 之化合物，其中 c 可係大於 0，及 a 及/或 b 可係大於或等於 1 且可大於等於 0，且 M 可係任何過渡金屬。例如，在一些具體例中，M 可係銻、銱、鎢、鈦、鈮、鉻，且其中 X 及 Y 可係彼此不同的鹵化物或 X 及 Y 可係相同的鹵化物。在一些具體例中，第一反應物可包含式 MoOF_4 、 ReOF_4 、 WOF_4 、 ReOF_5 、 ReO_2F_2 、 ReO_2Cl_3 、 NbOF_3 之化合物。

【0078】 在一些具體例中，第一反應物可包含接近於或鄰近於反應物藉以鍵結至表面之原子的負電性元素，諸如鹵化物諸如氟或氯。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含六氟乙醯丙酮 (Hhfac)，其中氟係接近於 hfac 藉以鍵結至表面之 $\text{C}=\text{O}$ 基團。

【0079】 在一些具體例中，第一反應物可包含具有通式 X_aY_b 的鹵基-鹵素化合物，其中 X 及 Y 可係氯或氟或溴或碘，a 及 b 係化學計量係數，其中 a 及 b 各

可大於或等於 1。在一些具體例中，第一反應物可包含 ClF 、 BrCl 、 ClF_3 、 BrF_3 、 ClF_5 、 BrF_5 、 IF_5 、 IF_7 、 ICl_3 、 ICl_5 或 ICl 。在一些具體例中，第一反應物可包含鹵素及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含具有通式 O_bX_a 或 $\text{O}_b\text{X}_a\text{Y}_c$ 的氧鹵化物。在一些具體例中，第一反應物可包含多於一個鹵素及多於一個氧。在一些具體例中，第一反應物可包含 OF_2 、 FClO_2 、或 FClO_3 。

【0080】 在一些具體例中，第一反應物可包含鹵素、氮及硫。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如，噻嗪氯 (NSCl)。在一些具體例中，第一反應物可包含鹵素、氮、氧及硫。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如， NSOCl 。

【0081】 在一些具體例中，第一反應物可包含鹵素、磷及氧。在一些具體例中，第一反應物可包含，例如， POCl_3 。

【0082】 在一些具體例中，第一反應物可包含經取代的烷基氫氧化銨化合物、或烷基胺化合物。在一些具體例中，將烷基鹵化銨或氫氧化銨化合物形成於表面上。例如，在一些具體例中，第一反應物可在表面上包含或形成諸如四甲基氫氧化銨、或四甲胺。在一些具體例中，第一反應物可包含第二或第三烷基胺。

【0083】 在一些具體例中，第一反應物可包括含有有機配位子的鹵化硼化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含具有式 $\text{BX}_n\text{L}_{3-n}$ 之化合物，其中 L 係有機配位子，諸如乙醯基丙酮酸根 (acac) 配位子， X 係鹵化物，及 n 係 1 或 2。在一些具體例中，第一反應物可包含 BF_2acac 。

【0084】 在一些具體例中，第一反應物可包含碳、氫、及/或錫。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含六甲基二錫。在一些具體例中，第一反應物可包含碳、氫、鹵化物及錫。例如，在一些具體例中，第一反應物可包含三甲基錫溴。

【0085】 在一些具體例中，第一氣相反應物包含第一鹵化物配位子及第二氣相反應物包含第二鹵化物配位子。在一些具體例中，第一及第二氣相反應物皆包含 Cl 。在一些具體例中，第二鹵化物配位子係不同於第一鹵化物配位子。

【0086】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物可為無機物。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物不包含碳或 C 及 H 兩者。在一些具體例中，第二氣相反應物可為無機物。在一些具體例中，第二氣相反應物可不包含碳或 C 及 H 兩者。

【0087】 在一些具體例中，第一氣相反應物及第二氣相反應物包含相同數目的鹵化物配位子。在一些具體例中，第一氣相反應物及第二氣相反應物包含不同數目的鹵化物。在一些具體例中，第一氣相反應物包含一、二、三、四、五或六個鹵化物，同時第二氣相反應物個別包含一、二、三、四、五或六個鹵化物。

【0088】 在一些具體例中，第一及第二氣相反應物皆包含相同的鹵化物。在一些具體例中，第一及第二氣相反應物包含不同的鹵化物。

【0089】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含一、二、三、四、五或六個鹵化物，其可皆為相同的鹵化物，或可不同，且第二氣相反應物包含與第一反應物不同數目的鹵化物。第二反應物中之鹵化物可與第一反應物中之鹵化物相同或不同。在一些具體例中，第二氣相反應物可選自文中所述之反應物；亦即，在一些具體例中，可在沉積循環中使用兩種（或多於兩種）稱為「第一氣相反應物」之不同反應物作為第一及第二反應物。

【0090】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含二至六個鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第二氣相反應物包含二至六個鹵化物（或鹵原子）。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含三至五個鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第二氣相反應物包含三至五個鹵化物（或鹵原子）。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0091】 在一些具體例中，第一及第二氣相鹵化物反應物皆包含四至五個鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一

氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0092】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物係氟化或氯化劑，同時第二氣相反應物係氯化或氟化劑。在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物係氟化劑，同時第二氣相反應物係氯化劑。在一些具體例中，第一氣相反應物係氯化劑，同時第二氣相反應物係氟化劑。

【0093】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含多於一個（諸如二或更多個、三或更多個、四或更多個或五或更多個）鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第二氣相反應物包含少於五個、少於四個、少於三個或少於兩個鹵化物（或鹵原子）。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0094】 在一些具體例中，第一氣相鹵化物反應物包含四至五個鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第二氣相反應物包含少於五個、少於四個、少於三個或少於兩個鹵化物（或鹵原子）。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0095】 在一些具體例中，第二氣相鹵化物反應物包含多於一個（諸如二或更多個、三或更多個、四或更多個或五或更多個）鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第一氣相反應物包含少於五個、少於四個、少於三個或少於兩個鹵化物（或鹵原子）。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0096】 在一些具體例中，第二氣相鹵化物反應物包含四至五個鹵化物（或鹵原子），例如氯化物或氟化物，同時第一氣相反應物包含少於五個、少於四個、少於三個或少於兩個鹵化物（或鹵原子）。第二氣相反應物中之鹵化物可與第一氣相反應物中之鹵化物相同或不同。

【0097】 在一些具體例中，第一非金屬鹵化物反應物係具有式配位子-SX₂ 以

及配位子- SX_3 之非金屬鹵化物反應物，其中 X 係鹵化物及 S 可係硫及磷，配位子可係二烷基醚如二甲基醚，二烷基硫醚如二甲基硫醚，烷基胺如二甲胺、苯、烷基、吡啶、噻吩、環丙烷及正鹵亞胺基硫等。在一些具體例中，第一氣相非金屬鹵化物反應物可係三氟(N-甲基甲烷胺根)硫。在一些具體例中，第一氣相非金屬鹵化物反應物係二氟化 N-氟甲醯基亞胺基硫 ($SF_2=NCOF$)。

【0098】 在一些具體例中，使用鹵化物反應物（諸如氟化物、氯化物、溴化物或碘化物）作為第二反應物，其與經吸附物種反應形成可自反應空間移除之揮發性反應產物。在一些具體例中，第二反應物係非金屬或半金屬鹵化物。例如，在一些具體例中，第二反應物係碳類的鹵化物。在一些具體例中，第二反應物可包括，例如，碳類的氟化物、溴化物、碘化物或氯化物，例如， CCl_4 或 CBr_4 。在一些具體例中，第二反應物係半金屬類的鹵化物，諸如 Ge 鹵化物，例如，半金屬氯化物，如 $SbCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、 $SiCl_4$ 、或 $GeCl_4$ 。在一些具體例中，任何以上參照第一反應物所描述之反應物可連同任何前述第一反應物一起使用作為第二反應物。換言之，可使用任何兩種前述的第一反應物作為第一反應物及第二反應物。針對簡單性理由，將碳類的鹵化物（包括 CCl_4 ）視為有機或烷基鹵化物。

【0099】 在一些具體例中，第二反應物可包含可於已與如文中所述之第一反應物接觸之表面或基板上形成揮發性加成物的化合物。第二反應物與藉由第一反應物形成於基板表面上之物種形成揮發性加成物，且該等加成物包括一或多個來自待蝕刻表面的原子。揮發性加成物隨後可自反應空間移除。例如，在一些具體例中，第二反應物可包含當與諸如 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $=NH$ 封端之表面以及鹵化表面（諸如氯化高 k 表面）、或氧化表面、或胺配位表面接觸時可形成揮發性加成物的化合物。

【0100】 在一些具體例中，第二反應物可包含可在已與如文中所述之第一反應物接觸之表面上形成金屬鹵化物加成化合物的化合物。

【0101】 在一些具體例中，第二反應物可包含可與已吸附至基板表面之金屬原子形成配位鍵的化合物。例如，二胺、二硫酮、硫碳酸酯、噻二唑可與表面上之金屬原子形成配位鍵。

【0102】 在一些具體例中，第二反應物可包含當與待蝕刻表面上之金屬(諸如過渡金屬)反應時將形成揮發性加成物的路易斯鹼。例如，在一些具體例中，第二反應物可包含吡啶、四氫呋喃 (THF)、二甲亞砜 (DMSO)、四氫噻吩、或其他可於表面上形成揮發性加成物的路易斯鹼。在一些具體例中，路易斯鹼包括烷基或芳基或經取代脞(氰酸酯)及異脞如甲基脞、甲基異脞、 NH_3 氣體、烷基或經取代異硫氰酸酯、異氰酸酯、多元醇(諸如丙烷 1,2,3 醇)、乙醇胺、砷類(諸如甲基磺醯基甲烷)、 PX_3 及三氯硝基甲烷。

【0103】 在一些具體例中，當被蝕刻之材料包含金屬氮化物(諸如 TiN 或 TaN)時，第二反應物可包含路易斯酸。在一些具體例中，路易斯酸係 SO_3 。在一些具體例中，第二反應物可包含平面化合物諸如 BCl_3 、 BF_3 、或 AlCl_3 、具有共軛電子系統之化合物、或將於待蝕刻表面上形成加成物之超價分子。

【0104】 在一些具體例中，第二反應物可包含將於待蝕刻表面上形成加成物之二胺或二硫酮化合物。

【0105】 在一些具體例中，第二反應物可包含烷基或芳基異氰酸酯、或其之亦可於待蝕刻之基板表面(諸如包含過渡金屬之表面)上形成加成物的經取代形式。在一些具體例中，第二反應物可包含烷基或芳基異硫氰酸酯、或其之經取代形式。

【0106】 在一些具體例中，形成揮發性加成物的第二反應物可包含烷基或芳基多元醇，例如 1,2,3,丙烷三醇及乙烷二醇等。

【0107】 在一些具體例中，形成加成物的第二反應物可包含 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{OH}$ 官能基，例如乙醇胺。

【0108】 在一些具體例中，形成加成物的第二反應物可包含三氧化硫(SO_3)。

【0109】 在一些具體例中，第二反應物可包含礬類，例如，甲基磺醯基甲烷，其可輔助形成揮發性加成物。

【0110】 在一些具體例中，第二反應物可包含雜環反應性化合物。在一些具體例中，第二反應物可包括含有大於等於一個氮原子的雜環反應性化合物。在一些具體例中，第二反應物可包括含有大於等於一個硫原子的雜環反應性化合物。在一些具體例中，第二反應物可包括含有大於等於一個氧原子的雜環反應性化合物。在一些具體例中，第二反應物可包括含有多於兩個不同原子(諸如氧、硼、氮及硫原子)的雜環反應性化合物。例如，在一些具體例中，第二反應物可包含硫碳酸酯化合物，諸如三硫碳酸仲乙酯或三硫碳酸二甲酯。在一些具體例中，第二反應物可包含噻二唑化合物，諸如二氯-噻二唑，例如，3,4-二氯-1,2,5-噻二唑。在一些具體例中，第二反應物可包含二噁烷化合物，諸如 1,4-二噁烷。在一些具體例中，第二反應物可包含經取代或未經取代的不飽和環狀化合物，包括環己二烯、環戊二烯，諸如反-三(三甲基矽烷基)環己二烯及雙(三甲基矽烷基)環己二烯。

【0111】 在一些具體例中，第二反應物可包含當接觸已暴露至如本文中所述之第一反應物之表面時可形成雜氮三環化合物的化合物。例如，在一些具體例中，第二反應物可包含 TIPA、TIPEA、TMEA、三(2-胺乙基)胺或三乙醇胺(TEA)，其當接觸已暴露至如本文中所述之第一反應物(諸如第一金屬鹵化物反應物)之表面時可形成諸如金屬雜氮三環化合物的揮發性加成物。

【0112】 在一些具體例中，藉由包括使基板暴露至第一鹵化物反應物(諸如金屬鹵化物如 NbCl_5)、及第二形成揮發性加成物之反應物(諸如 CS_2)之 ALE 製程來蝕刻金屬膜(諸如過渡金屬膜)。在一些具體例中，可在諸如 HfCl_x 、 TiCl_x 、或 TiONCl_x 的鹵化表面上使用 CS_2 以形成揮發性產物。

【0113】 使待蝕刻之基板表面交替地與第一反應物及第二反應物接觸並移除

揮發性加成物及反應副產物，藉此蝕刻過渡金屬膜。在一具體例中，可藉由包括使基板交替地暴露至含氯化物諸如 NbCl_5 及形成加成物之化合物諸如 CS_2 之 ALE 製程來蝕刻 TiN 。

【0114】 在一些具體例中，藉由暴露至第一鹵化物反應物來鹵化諸如 Fe 、 Co 、 Ni 、或 Cu 表面的金屬表面。接著使表面暴露至第二反應物，其形成揮發性金屬加成物並藉此蝕刻表面。

【0115】 在一些具體例中，藉由 ALE 製程來蝕刻基板上之金屬氧化物膜，該 ALE 製程包括使金屬氧化物膜交替暴露至第一鹵化物反應物（諸如金屬鹵化物或 CCl_4 ）及第二形成揮發性加成物之反應物（諸如 CH_3CN 、 NH_3 或 1,4-二噁烷）的蝕刻循環。在一些具體例中，藉由交替暴露至包括金屬鹵化物或 CCl_4 之第一反應物及包括 1,4-二噁烷之第二反應物來蝕刻基板表面上之 Al_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 或其他金屬氧化物膜。

【0116】 在一些具體例中，可單獨使用第二反應物（諸如 CCl_4 ），而無第一反應物，且其可以期望的蝕刻選擇性提供期望的受控蝕刻。

【0117】 在一些具體例中，可單獨使用第一反應物或第二反應物來進行蝕刻，且其可以期望的蝕刻選擇性提供期望的受控蝕刻。所形成的任何副產物可藉由沖洗及/或藉由泵送來移除。

【0118】 在一些具體例中，可以循環脈衝方式使用單獨的第一反應物。

【0119】 在一些具體例中，使用具有流率修改或流率「脈衝」之連續流動的第一反應物。

【0120】 在一些具體例中，可互換地使用第一及第二反應物來以期望的蝕刻選擇性達成期望的受控蝕刻。

【0121】 在一些具體例中，可於原子層蝕刻製程中以循環方式使用本文中描述為第一反應物之兩種或更多種化合物。例如，在一些具體例中，第一反應物為

NbF₅ 及第二反應物為反丁烯二醯氯或丙二醯鹵或任何醯鹵。

【0122】 在一些具體例中，第一反應物為 NbF₅ 及第二反應物為 CCl₄。

【0123】 在一些具體例中，第一反應物及第二反應物包含相同的鹵化物配位子。例如，第一反應物可包含金屬氯化物，諸如 NbCl₅、TaCl₅、MoCl₃ 或 WCl₂ 且第二反應物亦可包含 Cl，諸如 CCl₄。

【0124】 在一些具體例中，第一或第二反應物中之任一者或兩者包含鹵化物且不包含氫，或包含鹵化物且不包含氧或氫。在一些具體例中，第一或第二反應物包含鹵化物但不包含氫，或包含鹵化物但不包含氧或氫。在一些具體例中，第一及第二反應物中之至少一者不為 Sn(acac)₂。在一些具體例中，第一及第二反應物中之至少一者不為 TMA。在一些具體例中，第一及第二反應物中之至少一者不為 HF 氣體。在一些具體例中，第一及第二反應物中之至少一者不為 HF-吡啶。在一些具體例中，第一及第二反應物不為 HF 及 Sn(acac)₂。在一些具體例中，第一及第二反應物不為 HF 及 SiCl₄。在一些具體例中，不使用 H。在一些具體例中，不使用 TMA。在一些具體例中，不使用 Sn(acac)₂。

【0125】 在一些具體例中，可利用一或多種額外反應物。在一些具體例中，可使用一或多種反應物來改良或調整選擇性蝕刻。該些額外反應物可個別地提供，或可與一或多種反應物（諸如與第二反應物）組合。在一些具體例中，該額外反應物可為氧源。例如，該些額外反應物可包含，例如，水、氧或臭氧。

【0126】 在一些具體例中，將水、氧及/或臭氧與第二反應物組合。可改變水、氧或臭氧與第二反應物之比率以調整反應，例如，調整蝕刻製程的選擇性或甚至藉由形成蝕刻終止層來終止蝕刻。

【0127】 在一些具體例中，額外反應物可包含 SO₃、H₂S、NH₃、胼。在一些具體例中，額外反應物可與其他第一及/或第二反應物組合使用。

【0128】 在一些具體例中，額外反應物可為 N₂O 氣體。額外反應物可自個別

來源額外地供應。

【0129】 在一些具體例中，蝕刻循環額外包含使基板暴露至配位子交換物的期（phase）。在一些具體例中，該配位子交換物係選自 Hacac TMA、Sn(acac)₂。在一些具體例中，該配位子交換物可由鄰位酮基（例如六氟乙醯丙酮酸根（Hhfac））、二乙醯基、thd 等組成。在一些具體例中，配位子交換物係由 M(thd)_x 化合物組成，其中 M 係金屬如過渡金屬以及鹼土金屬且 x 可係大於 1 及在一些情況中大於 2。在一些具體例中，金屬「M」可由至少一個「thd」及/或至少一個「acac」或兩者組成，例如 Mg(thd)(acac) 等。

【0130】 如前所述，在一些具體例中，ALE 製程較佳係熱製程。因此，在一些具體例中，不使用電漿反應物作為第一或第二反應物。在一些具體例中，不在 ALE 製程中使用電漿反應物。

【0131】 在一些具體例中，針對受控蝕刻，進行一或多個 ALE 循環，其中各循環自期望的基板表面移除材料。在一些具體例中，於各 ALE 循環中移除至多一單層的材料，其中假定密度不改變，每個循環移除的質量約為一單層的體積。在一些具體例中，每循環移除多於一單層。各 ALE 循環通常包括至少兩個不同的階段。可將基板表面之接觸及自基板移除反應物視為一階段。

【0132】 在第一階段中，氣相第一反應物與待蝕刻之基板表面接觸。在一些具體例中，第一反應物形成不多於約一個經吸附物種的單層。特定而言，在一些具體例中，第一反應物與基板表面上之待移除材料的可接近基板分子反應形成經吸附物種。

【0133】 在一些具體例中，第一階段為自限性。在一些實例中，情況可係基板表面分子之有限可用性與氣相第一反應物物種反應確保反應基本上為自限性。此外，形成的反應層本身可引入自限行為。

【0134】 在一些具體例中，將過量的第一氣相反應物及任何反應副產物自基

板表面附近移除。第一氣相反應物及任何反應副產物可藉助沖洗氣體及/或真空來自基板表面附近移除。在一些具體例中，過量的反應物及/或反應物副產物係藉由，例如，利用惰性氣體沖洗而自反應空間移除。在一些具體例中，可移除基板以利於，例如，藉由將基板移動至不同反應室來自基板附近移除反應物及/或反應物副產物。

【0135】 在第二階段中，第二氣相鹵化物反應物與基板接觸且可將經吸附物種轉變為氣相反應產物。反應產物包括原始材料之原子，因此蝕刻該材料。在一些具體例中，第二反應物包含相同的鹵化物作為第一反應物。在一些具體例中，第二反應物不包含反應性物種。過量的第二反應物及氣相反應產物係，例如，藉助真空及/或沖洗氣體來自基板表面移除。在一些具體例中，過量的第二反應物及反應副產物係藉由，例如，利用惰性氣體沖洗而自反應空間移除。在一些具體例中，可移動基板以利於，例如，藉由將基板移動至不同反應室來自基板附近移除反應物及/或反應副產物。

【0136】 可視需要添加額外的階段且可移除階段以調整蝕刻速率及/或影響於蝕刻膜後之殘留膜的一或多種性質，諸如調整電阻率，例如使蝕刻後的電阻率減小或增加因數或 1%或大於 5%或大於 20%或大於 50%或大於 100%，改變光學性質例如使如在蝕刻後的光學參數（ n, k ）減小或增加因數或 1%或大於 5%或大於 20%或大於 50%或大於 100%，改變膜粗糙度例如使蝕刻後的粗糙度減小或增加因數或 1%或大於 5%或大於 20%或大於 50%或大於 100%，及改良蝕刻之選擇性例如使蝕刻後的選擇性減小或增加因數或 1%或大於 5%或大於 20%或大於 50%或大於 100%。在一些具體例中，可單獨使用第二反應物（諸如 CCl_4 ），而無第一反應物，且其可以期望的蝕刻選擇性提供期望的受控蝕刻。在一些具體例中，可在一個別的階段中提供一或多種額外反應物，諸如氧反應物如氧、水或臭氧。

【0137】 在一些具體例中，藉由沉積第三氣相反應物來添加第三階段。隨後可移除第三階段以調整蝕刻速率及/或影響經蝕刻材料。藉由沉積第四氣相反應物來添加第四階段。及藉由沉積額外的氣相反應物來添加額外的階段。

【0138】 可在諸如 Ar 或 He 之載氣的輔助下提供反應物中的一或多種。在一些具體例中，第一反應物及第二反應物係藉助載氣來提供。在一些具體例中，載氣可在整個製程中連續地流動。在一些具體例中，載氣亦可充作沖洗氣體。

【0139】 第一及第二階段一起形成自基板表面可控地移除材料的 ALE 蝕刻循環。可將 ALE 蝕刻循環重複兩次或更多次以將基板表面上之材料蝕刻至期望程度。在一些具體例中，將 ALE 蝕刻循環重複 10、20、50、100、200、400、600、800、1000 或更多次以移除期望量的材料。

【0140】 在一些具體例中，其中兩個階段可重疊，或經組合。例如，第一反應物及第二反應物可在部分或完全重疊的階段中同時與基板接觸。此外，儘管稱為第一及第二階段、及第一及第二反應物，但該些階段的順序可改變，且 ALE 循環可以任一階段開始。

【0141】 歸因於使用氣相反應物，蝕刻製程的等形性相當良好，且材料可均勻地自三維結構的所有表面移除。在一些具體例中，垂直蝕刻的等形性大於約 90% 及水平蝕刻的等形性大於約 92%。在一些具體例中，於垂直開口中蝕刻的等形性係約 50% 或更大，約 75% 或更大，約 85% 或更大，約 90% 或更大，約 95% 或更大，約 98% 或更大，約 99% 或更大，及甚至高達約 100%。在一些具體例中，於（例如自垂直開口）水平延伸之開口中蝕刻的等形性係約 50% 或更大，約 75% 或更大，約 85% 或更大，約 90% 或更大，約 95% 或更大，約 98% 或更大，約 99% 或更大，及甚至高達約 100%。在一些具體例中，該製程包括多於兩個階段、多於三個階段或多於四個階段或多於五個階段被應用於循環方式。

【0142】 在一些具體例中，將包含待蝕刻材料的基板（諸如半導體工件）載入

至反應空間或反應器中。反應器可為於其中進行積體電路形成中之各種不同製程之群集工具的一部分。在一些具體例中，利用流動型反應器。在一些具體例中，利用噴淋頭型反應器。在一些具體例中，利用空間分割反應器。在一些具體例中，使用能夠進行大量製造的單晶圓原子層沉積反應器。在其他具體例中，使用包括多個基板的批式反應器。

【0143】 可使用的合適反應器之實例包括市售設備，諸如可購自 ASM America, Inc.（亞利桑那州鳳凰城（Phoenix, Arizona））及 ASM Europe B.V.（荷蘭阿爾梅勒（Almere, Netherlands））之 F-120[®]反應器、F-450[®]反應器、Pulsar[®]反應器 - 諸如 Pulsar[®]2000 及 Pulsar[®] 3000 - EmerALD[®]反應器及 Advance[®] 400 系列反應器。其他市售反應器包括來自 ASM Japan K. K（日本東京）商品名稱為 Eagle[®] XP 及 XP8 之彼等反應器。在一些具體例中，反應器為蝕刻反應器。

【0144】 在一些具體例中，若需要，可預處理工件之經暴露表面以提供與 ALE 製程之第一階段反應的反應性部位。在一些具體例中，不需要個別的預處理步驟。在一些具體例中，預處理基板以提供期望的表面終端。在一些具體例中，利用電漿預處理基板。

【0145】 將諸如第一反應物及第二反應物的反應物以氣體形式供應至反應空間。針對本說明之目的，若物種在製程條件下呈現足以將物種以足夠濃度輸送至工件以使經暴露表面飽和的蒸氣壓，則將第一反應物及第二反應物氣體視為「揮發性」。

【0146】 在一些具體例中，將反應物脈衝至容納具有待蝕刻表面之基板的反應室中持續約 0.01 至約 60 秒、約 0.05 至約 30 秒、約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或約 0.2 秒至約 1.0 秒。在一些具體例中，脈衝時間可係大於 60 秒，例如高達 120 秒或以上。在一些具體例中，反應物與待蝕刻之基板表面接觸約 0.01 至約 60 秒、約 0.05 至約 30 秒、約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或

約 0.2 秒至約 1.0 秒。在一些具體例中，脈衝時間可係大於 60 秒，例如高達 120 秒。熟習此項技術者可基於特定情形輕易地確定最佳時間。

【0147】 如前所述，於足以使約一分子層與基板表面上之待移除材料反應並形成經吸附物種的時間後，將若有之過量第一反應物、及反應副產物自基板表面移除。在一些具體例中，移除若有之過量反應物及反應副產物可包含沖洗反應室。在一些具體例中，反應室可藉由停止第一反應物之流動，同時使載氣或沖洗氣體繼續流動足夠的時間，以使若有之過量反應物及反應副產物自反應空間擴散或排空來沖洗。反應副產物可包括，例如，氧鹵化物。在一些具體例中，過量的第一反應物係藉助在整個 ALE 循環中流動之惰性氣體（諸如氦或氬）來沖洗。在一些具體例中，可將基板自含有第一反應物之反應空間移動至第二個不同的反應空間。在一些具體例中，將第一反應物移除約 0.01 至約 60 秒、0.05 至約 30 秒、約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.3 秒至約 5 秒或約 0.3 秒至約 1 秒。在一些具體例中，其可為 60 秒或以上。

【0148】 在第二階段中，將第二反應物（諸如 CCl_4 ）提供至工件。通常，將第二反應物脈衝至容納具有待蝕刻表面之基板的反應室中持續約 0.01 至約 60 秒、約 0.05 至約 30 秒、約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或約 0.2 秒至約 1.0 秒。在一些具體例中，第二反應物與待蝕刻之基板表面接觸約 0.05 秒至約 5.0 秒、約 0.1 秒至約 3 秒或約 0.2 秒至約 1.0 秒。在一些具體例中，脈衝可係大於約 60 秒。然而，視反應器類型、經蝕刻材料及其他製程條件（諸如表面積及溫度）而定，第二反應物接觸時間可甚至高於約 10 秒。在一些具體例中，接觸時間可在分鐘量級。最佳接觸時間可由熟悉技藝人士基於特定情勢輕易地決定。

【0149】 第二反應物與經吸附物種反應形成包括經蝕刻材料之原子的氣相反應副產物。將過量的第二反應物及氣相反應副產物自反應室移除。在一些具體例中，移除過量反應物及反應副產物可包含沖洗反應室。在一些具體例中，反應室

可藉由停止第二反應物之流動，同時使載氣或沖洗氣體繼續流動足夠的時間，以使過量反應物及反應副產物自反應空間擴散或排空來沖洗。在一些具體例中，過量的第二反應物及反應副產物係藉助惰性氣體（諸如氮或氬）來沖洗。在一些具體例中，可將基板自含有第二反應物之反應空間移動至不同的反應空間。在一些具體例中，沖洗氣體之脈衝可係約 0.1 秒至約 10 秒、約 0.1 秒至約 4 秒或約 0.1 秒至約 0.5 秒。

【0150】 根據一些具體例，ALE 循環可在約 20 至約 1200°C、約 50 至約 800 °C、約 75 至約 600 °C、約 300 °C 至約 500 °C、或約 350 °C 至約 450 °C 範圍內之溫度下進行。在一些具體例中，溫度係高於約 20、50 或 100 °C，但低於約 1000、800、600 或 500 °C。在一些具體例中，循環係在約 450°C 之溫度下進行。

【0151】 反應室中之壓力通常為約 10E-9 托 (torr) 至約 760 托，或約 0.001 至約 100 托。然而，在一些情況中，壓力將高於或低於此範圍，如可由熟悉技藝人士給定特定情勢所決定。在一些情況中，反應器可以等溫（諸如熱壁）或非等溫（諸如冷壁）條件操作。在一些情況中，反應器不與蝕刻化學物質交互作用且亦可不與基板交互作用。在一些情況中，反應器可為熱壁、冷壁及甚至溫壁類型之反應室。

【0152】 包含待蝕刻之材料（亦稱為目標材料）的基板可採取各種形式。在一些具體例中，基板可為積體電路工件或其他基板。待蝕刻之目標材料可包括基板表面上之薄膜。在一些具體例中，目標材料係基板上之三維結構上的薄膜。包含待蝕刻之薄膜或其他材料的基板可包括各種類型的其他材料。例如，在一些具體例中，除了蝕刻製程的目標材料外，基板尚可包含矽。在一些具體例中，蝕刻製程相對於基板上或反應室中之其他材料具選擇性。在一些具體例中，以循環方式供應單獨的第一反應物、或單獨的第二反應物、或第一以及第二反應物來改良選擇性。

【0153】 在一些具體例中，待蝕刻之目標材料包括金屬，諸如 Ir、Ru、Rh、Mo、Cu、Sb、Al、Ti、Co、Ni、Ta、Al、Zr、Hf、或 W。在一些具體例中，待蝕刻之材料包括下列中之一或多者：W、WO₃、AlN、TiN、TiO₂、GaN、MoN、CoP、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、及 HfO_x（例如，HfO₂）。在一些具體例中，待蝕刻的材料包括金屬氮化物或金屬氧化物或其混合物。

【0154】 在一些具體例中，藉由包括使包含薄膜之基板交替及依序地與 NbF₅ 及 CCl₄ 接觸之 ALE 製程來蝕刻包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、AlN、HfO_x 及 HfO₂ 中之一或多者的薄膜。在一些具體例中，藉由包括使包含薄膜之基板交替及依序地與第一反應物及第二反應物接觸之 ALE 製程來蝕刻包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、AlN、HfO_x 及 HfO₂ 中之一或多者的薄膜，其中該第一反應物及該第二反應物包括相同的鹵化物。

【0155】 在一些具體例中，ALE 製程具有約 0.01 至約 5 Å/循環之平均蝕刻速率。蝕刻速率係定義為於各循環後移除之材料量或膜厚度，基於實際理由，其可於 1 個蝕刻循環或多於 2 個蝕刻循環或多於 5 個或甚至高於 20 個或有時高於 50 個循環之後計算。在一些具體例中，平均蝕刻速率係約 0.01 至 0.1 Å/循環或 0.1 至約 2 Å/循環或在一些情況中甚至高於 2 Å/循環。在一些具體例中，平均蝕刻速率係高於約 0.1 Å/循環，高於約 0.5 Å/循環，高於約 1.0 Å/循環，高於約 2.0 Å/循環，高於約 3.0 Å/循環，高於約 5.0 Å/循環，高於約 10 Å/循環或高於約 20 Å/循環，且在一些實例中，若施行具有流率改變的連續流動或暴露時間足夠長，則蝕刻速率可係高於約 30 Å/循環，高於約 50 Å/循環或高於約 100 Å/循環。

【0156】 在一些具體例中，蝕刻選擇性，即自期望表面/材料移除之材料（原子/分子的厚度、質量或量）相對自非期望表面/材料或表面/材料移除之材料的比率，係高於約 2:1，高於約 3:1，高於約 5:1，高於約 7:1，高於約 10:1，高於約

15:1，高於約 20:1，高於約 30:1，高於約 50:1，高於約 100:1，高於約 1000:1。

在一些具體例中，未自非期望表面/材料移除實質量的材料。

【0157】 在一些具體例中，第一或第二反應物之流動可高於 2 sccm，可高於 10 sccm 或有時甚至高於 50 sccm 或可高於 100 sccm 或高於 500 sccm 等。在一些具體例中，第一反應物可連續地流入至反應室中，同時第二反應物係間歇地流動。

【0158】 圖 1 係大致描述 ALE 方法之一具體例的流程圖。圖 1 中描述之 ALE 方法包括第一暴露步驟 100、第一移除步驟 110、第二暴露步驟 120、及第二移除步驟 130。

【0159】 在一些具體例中，在第一暴露步驟 100 中將具有蝕刻目標材料之基板置於反應室中並暴露至第一氣相反應物。蝕刻目標通常經暴露至第一氣相反應物持續如以上所提供之時段。在一些具體例中，脈衝時間係約 0.1 至 10 秒，或 0.1 至 5 秒。

【0160】 於第一暴露步驟 100 之後，在第一移除步驟 110 中將過量的第一氣相反應物自反應室移除。反應室可利用真空泵抽空及/或藉由利用諸如氬或氮之惰性氣體置換反應器內部之氣體。第一移除步驟 110 通常可耗時約 0.05 至 20 秒。然而，若需要，移除步驟可耗時更多或更少時間。

【0161】 隨後在第二暴露步驟 120 中使基板暴露至第二氣相反應物。第二反應物可與第一氣相反應物相同。通常使蝕刻目標暴露至第二氣相反應物持續如以上所述之時段，例如約 0.1 秒至 10 秒。

【0162】 於第二暴露步驟 120 之後，在第二移除步驟 130 中將過量的第二氣相鹵化物反應物及揮發性反應副產物自反應室移除。在一些具體例中，第一暴露步驟 100、第一移除步驟 110、第二暴露步驟 120、及第二移除步驟 130 形成 ALE 蝕刻循環 150，其可經重複直至獲得期望的目標材料蝕刻量。在一些具體例中，

可將第一暴露步驟 100、第一移除步驟 110、第二暴露步驟 120、及第二移除步驟 130 重複 10、20、50、100、200、500、1000 或更多個循環。

【0163】 在一些具體例中，蝕刻目標材料包含金屬如 W、Pt、Cu、Ni、Co、Ti、Zn、Nb、Mo、Ta 等。在一些具體例中，蝕刻目標材料包含金屬氮化物，例如 MoN、NbN、SiN、TiN、TaN、WN、AlN 等。在一些具體例中，蝕刻目標材料包含碳化物如 SiC、TiC、TaC、AlC、HfC、MoC、NbC 等。在一些具體例中，蝕刻目標材料包含氧化物，諸如介電氧化物，例如 AlO_x 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 TaO_x 、 NbO_x 、 MoO_x 、 SiO_x 、 LaO_x 等。在一些具體例中，蝕刻目標材料包含 2D 材料及/或硫化物如 WS_2 、 MoS_2 、 TiS_2 、 SnS_2 等。在一些具體例中，蝕刻目標材料包含金屬氧氮化物如 TiON_x ；金屬碳氮化物，諸如 WNC；氧碳化物，例如及元素基板如 Si、C、a-C、石墨烯等。

【0164】 在一些具體例中，第一反應物包含 Nb、Ta、Mo 或 W。

【0165】 參照圖 2，根據一些具體例，藉由包括至少一個蝕刻循環步驟 240 的 ALE 製程蝕刻於反應空間中在基板上包含 W、TiN、 TiO_2 、TaN、SiN、 SiO_x 、 AlO_x 、 AlO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_x 、 ZrO_2 、 WO_3 、AlN、 HfO_x 或 HfO_2 之蝕刻目標薄膜，該蝕刻循環步驟 240 包括：於步驟 200 使基板與不包含受激物種之氣相金屬氯化物反應物接觸，使得金屬氯化物反應物與基板表面上之薄膜反應形成經吸附物種；於步驟 210 自基板表面移除若有之過量的金屬氯化物反應物及反應副產物；於步驟 220 使基板與不包含反應性物種之第二氯化物反應物接觸，藉此將經吸附物種轉變為包括蝕刻目標薄膜之原子的氣相反應副產物；於步驟 230 自基板表面移除若有之過量的第二氯化物反應物及反應副產物；及於蝕刻循環步驟 240 視情況重複接觸及移除步驟以將蝕刻目標薄膜蝕刻至期望程度。

【0166】 參照圖 3，根據一些具體例，藉由包括至少一個蝕刻循環步驟 340 的 ALE 製程蝕刻於反應空間中在基板上包含 W、TiN、 TiO_2 、SiOC、SiCN、SiOCN、

SiON、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、AlN、HfO_x或HfO₂之蝕刻目標薄膜，該蝕刻循環步驟 340 包括：於步驟 300 使基板與氣相 NbF₅ 接觸；於步驟 310 自基板表面移除若有之過量的 NbF₅ 及反應副產物；於步驟 320 使基板與氣相 CCl₄ 接觸；於步驟 330 自基板表面移除過量的 CCl₄ 及反應副產物；及於蝕刻循環步驟 340 視情況重複接觸及移除步驟以將蝕刻目標薄膜蝕刻至期望程度。

【0167】 參照圖 4，根據一些具體例，藉由包括至少一個蝕刻循環步驟 440 的 ALE 製程蝕刻於反應空間中在基板上包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、AlN、HfO_x或HfO₂之蝕刻目標薄膜，該蝕刻循環步驟 440 包括：於步驟 400 使基板與不包含受激物種之氣相金屬鹵化物反應物接觸，使得金屬鹵化物反應物與基板表面上之薄膜反應形成經吸附物種；於步驟 410 自基板表面移除若有之過量的金屬鹵化物反應物及反應副產物；於步驟 420 使基板與不包含反應性物種之第二有機反應物接觸，藉此將經吸附物種轉變為包括蝕刻目標薄膜之原子的氣相反應副產物；於步驟 430 自基板表面移除若有之過量的第二有機反應物及反應副產物；及於蝕刻循環步驟 440 視情況重複接觸及移除步驟以將蝕刻目標薄膜蝕刻至期望程度。

【0168】 參照圖 5，根據一些具體例，藉由包括至少一個蝕刻循環步驟 540 的 ALE 製程蝕刻於反應空間中在基板上包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、SiO_x、AlO_x、AlO₂、Al₂O₃、ZrO_x、ZrO₂、WO₃、AlN、HfO_x或HfO₂之蝕刻目標薄膜，該蝕刻循環步驟 540 包括：於步驟 500 使基板與不包含受激物種之氣相金屬鹵化物反應物接觸，使得金屬鹵化物反應物與基板表面上之薄膜反應形成經吸附物種；於步驟 510 自基板表面移除若有之過量的金屬鹵化物反應物及反應副產物；於步驟 520 使基板與不包含反應性物種之第二加成物形成反應物接觸，藉此將經吸附物種轉變為包括蝕刻目標薄膜之原子的揮發性加成物；於步驟 530 自

基板表面移除若有之過量的第二加成物形成反應物及反應副產物；及於蝕刻循環步驟 540 視情況重複接觸及移除步驟以將蝕刻目標薄膜蝕刻至期望程度。

【0169】 根據一些具體例，藉由包括至少一個蝕刻循環的 ALE 製程蝕刻於反應空間中在基板上包含 Al₂O₃、HfO₂、TiO₂ 或另一金屬氧化物之蝕刻目標薄膜，該蝕刻循環包括：使基板與不包含受激物種之包含金屬鹵化物或 CCl₄ 之第一氣相反應物接觸，使得第一反應物與基板表面上之薄膜反應形成經吸附物種；自基板表面移除若有之過量的第一反應物及反應副產物；使基板與不包含反應性物種之包含 1,4-二噁烷的第二有機反應物接觸，藉此將經吸附物種轉變為包括蝕刻目標薄膜之原子的揮發性加成物；自基板表面移除若有之過量的第二有機反應物及反應副產物；及視情況重複接觸及移除步驟以將蝕刻目標薄膜蝕刻至期望程度。

實施例

【0170】 使用熱 ALE 來蝕刻 SiO₂（熱及天然）、TiN、TiO_x、TaN、AlO_x、AlN、ZrO_x及 HfO_x之薄膜。ALE 循環包括使包含相關膜之基板交替及依序地與 NbF₅ 及 CCl₄；NbF₅ 及 CCl₄ 與 H₂O 之混合物；NbF₅ 及 CCl₄ 與 O₃ 之混合物；或單獨的 CCl₄ 接觸。如下表 1 所示，觀察各種類型薄膜之各者的蝕刻，其中蝕刻速率在約 0.1 Å/循環至約 1.8 Å/循環範圍內。未觀察到 SiO₂膜或 SiO_x或 SiN_x之蝕刻。

表1

反應物 1	反應物 2	T _{反應} °C	蝕刻速率(Å/循環)						
			TiN	TiO _x	TaN	AlO _x	AlN	ZrO _x	HfO _x
NbF ₅	CCl ₄	458	~0.2	1.8	是(0.5)	0.1-1.6	是	0.4	0.1-1.8
NbF ₅	CCl ₄ + H ₂ O	458	是	是	移除塊 體	是	是	是	是
NbF ₅	CCl ₄ + O ₃	458	是	是	移除塊 體	是	是	是	是
	CCl ₄	458	0.1	-	0.4	否	-	否	否

- 未測試

【0171】 圖 6 係顯示於熱 ALE 加工後， SiO_2 、 TiN 、 TiO_2 、 SiN 、 TaN 、 ZrO_2 、及 Al_2O_3 之質量、厚度、及薄片電阻之差異的圖。將包含各材料之薄膜的基板置於 Pulsar 2000™ 反應器中。熱 ALE 循環包括 NbF_5 及 CCl_4 之交替及依序脈衝。基板溫度係約 450°C （基座溫度 465°C 及頂板溫度 405°C ）。針對 SiO_2 、 TiN 、 TiO_2 、 SiN 、及 TaN 膜於 1000 個 ALE 循環後及針對 ZrO_2 、 Al_2O_3 及 TiO_2 膜於 100 個循環後，測量質量、厚度及薄片電阻。由圖觀察到 TiN 、 TiO_2 、 TaN 、 ZrO_2 、及 Al_2O_3 的明顯改變。關於 TiO_2 ，於 1000 個蝕刻循環後，膜厚度減小約 40 nm，消耗了整個層。於 100 個循環後，厚度減小約 20 nm。關於 TaN ，於 1000 個循環後，質量減小約 22 mg 及薄片電阻減小約 $11\ \Omega/\square$ 。關於 ZrO_2 ，於 100 個循環後，厚度減小約 5 nm。關於 Al_2O_3 ，於 100 個循環後，厚度減小約 11 nm。

【0172】 圖 7 係於使用 NbF_5 及 CCl_4 在約 450°C 之反應溫度下不同數目之 ALE 循環後， TiN 及 TaN 膜之重量及薄片電阻變化的圖。視覺檢查揭示於 400 個循環後於晶圓中心處完全移除 20 nm TiN 膜。

【0173】 圖 8 係顯示經進行多種如本文中所述且根據一些具體例之熱原子層蝕刻製程之 AlN 、 TiN 、 HfO_2 、及 TaN 目標膜之經移除質量（毫克（mg））的圖。針對各製程以多種反應、或蝕刻溫度蝕刻各目標膜。意料之外地發現包括 NbF_5 作為第一反應物及三乙基鋁（TEA）或三甲基鋁（TMA）作為第二反應物之原子層蝕刻製程導致自 TaN 及 AlN 目標膜移除質量。

【0174】 圖 9 係顯示經進行多種如本文中所述且根據一些具體例之熱原子層蝕刻製程之 TiN 、 AlN 、 AlO_x 、 HfO_x 、 TaN 、 SiN 、及熱氧化物目標膜之經移除質量（mg）的圖。針對各製程以多種蝕刻溫度蝕刻各目標膜。意料之外地發現包括 NbF_5 及 TEA 作為第一及第二反應物之 ALE 製程、使用 TEA 及 CCl_4 作為第

一及第二反應物之 ALE 製程、及使用 NbF_5 、TEA、及 CCl_4 作為反應物之 ALE 製程導致自目標膜移除質量。

【0175】 熟習此項技術者應理解，可進行各種修改及變化而不背離本發明之範疇。類似的其他修改及變化均意欲屬於如隨附申請專利範圍所界定之本發明之範疇。

【符號說明】

【0176】

100：第一暴露步驟

110：第一移除步驟

120：第二暴露步驟

130：第二移除步驟

150、240、340、440、540：蝕刻循環步驟

200、210、220、230、300、310、320、330、400、410、420、430、

500、510、520、530：步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種藉由化學原子層蝕刻在反應室中蝕刻基板表面上之膜的方法，該方法包括一或多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至包含第一鹵化物配位子之第一氣相鹵化物反應物以於該基板表面上形成經吸附物種，其中該第一氣相鹵化物反應物不包含氫；以及

隨後使該基板暴露至包含第二鹵化物配位子之第二氣相鹵化物反應物，其將該等經吸附物種轉變為揮發性物種，使得至少一些材料自該膜移除，其中該第二氣相鹵化物反應物不包含氫；以及

其中該基板在該蝕刻循環期間未與電漿反應物接觸。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該膜包含 W、TiN、TiO₂、TaN、SiN、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、WO₃、SiOCN、SiOC、SiCN、AlN 或 HfO₂。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括金屬鹵化物。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該金屬鹵化物包括選自第 5 族及第 6 族過渡金屬之金屬。

【第5項】如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該金屬鹵化物包括選自 Nb、Ta、Mo、Sn、V、Re、Te 及 W 之金屬。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物不包括金屬。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括有機鹵化物化合物。

【第8項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括烷基鹵化物、醯基鹵化物、磺醯基鹵化物、烴硫基鹵化物、氧硒基鹵化物、或包含有機配位子之鹵化硼。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括氟磺酸、三氟甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸三氟甲酯、四氟化硫氯化五氟化硫或六氟化硫、或 1-氯 2-(五氟硫烷基氧)乙烷。

【第10項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括異氰酸氯磺醯酯或 N,N-二甲基胺磺醯氯。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括硼、氫、及鹵化物。

【第12項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括磷、氧、及鹵化物。

【第13項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括銻及鹵化物。

【第14項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第一氣相鹵化物反應物包括一或多個 $-CF_3$ 基團。

【第15項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其進一步包括依序重複該蝕刻循環兩次或多於兩次。

【第16項】如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該些第一鹵化物配位子及第二鹵化物配位子是 Cl。

【第17項】 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二氣相鹵化物反應物不包含金屬。

【第18項】 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該第二氣相鹵化物反應物係碳類的鹵化物。

【第19項】 如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該第二氣相鹵化物反應物包含 CCl_4 或 CBr_4 。

【第20項】 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中在該蝕刻循環期間，該基板的溫度係 300°C 至 500°C 。

【第21項】 一種藉由化學原子層蝕刻在反應室中蝕刻基板表面上之膜的方法，該方法包括一或多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至第一氣相反應物，使得該第一氣相反應物與該基板表面上之分子反應，而於該基板表面上形成反應物物種；以及

隨後使該基板暴露至第二氣相反應物，使得該些反應物物種經轉變為揮發性反應產物且自該基板表面移除該膜的一部分，其中在該蝕刻循環期間，該基板不與電漿反應物接觸，其中該第一氣相反應物包含 CSe_2 。

【第22項】 一種藉由化學原子層蝕刻在反應室中蝕刻基板表面上之膜的方法，該方法包括一或多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至第一氣相反應物，使得該第一氣相反應物與該基板表面上之分子反應，而於該基板表面上形成反應物物種；以及

隨後使該基板暴露至第二氣相反應物，使得該些反應物物種經轉變為揮發性反應產物且自該基板表面移除該膜的一部分，其中在該蝕刻循環期

間，該基板不與電漿反應物接觸，其中該第一氣相反應物包含具有 $S=R=S$ 結構之化合物，其中 R 可為碳或任何烴。

【第23項】 如申請專利範圍第 22 項所述之方法，其中該第一氣相反應物包含 CS_2 。

【第24項】 一種藉由化學原子層蝕刻在反應室中蝕刻基板表面上之膜的方法，該方法包括一或多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至第一氣相反應物，使得該第一氣相反應物與該基板表面上之分子反應，而於該基板表面上形成反應物物種；以及

隨後使該基板暴露至第二氣相反應物，使得該些反應物物種經轉變為揮發性反應產物且自該基板表面移除該膜的一部分，其中在該蝕刻循環期間，該基板不與電漿反應物接觸，其中該第二氣相反應物包含三乙基鋁（TEA）或三甲基鋁（TMA）。

【第25項】 一種在反應室中蝕刻基板上之膜的方法，該方法包括兩個或更多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至不包含氫的第一氣相鹵化物反應物；以及

隨後使該基板暴露至不包含氫的第二、不同的氣相鹵化物反應物；以及

使該基板暴露至不同於該些第一氣相反應物及第二氣相反應物的第三氣相反應物，

其中該基板在該蝕刻循環期間未與電漿反應物接觸。

【第26項】 如申請專利範圍第 25 項所述之方法，其中該額外的氣相反應物包含 SO_3 、 H_2S 、 NH_3 、 H_2O 、 $HCOOH$ 、 H_2O_2 、及胼中之一或多者。

【第27項】 一種蝕刻基板表面上之薄膜的方法，其包括：

使該基板表面暴露至包含第一鹵化物配位子之第一氣相鹵化物反應物以於該基板表面上形成第一反應物物種，其中該第一氣相鹵化物反應物不包含氫；以及

隨後使該基板暴露至包含第二鹵化物配位子之第二氣相鹵化物反應物，使得該第二氣相鹵化物反應物將該等第一反應物物種轉變為氣相反應產物，其中該第二氣相鹵化物反應物不包含氫，

其中該等第一反應物物種之形成或該第二氣相鹵化物反應物之轉變為氣相反應產物不為自限性。

【第28項】 如申請專利範圍第 27 項所述之方法，其中在該蝕刻循環期間，該基板不與電漿反應物接觸。

【第29項】 如申請專利範圍第27項所述之方法，其中該等第一反應物物種之形成及該第二氣相鹵化物反應物之轉變為氣相反應產物不為自限性。

【第30項】 一種在反應室中蝕刻基板表面上之膜的方法，該方法包括一或多個蝕刻循環，各循環包括：

使該基板暴露至氣相鹵化物反應物；以及

移除過量的氣相鹵化物反應物，其中該氣相鹵化物反應物包含至少一個鹵化物配位子，其中在該蝕刻循環期間，該基板不與電漿反應物接觸，且其中各蝕刻循環自該膜表面移除材料。

【第31項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中在蝕刻循環期間，該基板不與HF接觸。

【第32項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該膜包括一或多個金屬。

【第33項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該膜包括金屬氧化物或金屬氮化物。

【第34項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該膜包括Si或Ge。

【第35項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該膜包括TiN、TiO₂、TaN、AlO₂、Al₂O₃、ZrO₂、AlN、Si、Cu、Co、Mo、Ru或HfO₂。

【第36項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括非金屬鹵化物。

【第37項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括金屬氧鹵化物。

【第38項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括氧鹵化物。

【第39項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括半金屬鹵化物。

【第40項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括醯基鹵化物。

【第41項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括氮、氧及鹵化物。

【第42項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括多個鹵原子。

【第43項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括硫、碳及一或多個鹵化物；硫、磷及一或多個鹵化物；

磷及一或多個鹵化物；硫、氮及一或多個鹵化物；配位子、磷、氧及一或多個鹵化物；或與 PX_2 結合的配位子，其中X為鹵化物。

【第44項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物包括選自由Sn、V、Re、Te、Nb、Ta、Mo及W組成的群組中的金屬。

【第45項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中使該基板暴露至氣相鹵化物反應物包括使該基板上的兩個不同的膜與該氣相鹵化物反應物接觸，從而相對於另一膜選擇性地蝕刻一個膜。

【第46項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中在該蝕刻循環期間，該基板的溫度為 75°C 至 600°C 。

【第47項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該基板暴露於該氣相鹵化物反應物中的時間為0.01秒至60秒之間。

【第48項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物連續地流動至該反應室中。

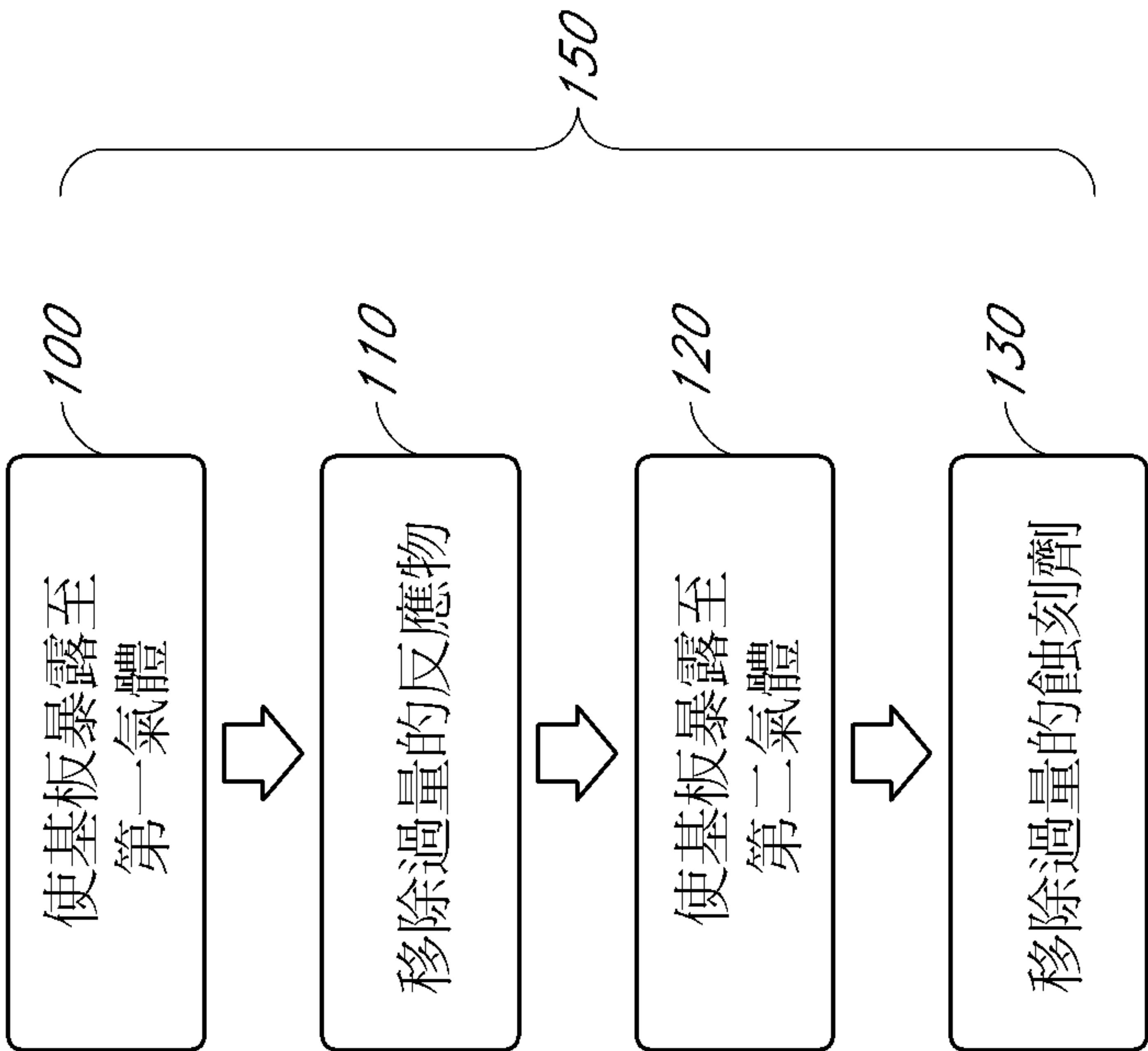
【第49項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中該氣相鹵化物反應物間歇地流動至該反應室中。

【第50項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，其中在該蝕刻循環期間，該反應室中之壓力為 $10\text{E}-9$ 托至760托之間。

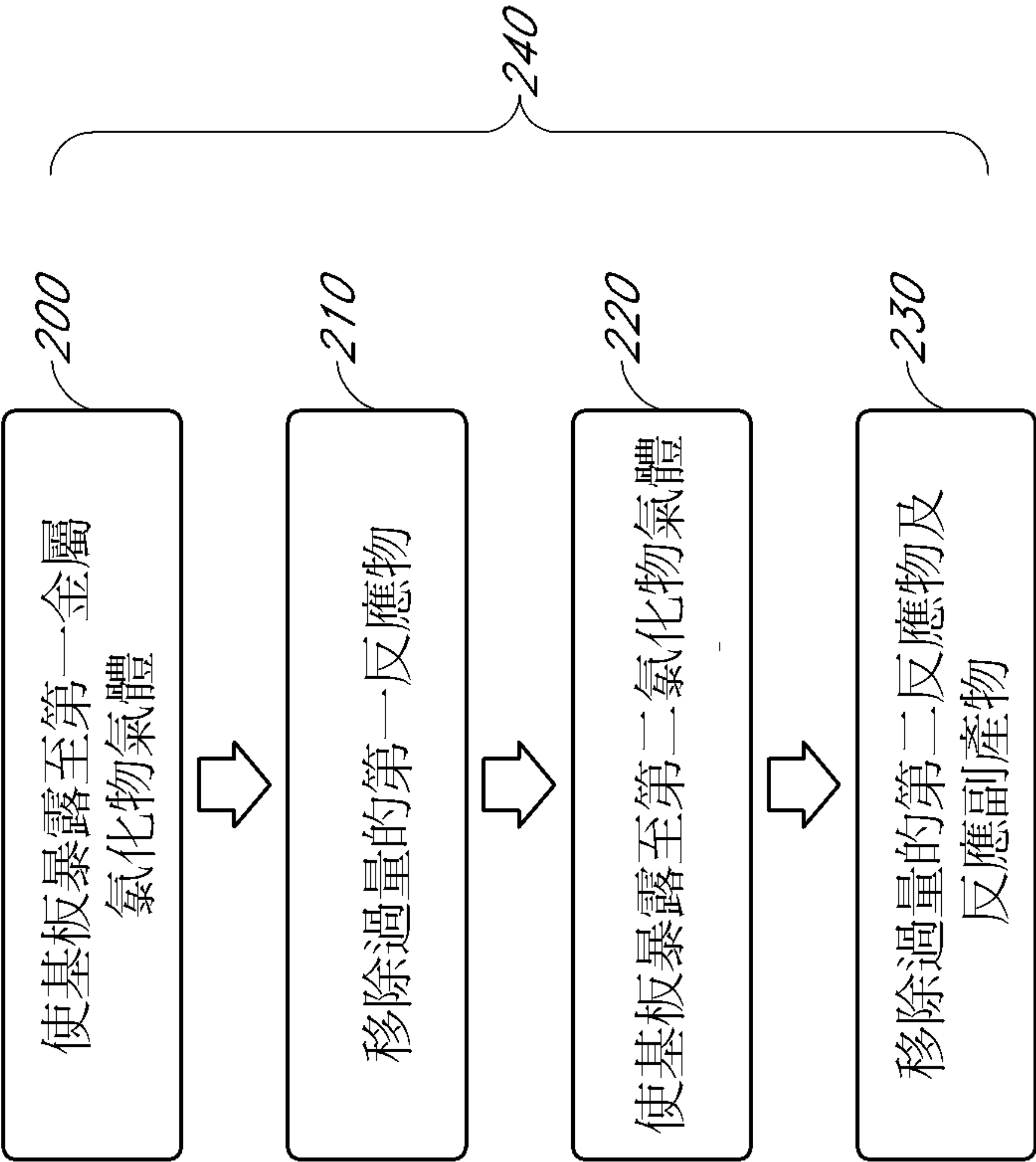
【第51項】 如申請專利範圍第30項所述之方法，進一步包括該基板與第二氣相反應物接觸。

【第52項】 如申請專利範圍第51項所述之方法，其中該第二氣相反應物為選自由以下組成的群組： SO_3 、 SO_2 、 H_2O 、 O_2 、 O_3 、 H_2O_2 、 HCOOH 及肼。

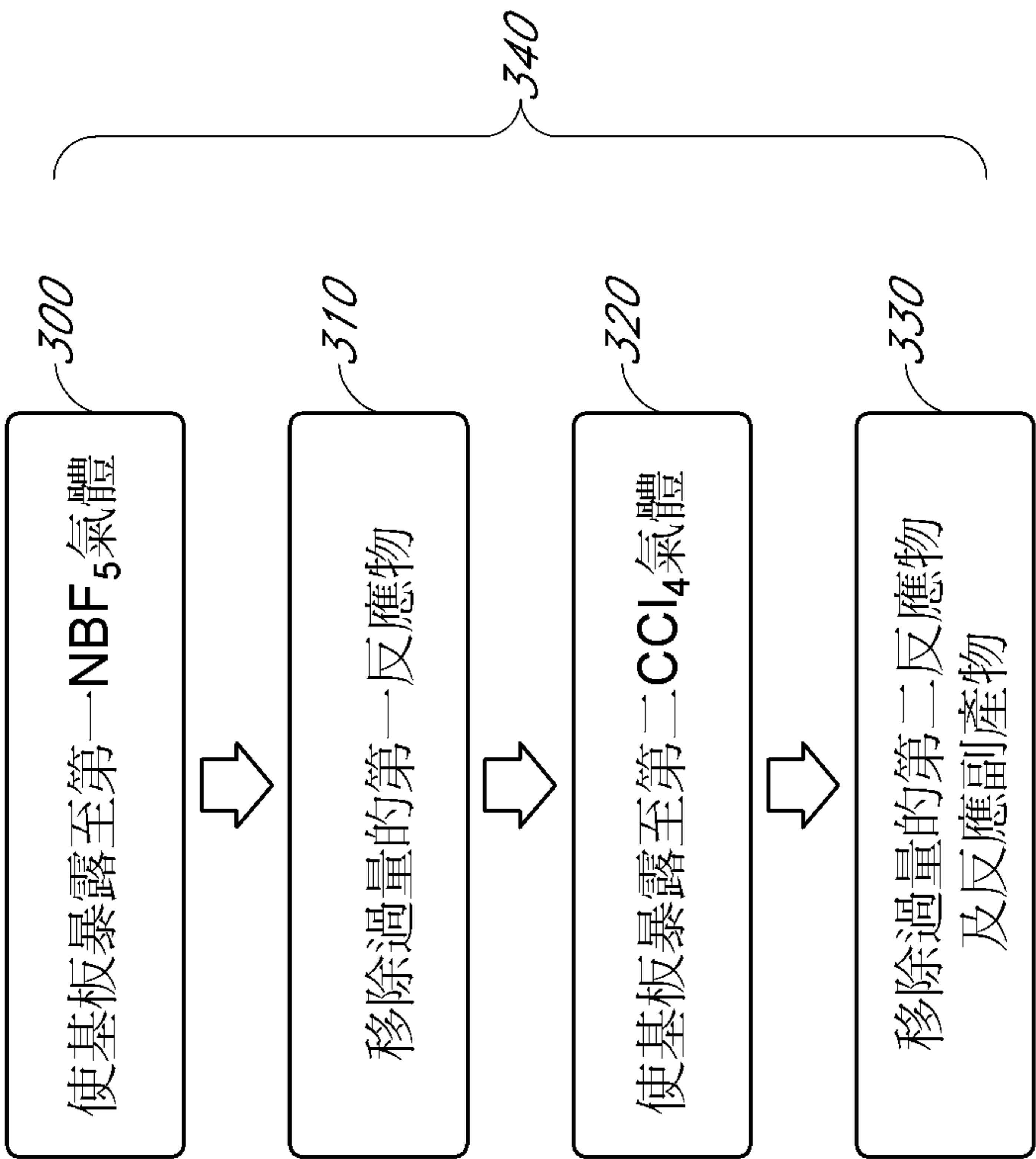
【發明圖式】



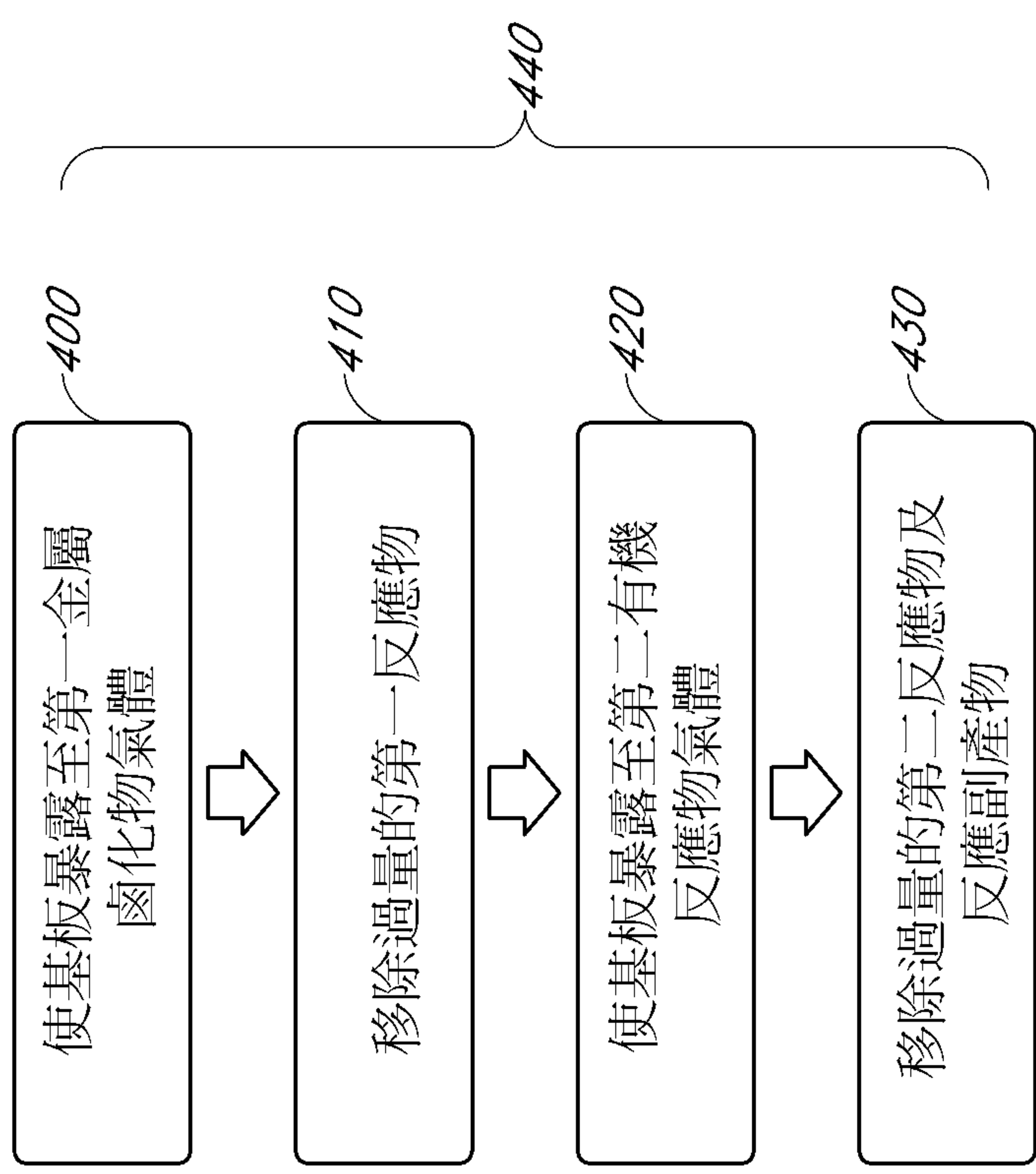
【圖1】



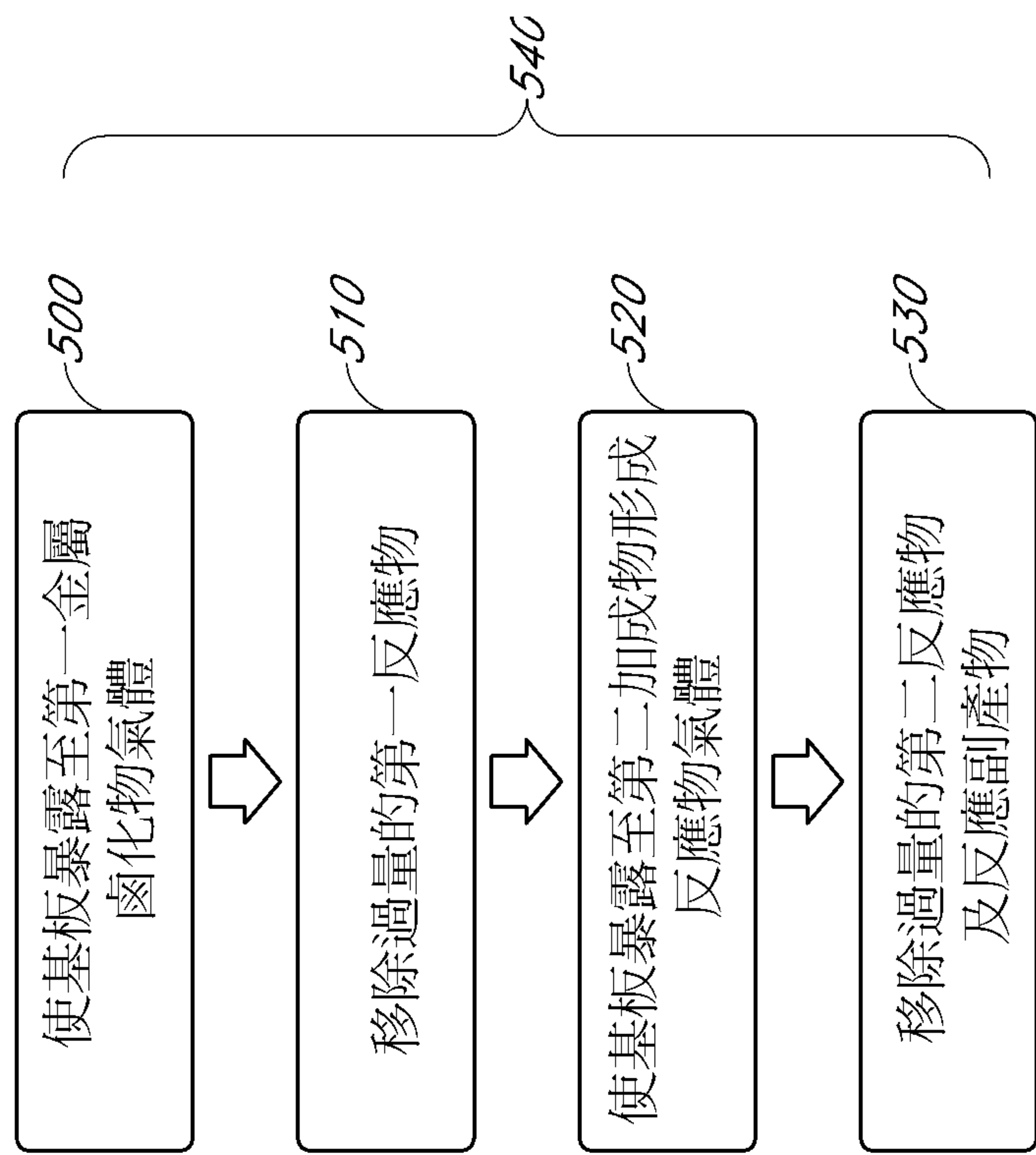
【圖2】



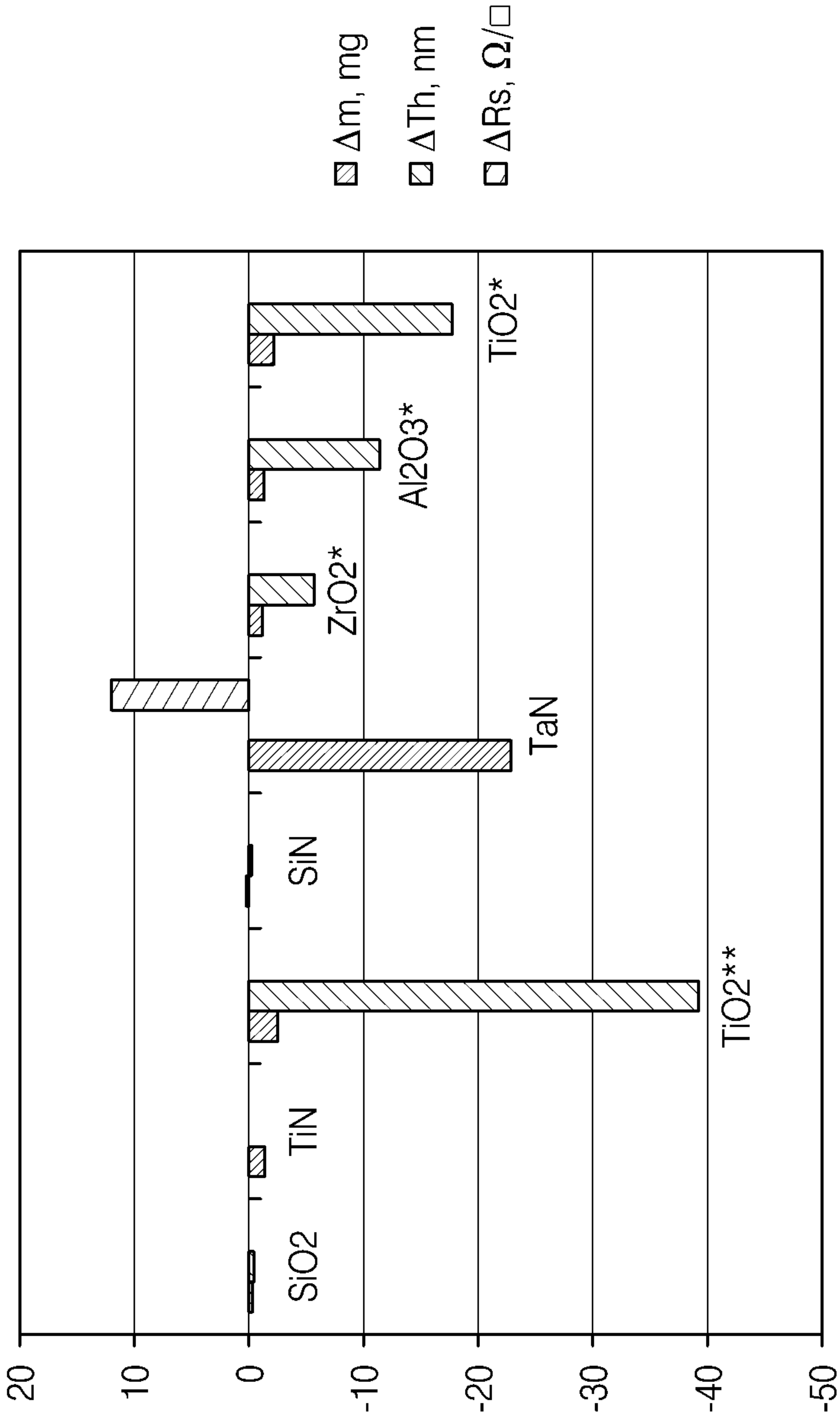
【圖3】



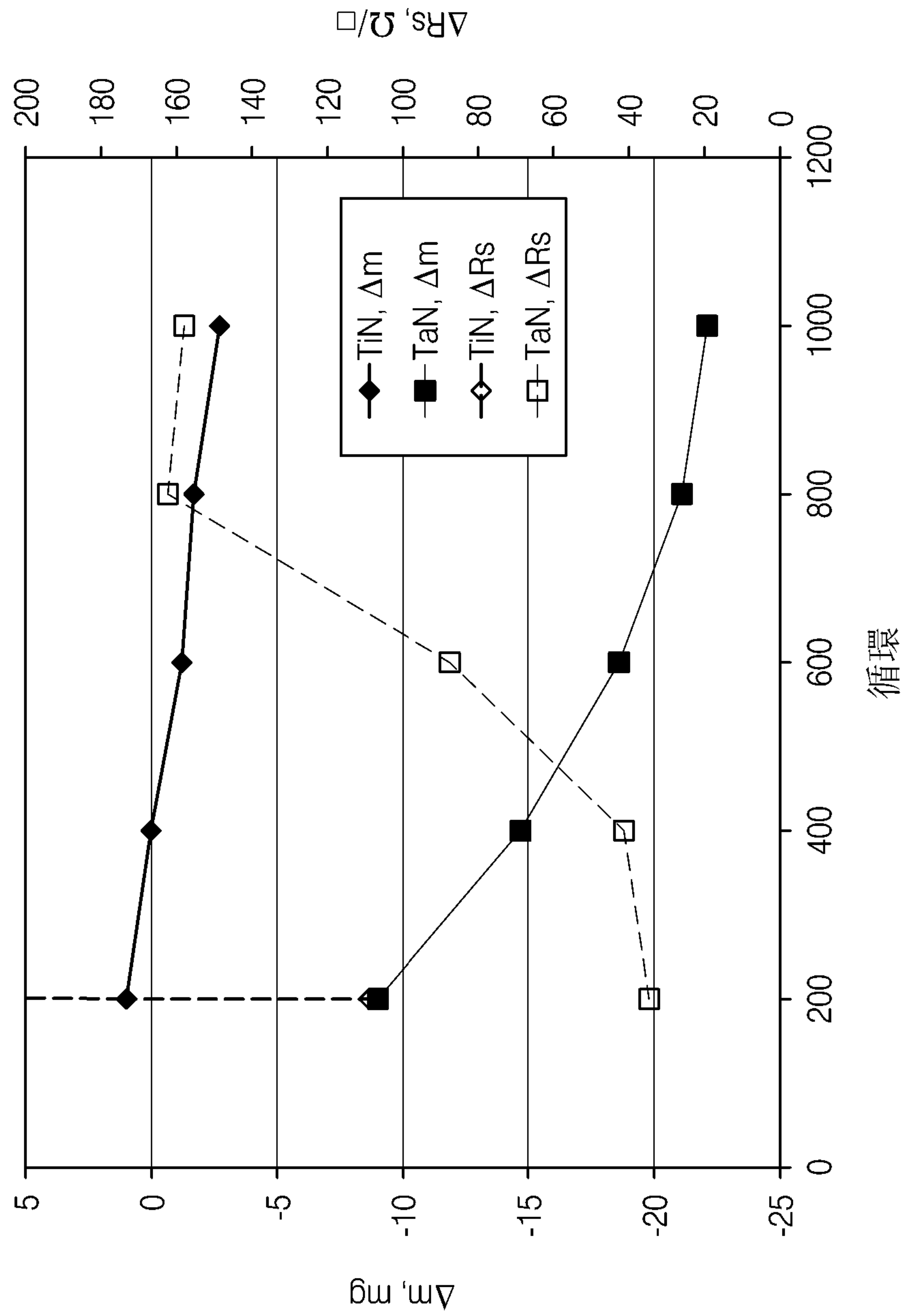
【圖4】



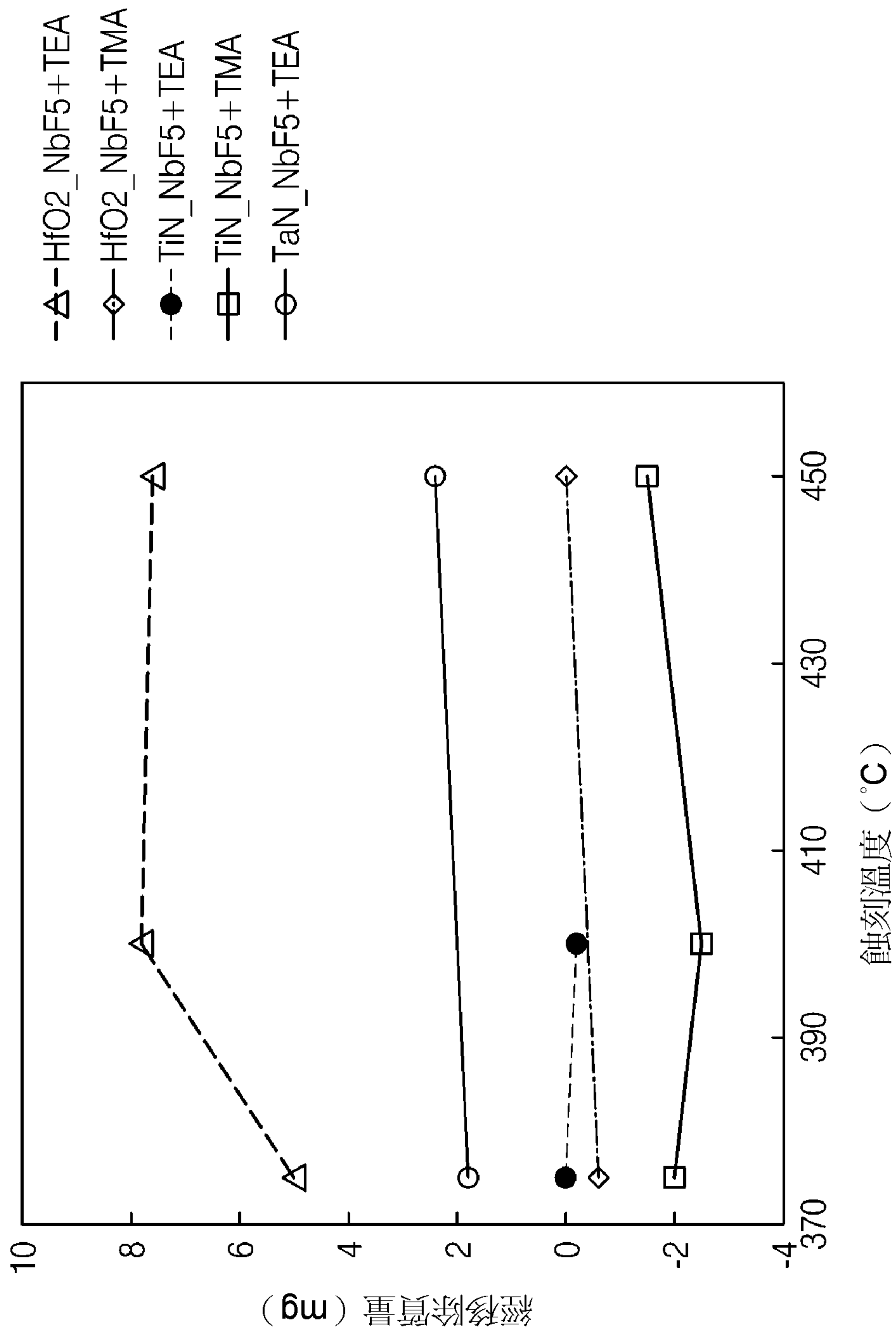
【圖5】



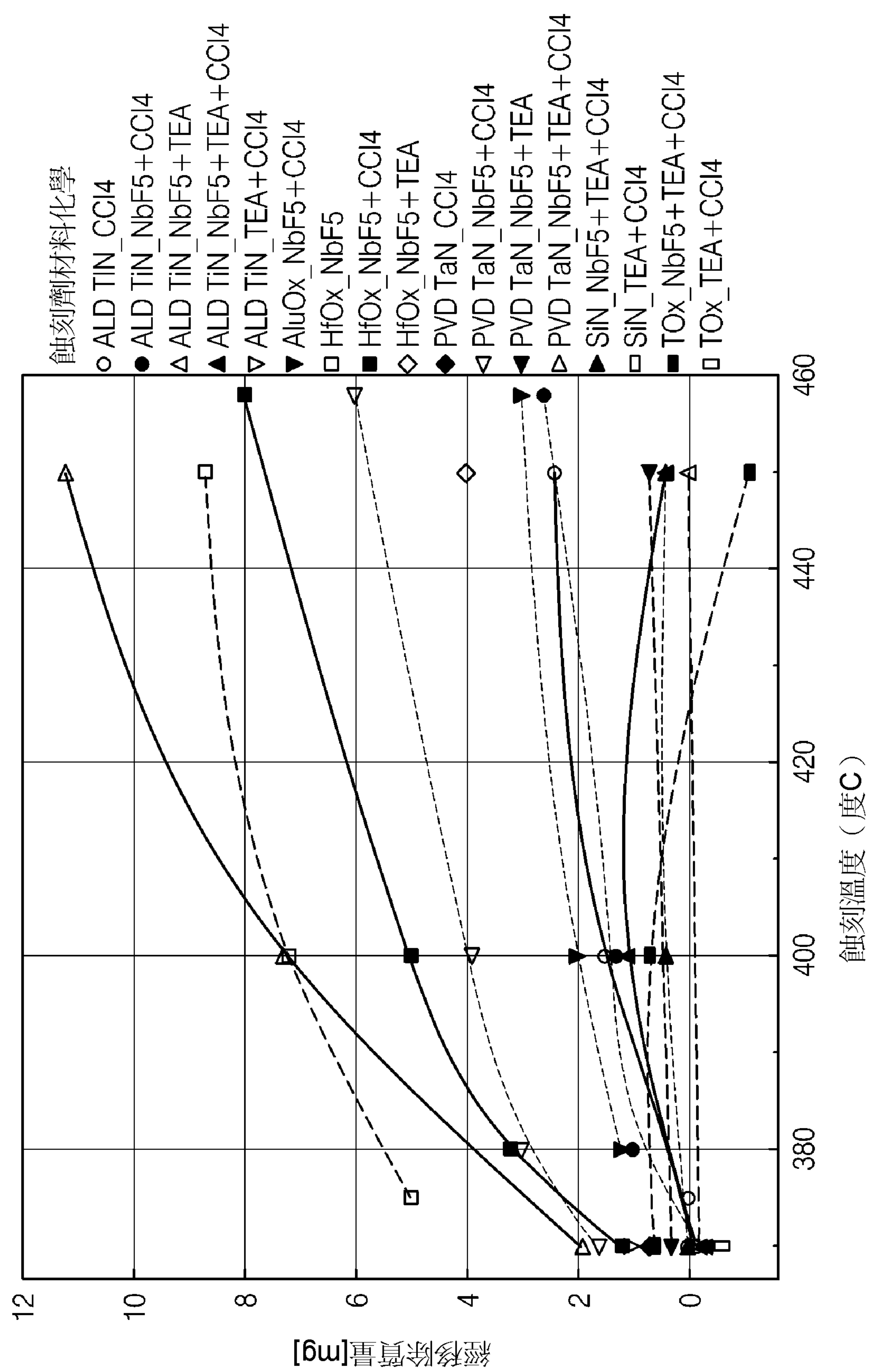
【圖6】



【圖7】



【圖8】



【圖9】