[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C23F 1/24

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114477.9

[45]授权公告日 1998 年 5 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1038349C

[22]申请日 93.11.6 [24]颁证日 97.12.19

[21]申请号 93114477.9

[30]优先权

[32]92.11.9 [33]US[31]07/973,380

[73]专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72]发明人 靳舒金 韦斯利·C·纳特兹 吴心帆

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王以平

[56]参考文献

JP56169776A	1982. 2. 2	C23F1/08
JP56169776A	1982. 2. 2	C23F1/08
US5030319	1991. 7. 1	H01L21/306
US5030319	1991. 7. 7	H01L21/306

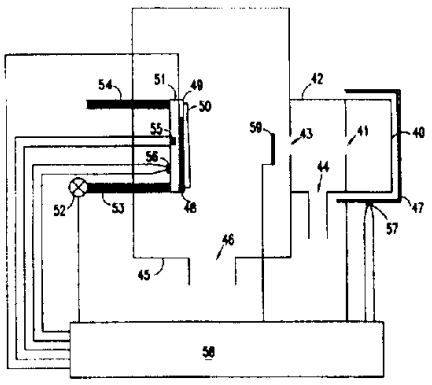
审查员 46 12

权利要求书 4 页 说明书 35 页 附图页数 13 页

[54]发明名称 精确刻蚀和去除薄膜的新装置和方法

[57]摘要

本发明涉及一种通过控制含反应物的薄膜的表面存留时间、厚度及组成来进行薄膜的精确刻蚀和去除的新的装置和方法。并以应用石英晶体微量天平在低压下对二氧化硅的刻蚀为例作了说明。显示了本发明在微电子器件制造中的实用性。



权 利 要 求 书

1.一种刻蚀装置，其特征在于包括下列组成:

一个反应室;

向反应室提供反应物的装置;

用于在反应室内支撑衬底的装置，该衬底上具有可为所述反应物刻蚀的材料;

用于形成在该材料表面上的所述反应物构成的膜的装置;

控制该膜的性质及持续时间的装置;

其中，这些组成的设置要使当将该反应物供应至反应室时，该反应物在该材料的表面上形成膜，该膜的性质及持续时间由所述控制装置控制，以便所述膜可导致去除所述衬底上的所述材料的准确控制的量。

2.根据权利要求 1 所述的装置，其特征是: 所述膜是反应物分子的凝结层或吸附层。

3.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是: 用以控制该凝结膜的装置包含一冷却装置以确保反应室内最冷点在衬底处。

4.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是: 用以控制该凝结膜的装置包含一连接在该室周围壁面的加热装置，以使该壁面的温度较反应室内任何凝结材料的温度都高。

5.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是: 用以控制该凝结膜的装置包含一个放置于该供应反应物的装置及该室之间的具有阀门的储气罐，所述储气罐被用来使当该阀门迅速打开时，准确数

量的所述反应物可迅速地从该储气罐进入该室。

6.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是：还包括一个与室连接的真空泵。

7.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是：用以控制该凝结膜的装置包含一个计算机以及使所述计算机能进行预定操作的一个程序装置。

8.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是：所述反应物包含气相分子。

9.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是：用以控制该凝结膜的装置包含一个与支撑所述衬底的装置相连接的加热装置。

10.根据权利要求 2 所述的装置，其特征是：用于提供反应物的装置提供包含氟化氢、水、氨、二氟化铵的分子或其组合物的反应物。

11.一种用于刻蚀的方法，其特征在于包括以下步骤：

a)将具有待刻蚀材料的衬底支撑在真空室中；

b)在足够的压力下让含反应物的气体流入该室内，以在该材料的表面上形成反应物膜；

c)控制该材料表面上该膜的组成及存留时间以刻蚀该衬底上准确数量的该材料；以及

d)自室内或该衬底的表面将不需要的反应物及反应产物去除。

12. 根据权利要求 11 的方法，其特征是：该膜是反应物分子的凝结或吸附层，而且该凝结或吸附膜的存留时间及组成的控制包括将该衬底的温度维持于低于室内任何其它表面温度的温度，以几乎完全消除在任何该表面上该反应物的凝结。

13. 根据权利要求 12 的方法，其特征是：该凝结膜的存留时间及组成的控制包括让反应物在足够高的速率下进入，以使该反应物凝结的起始时间的不确定性为最小。

14. 根据权利要求 11 的方法，其特征是：该凝结膜的该存留时间及组成的控制是使用微量天平以监测反应膜的出现。

15. 根据权利要求 11 的方法，其特征是：该控制包括让准确数量的该反应物进入经一个关闭的阀门与泵连接的反应室内，直到该室内的反应物与待刻蚀材料充分反应，之后打开该阀门。

16. 根据权利要求 1 的装置，其特征是：用于控制该膜的该装置是石英晶体微量天平或椭圆仪。

17. 根据权利要求 1 的装置，其特征是：供应该反应物的装置是未加热的固态氟化氢源，包括二氟化铵或氟化铵。

18. 根据权利要求 11 的方法，其特征是：该膜的存留时间及组成的控制包括在维持一个凝结源的温度在低于或等于衬底温度的情况下将反应室抽真空，打开源而且通过关闭隔离阀门让室与

泵隔离，这样室内的压力将迅速上升至终止压力，然后在所需的反应程度已达到后将室关闭。

19. 根据权利要求 11 的方法，其特征是：使用一个凝结源而不加入隋性气体，这样来保证有一个反应物流，因为加热及对室抽真空是可以加以选择的，因此可通过调整抽气速度、源温度以及反应物讲入室内的流动速率以使进入室内的压力维持在终止压力或 10 倍的终止压力内。

说　明　书

精确刻蚀和去除薄膜的新装置和方法

本发明一般来说涉及在例如半导体结构或微电子器件的衬底上对材料薄层进行刻蚀或去除的技术。具体地说，本发明涉及一种采用控制在待刻蚀材料薄层的表面上形成的薄膜的表面存留时间、组成及厚度的方法去除准确数量的薄层的装置和方法。

长期以来水溶性的刻蚀剂被用于从衬底上去除薄膜。然而，湿法刻蚀技术存在许多缺点。这些缺点在湿法清洗及刻蚀会造成微粒及其它污染的半导体工业中表现得尤其明显。因此，采用气相刻蚀的工艺比较好。

湿法和气相刻蚀两者均具有的另一个不希望有的特征是刻蚀为各向同性，而且未使用设计用于去除薄膜的可控刻蚀源。通常情况下，由于要保持一些特征不受损伤，因此仅应刻蚀掉精确量的薄层。例如，当待刻蚀的材料夹在两层耐刻蚀的材料之间时，不可控的各向同性刻蚀将形成不需要的间隙(凹口)。例如如图 1 所示的，层 1 和衬底 3 是耐刻蚀的，层 2 是易于用各向同性的刻蚀工艺所刻蚀的。如在层 1 中形成一个开口 1，则层 2 的各向同性刻蚀将在层 1 的开口下方处的层 2 中产生间隙 4。因此，很明显我们所需要的是一种可控制

的刻蚀系统，该系统能将所关心的薄层刻蚀去精确的厚度，而不至于造成过刻蚀和加重未刻蚀的薄层间的间隙。

半导体工业中最重要的清洗和刻蚀步骤之一是从硅表面去除自然氧化物。浸入含氟化氢的水溶液的氧化物刻蚀工艺可产生被由硅的悬空链构成的氢原子终端化学钝化了的纯硅表面。化学钝化可减少暴露在空气中的硅的再氧化，但不会减少微粒或大的有机分子的污染。将湿法去除二氧化硅的工艺与设计成使微粒污染减至最小的抽真空的多室晶片加工工具结合在一起是困难的。因此，需要一种在低压下于气相(而不是液相)中进行的工艺。

目前有几种不用水溶液而是在反应性分子或离子的中压或低压下进行的方法可成功地用于从硅片表面刻蚀或去除二氧化硅。其例子包括反应离子刻蚀(*RIE*)，以及加热硅片至摄氏900度以产生 $Si(s)+SiO_2(s)=SiO(g)_4$ 的反应。然而，这些技术并不是通过将待刻蚀的材料层与含反应性分子的凝结膜发生反应来进行刻蚀。因此，不把这些技术作为先有技术考虑，故不在此进行讨论。

先有技术一般关心的是在反应期间表面上存在有膜的反应。有的工艺技术并未考虑到表面上膜的存在。其它一些工艺技术虽然考虑到膜的存在以及它们在刻蚀中所起的作用，但未认识到这些膜的重要性以及如何适当地控制它们。如本文以下要提到的那样，当这些状态间产生由于疏忽而引起的转换时，在先有技术中常产生不准确及缺乏控制的现象。

在二氧化硅的刻蚀中，先有技术已报导了对 *TEOS*、热二氧化硅及其它类型的二氧化硅的不同刻蚀速率。该速率为反应物对二氧化硅的反应性所限制。该反应性随二氧化硅的结构和组成而变化。反应物通过膜的速率不会限制它们与这些氧化物反应的速率。

贝伊尔(*Beyér*)和凯索(*Kastl*)在美国专利 4,264,374 中揭示了一种采用气相蒸气从硅上去除其自然氧化层的方法。采取暴露于接近大气压的氟化氢、水及氮气的气相混合物中的氧化物刻蚀工艺在去除二氧化硅而不去除硅方面有极高的选择性。随着工艺过程中气相压力的增加，因微粒或气相杂质所引起的污染也随之增加了。故需要一种低压工艺方法。

由狄尔(*Deal*)等(*J. Appl. Phys.* 36：3370,1965)及诺瓦克(*Novak*)等(*Solid State Technology*31：39. 1988)所描述的设备目前在市面上已可购得。上述设备设计成使用含氟化氢及水的气相混合物来刻蚀氧化层。然而，上述设备不能控制刻蚀系统中凝结膜的表面存留时间、厚度及组成。隋性气体通过装在称为起泡器的容器内的水或氟化氢的水溶液来起泡。水蒸气或氟化氢及隋性气体所携带的水蒸气的压力等于在起泡器的温度下的蒸气压。流量控制器调节气体进入放置衬底的未加热的室中的量。起泡器及气体管路是经过加热的。在上述狄尔等的设备中，可以加热衬底，而且总压力可通过改变系统的抽气速率来进行调节。在该系统中没有石英晶体微量天平，并且衬底无法冷却。刻蚀被限制于高的室内压力下进行。这是一

种无法将反应室与真空泵隔离开来的流动系统。

另一种去除氧化物的方法是由西野(*Nishino*)等所叙述的(干法工艺研讨会议记录，*Inst. of Elec. Eng. of Japan*，东京，10 月 30 日，1989，*P.* 90)关于硅的微波放电清洗的报告中提出的。将覆盖着自然氧化物的硅暴露于装满氟化铵的加热容器的气体中或暴露于氨与 NF_3 气体中进行微波放电，然后升高硅的温度，即可去除硅上的氧化物。在另一个实验中，氟化氢和硫酸是在先质分子经过放电活化后形成的。西野等并未涉及如图 1 所举例说明的那种类型的间隙问题，也未涉及因过刻蚀而引起的任何其它不需要的效应。

总之，利用含反应物的凝结源进行刻蚀的先有的工艺设备不能控制膜的组成和存留时间。在先有的工艺设备中没有以下的项目：如微量天平等的薄膜监测器，维持晶片于反应室内最低温度点的装置，氨和氟化氢的分立气体源，氨、水和氟化氢的源，二氟化铵(氟化氢铵)的源，以及如泻流元件等的低压源或具有差压抽气区域的源。此外，在先有的工艺设备中，不能使室壁的温度维持在任一反应源温度之上，该反应源为凝结的液态或固态，真空泵无法与反应室隔离，而且不能同时地打开/切断各气态源与反应室之间的阀门。

先有技术的刻蚀系统的设计必定依赖于当时所知道的装置与工艺方法，这种设计可以通过考虑当反应物未凝结在表面时刻蚀表面所用的、可以买得到的刻蚀系统(如反应离子刻蚀系统)而了解到。反应物撞击到待刻蚀表面上的速率正比于反应室内反应物的压力。只

要在衬底的温度下反应物压力低于其蒸气压，则反应物可在短时间内吸附在衬底的表面上，但不能凝结形成多层结构。反应物的压力以及反应速率，可通过改变反应物进入反应室的速率及反应物从反应室去除的速率(例如通过与室连接的泵)来改变。反应物进入反应室的速率可通过流量计进行调节。当反应物凝结于待刻蚀的衬底的表面上时，先有技术中也可用这类设备进行反应，即使凝结的反应物膜形成在待刻蚀的表面上时的反应的开始及控制是很不相同的。这方面的差别在下面要详细谈到。

在表面上形成凝结反应膜的情况下，凝结膜的组成比气相的组成更重要。因为气相反应物并不与待刻蚀的表面直接接触，故气相中反应物的分压并没有那么重要。相反地，由于凝结膜与表面接触，因此凝结的反应物膜的组成在决定表面刻蚀的快慢和要刻蚀多少表面等方面比周围环境气相的组成更重要。只有当气相反应物通过凝结膜传送到表面时，气体组成才非直接地对反应有所影响。一个主要问题是凝结的多层膜可能形成在待刻蚀的层以外的表面上，诸如比硅片表面更冷的室壁或硅片安装器的区域上。在这些不相干的表面上形成的这些层可作为反应物的源或汇点(***Sink***)，因此使进入室内的气体的组成和时间与待刻蚀晶片表面上反应层的组成和存留时间之间不再有确定的关系。

狄尔等人提到了在气相刻蚀期间氧化物表面上存在着含水膜，但并未认识到控制该膜的重要性。相反地，狄尔及诺瓦克所描述的

系统使用流量计来控制进入室内的反应物。参考虑图 2a，先有技术的设备的操作可作如下的描述：来自储气罐 A 的氢气通过质量流量控制器 B 进入含水的起泡器 C 或含氟化氢及水的混合物的起泡器 D。在穿过起泡器后，气体进入反应室 E，其中硅片 F 安装在处于室温的固定器 G 上。在某些设备中，气体及反应产物在被抽离前从室 E 通过调节阀 H 排出。

虽然此系统适合于不含凝结反应物层的刻蚀反应，但此系统可能使在待刻蚀层的表面形成有凝结反应物时发生的任何反应都变得困难。当流量计将进入室内的气体控制在一个固定速率时，其压力将缓慢上升直到该压力高到与反应室连接的真空泵能以与进入反应室相同的速率排除气体。这种缓慢的压力上升将造成不明确的开始凝结时间、不确定的薄膜厚度以及不明确的薄膜组成。

已知由气相组分在表面上形成膜的过程可通过表面温度及气体组分的分压来加以控制。一旦气体组分的分压升高到等于或大于蒸气压的值时，将形成凝结膜。若压力升高得慢，则凝结的开始时间将不明确。一旦凝结开始，构成膜的气相组分的分压将会维持等于该组分的蒸气压。因为系统的泵不能以与构成膜的组分进入反应室的速率相同的速率将其去除。故凝结在继续，膜的厚度增加。

因此，用狄尔及诺瓦克等人所描述的设备来控制膜的去除程度是相当困难的。由于使用流量计，故在开始流动以后，反应室内的水与氟化氢的分压缓慢地上升。因此，凝结发生和反应开始的时间并

不十分确定。而且膜的厚度是随时间而增加的。由于在下述反应($SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$)继续时，氟化氢被消耗而水以副产品的形式产生，故膜上气体的组成将随着时间以复杂的形成改变。这样，氧化物被刻蚀的表面区域可影响气相的组成。最后，由于气态的氟化氢将与室壁上凝结膜内的氟化氢进行交换，故室内壁面上的凝结膜将成为附加的、不可预计的氟化氢源或汇点。

气体内的组分与凝结膜内的组分的交换可通过参考图 2*b* 而得到了解。该图引自纽约州(*N. Y*)*Wiley*、*Farrington Daniels* 及 *Robert Alberty* 于 1966 年所著的物理化学一书第 3 版第 148 页。该图显示了苯和甲苯的二元混合物蒸气的平衡组成如何作为温度的函数而偏离液相的组成。所有包括氟化氢/水的二元混合物都具有类似的曲线。*X* 轴表示混合物组成的比例，*Y* 轴表示温度。若进入室内的蒸气具有 *b* 点的组成，则其将在低于约摄氏 94 度的物体上凝结。*d* 点表示的蒸气的组成与 *c* 点表示的液相的组成大为不同。换言之，一旦凝结发生，再蒸发将改变凝结膜及气相的组成。

这些组成如何随时间改变的精确细节与室壁上及衬底上凝结膜的绝对和相对数量、流率、绝对压力等有着复杂的关系。室壁面及衬底上的凝结膜的绝对和相对数量也与环境温度以及衬底和反应室之间的温差有关。氟化氢/水的二元混合物的实际曲线表示存在着一种共沸点混合物。共沸点混合物是二元混合物的某种比例的组成，在该种比例下，蒸气和与该蒸气相平衡的液体具有相同的组成。虽

然狄尔等提到利用起泡器内的共沸点混合物作为氟化氢和水的供应源，但他们将该混合物与含水的起泡器进行组合，因此在反应室内的气相组成并不是共沸点混合物的组成。

西野等在美国专利5，030，319中提出了在将含有反应物的薄膜用于刻蚀的刻蚀机理方面的认识。然而，尽管对膜层有了较深的认识，但在刻蚀装置和方法的应用方面仍然有一些困难。例如，用此流动系统提供气体存在着上面提到的可能发生的所有问题。此外，反应物是由等离子放电而激活的先质分子的反应所产生的，而不是直接引入的。因此，凝结的多层反应物膜的形成不只与温度、流率、抽气速率等有关，而且与放电及激活的先质分子的反应有关。此外，气相的反应性自由基或分子可能消耗掉硅片或室壁上的膜，或与膜发生反应或使其发生化学变化。

西野的专利教导氨及NF_3的放电形成了可与氨结合成氟化铵层的氟化氢，此种氟化铵层与二氧化硅反应形成六氟硅酸铵的产物。反应也可通过上述产物层内反应物的溶解而发生。这些结果说明并不是所有进行反应的二氧化硅都会遗留下来成为氧化物表面上的薄膜。西野专利的图2显示了对10分钟刻蚀时间的刻蚀速率及膜厚与氨和NF_3之比的函数。约10～40埃/分的刻蚀速率相当于刻去100～400埃的二氧化硅。若所有进行反应的二氧化硅都转化为留在表面上的六氟硅酸铵产物，则其厚度约为300—1200埃，这比西野专利的图2所示的膜厚要厚很多。有些来自参加反应的二氧化硅

的硅并未以六氟硅酸铵的形式残留在表面上。当产物层很薄时，此膜可能会“脱落”，但在连续刻蚀之后，该膜可能不再脱落，刻蚀也就终止了。西野专利的图 15 中，刻蚀氧化物的终止厚度约为 1000 埃，该厚度较之避免本专利说明的图 1 所示的钻蚀所需厚度大得多。这样，刻蚀效率的降低就成为一个问题，但此问题可通过交替进行几个短暂反应和产物解吸循环而不是长时间地进行刻蚀的方式来解决。

若在短短 10 分钟的放电中形成一层薄膜，则该膜保持为可由反应物渗透，如果在放电中用氢代替氟，则形成氟化氢，而且事实上该膜的存在增加了反应速率。换言之，该膜不抑制上述反应。

西野进一步提到在放电中诸如氧和氟原子等的原子团会用几种方式影响该反应。它们将影响对硅以及二氧化硅的刻蚀选择性。当放电时形成硫酸及氟化氢时，在厚的凝结膜中的氟原子被吸收，但在薄的凝结膜中氟原子则不被吸收。故当膜薄时，硅会被刻蚀，当膜厚时，硅不会被刻蚀。这些反应使刻蚀的可控性变得复杂化。

进一步值得注意的是任何使用温度高于硅片表面的反应物凝结源的装置都可能造成状态间的转化。若反应物缓慢地进入，由于此时不形成吸附膜，故开始时没有反应。当反应物压力缓慢增加到接近硅片温度下的蒸气压时，就能形成刻蚀表面的吸附膜。吸附膜的组成与室内气相的组成密切相关。当压力超过室内材料的蒸气压时，则出现多层膜的凝结现象。此多层膜形成一个储气器，当多层膜

为液态时，尤其明显。此时多层膜的组成不再与室内气体的组成有直接关系。没有一种先有技术的工艺系统是以一层或不足一层的吸附膜负责刻蚀的方式进行设计和操作的。

此外，应用在先有技术中提到的设备由流量控制器按恒定的慢速将反应物引入室内不能进行准确的刻蚀或去除薄层，这是由于反应物膜的组成和存留时间未得到控制。例如，形成在表面上反应物的凝结膜的时间是不确定的，凝结膜残留在表面上的持续时间是未知的，凝结膜可以形成在比晶片温度低的那部分晶片安装器或室壁上。进入室的反应物总量与最终发生凝结或反应的反应物的比值是未知的，衬底没有冷却到足以方便地使用低压源，固态产物的自约束反应的厚度是不确定的，晶片并未保持在或稍高于凝结反应物的源的温度以便反应可在吸附膜的范围内发生，而激活后的自由基或分子的存在可使膜的组成复杂化。

从上述可清楚地了解先有技术的设备和方法有改进的必要。

因此，本发明的一个目的是提供一种工艺方法和一种装置。该装置包括控制凝结反应膜的以下数项参数的装置：(1)厚度、(2)组成、(3)凝结膜的持续时间或表面存留时间，其目的是从衬底上准确地刻蚀去一层所需的厚度。

该装置由以下几部分组成：

一个反应室；

向反应室提供反应物的装置；

衬底上的一种材料，该材料可被该反应物刻蚀；

用于在反应室内支持所述衬底的装置；

由形成在所述材料的表面上的所述反应物组成的膜；

控制所述膜的性质和持续时间的装置；

其中，上述几个部分是这样安排的，当将该反应物供应至反应室时，所述反应物在该材料的表面上形成膜，所述膜的性质和持续时间由所述控制装置控制，以便所述膜可导致去除所述衬底上的所述材料的准确控制的量。

上述工艺方法包括以下步骤：

(*a*)在真空室中支撑一片具有待刻蚀材料的衬底；

(*b*)使含反应物的气体以足够大的压力引入所述反应室，以在该材料的表面上形成反应物的膜；

(*c*)控制该材料表面上所述膜的组成及存留时间以便从该衬底上刻蚀去准确数量的所述材料；以及

(*d*)从反应室内或该衬底的表面去除任何不需要的反应物及反应产物。

本发明的另一个目的是在一较宽的反应室压力下进行刻蚀。衬底上一薄层的刻蚀是通过在待刻蚀层上形成的凝结膜或分子团(聚集物)中的反应物的化学反应来进行的。

本发明的一个重要特征是将应用于刻蚀反应的装置和方法设计成对衬底 的表面上形成的反应物的凝聚膜或吸附膜进行控制。相

反地，如先有技术所描述的那样，以固定速率将反应物气体引入室中就不能对膜的组成、厚度或表面存留时间进行控制。

本发明首次对待刻蚀表面上的凝结反应物膜的组成、厚度及表面存留时间提供了控制的手段，这样就可以精确地控制刻蚀反应的程度。

为了在宽范围的总系统压力内以及用宽范围的反应物分子对凝结膜进行控制，要考虑几个方面的问题。如下面将更充分地讨论的那样，控制或消除反应室表面上的凝结膜有助于对衬底上的凝结膜进行控制。一种微量天平（即石英晶体微量天平，以下简称为*QCM*）、椭圆仪或本领域有经验的技术人员所熟知的其它监测装置可在整个压力范围内对反应物的膜厚提供控制。把气相反应物迅速地传送至衬底可建立反应物膜起始凝聚的精确时间，并可使气体浓度恒定。在低的总反应室压力下，经冷却的衬底及具有无碰撞或几乎无碰撞的源的反应物传送有助于凝结反应物膜的形成和控制。当凝结膜包含形成共沸点混合物的多组分混合物时，按共沸点混合物的组成方式将各组分引入室中有助于吸附膜的形成和控制。

虽然本发明的几个较佳实施例描述了本发明的不同的方面，但本发明的每个独立的方面都增加了对凝结反应物膜的控制程度，并且形成本发明独特的特征。

在直接加入氨和氟化氢而不是在也能产生反应性自由基的放电中合成形成时，申请人确实发现与西野相反的结果。在表面上的一

层内形成六氟硅酸铵的化学计量比的数量。该反应是通过与西野的活化反应物不同的模式来进行自限制的，该反应能使在反应终止时不起任何作用的膜脱落。已发现小到足以使图 1 所示的钻蚀达到最小程度的终止厚度(室温下低于 200 埃)。在低于西野所述的温度下，被去除的二氧化硅的量有一个下降，这说明反应物通过膜的扩散被抑制，也说明终止厚度是可以控制的。

发明者也观察到其它令人吃惊的结果。例如，*TEOS*、热二氧化硅和其它主要是二氧化硅的氧化物的起始刻蚀以不同的速率发生，但由于反应物通过产物层的扩散速率受到限制，产物层厚度增加，而且刻蚀 速率变得与反应物的扩散速率相似。因为通过产物层的扩散是恒定的，故即使氟化氢对 *TEOS* 的固有的反应性大于对热氧化物的固有的反应性，但其由扩散所决定的终止厚度是相似的。二氟化铵在比氟化 铵低得多的压力下进行刻蚀。在低于摄氏零下 35 度的温度下，它可以在比先有技术中任何工艺都低几个数量级的压力下进行操作，此时基本上每个撞击表面的反应物分子都粘在表面上而不至于再蒸发。

通过参考附图对下述本发明的较佳实施例的详细描述，可更好地了解本发明前面提到的和其它的目的、方面和优点。

图 1 是先有技术中半导体晶片经过未经控制的各向同性的刻蚀去一层后的横截面侧视图。

图 2*A* 是作薄层刻蚀用的先有技术设备的横截面侧视图。该设

备使用了与流量计结合使用的气相反应物源。

图 2*B* 表示二元液态混合物及该混合物之上的蒸气压的平衡组成。

图 3*A* 是本发明一个实施例的横截面侧视图，该实施例通过控制凝结在表面上的膜进行薄层的精确刻蚀。此装置与反应物源组合在一起，该反应物源是一种当反应物分子从源至硅片衬底移动而经历有限次的碰撞时可在低的室压下操作的泻流元件。

图 3*B* 是用氟化氢和氨的混合物对氧化物层进行刻蚀时室内出现的气相混合物的质量光谱。水也出现在质量光谱上。

图 4 是 本发明用于薄层的精确刻蚀的一个实施例的横截面侧视图。此仪器使用一种可迅速将反应物传送至硅片的气相反应物源。

图 5 显示了在覆盖氧化层的硅表面上的氨和氟化氢的凝结膜的控制期间微量天平信号与时间的函数曲线。

图 6 是一个热解吸光谱，显示了来自反应性产物层的气相分子质量，此产物是在接近摄氏 100 度的温度下解吸成气相的。

图 7 显示了用反应物吸附层进行准确刻蚀的仪器装置的排列方式的横截面侧视图。

图 8 是硅片安装器及温控系统的详细视图。

图 9 显示了当溅射的二氧化硅曝露于二氟化铵单元的蒸气上时的产物形成速率与产物厚度的函数关系。

图 10 中比较了 *TEOS* 氧化物和热二氧化硅在曝露于二氟化铵

单元的蒸气上时的刻蚀速率，该刻蚀速率为曝露时间的函数。

图 11 代表了本发明的实施例中衬底上出现的膜和薄层的情况。最上一层是反应物的凝结或吸附膜，或扩散至凝结膜内的反应物。下面一层是四乙氧基硅烷（以下简称 *TEOS*）二氧化硅，再下一层是热二氧化硅，衬底是硅。当然，其它类型的含砷、磷、硼等原子的二氧化硅也可取代以上的二氧化硅。

本发明的上述及许多其它目的和优点是通过控制表面膜形成的仪器及方法来获得的。本发明应用了在实际反应条件下对小于薄层厚度的膜进行监测和控制的装置。这可通过使用石英晶体微量天平及严格定义的反应物来完成，由此可有助于将此类反应分为几种状态，并在很宽的、可工作的压力和温度的范围内确定本发明的较佳实施例。上述反应的主要状态是起源于：(1)一层或不足一层的吸附膜，(2)凝结液态膜，(3)凝结固态膜的反应。在第四种状态内，当没有表面膜时，就没有反应产生。

除非另外定义，否则本文中使用的所有技术和科学术语具有为一般熟悉本发明所属领域的技术人员所能理解的相同的意义。虽然任何类似于或等价于本文中所描述的方法及材料都可在本发明的实施例或试验中使用，但本文中所描述的方法和材料是较佳的。除非另外提及，否则本文中使用的或准备使用的技术均为一般熟悉本工艺的人员所熟悉的方法。以下所述的材料、方法和实例仅为举例说明，不作为对本发明的限制。

依照本发明，本文中所描述的是一种用于在选择较高的衬底温度的情况下快速传送氨和氟化氢的仪器(图 4)；一种用于快速传送氟化氢和水的仪器(图 4)；一种在低压下进行刻蚀的仪器，该仪器使用一种将蒸气传送至覆盖二氧化硅的衬底上的例如泻流元件或分子束的差压泵源(图 3)；以及微量天平与任何上述仪器的组合，用以控制刻蚀反应。还描述了各种方法和结果，用以(1)区分某种反应是由于反应物的凝结而产生或由于在气相中的曝露而产生；(2)显示反应是由凝结膜控制的。具体的系统还包括当凝结膜是由氟化氢及氨的先质气体形成时的二氧化硅的刻蚀。

现在举出本发明的几个实施例。

1. 将反应物进行快速传送的仪器和方法

现在参考附图，具体地说是图 4，该图显示了通过控制衬底表面上的凝结膜进行薄膜的精确刻蚀的一种较佳的排列方式。同时打开阀门 10、11 和(或)12 以使反应物或反应物与催化剂迅速进入室 13 内。因为阀门 10，11，12 的开口直径比流量计内的调节阀的直径大得多，故气体的进入是很快的。紧接在气体进入后，进入反应室的气体的压力维持在高于衬底 14 的温度下的凝结压力。这就导致衬底 14 表面上凝结膜 15 的形成。应注意的是，进入气体的压力高于衬底 14 的温度下的凝结压力，但低于室 13 的温度下的凝结压力，这是由于通过加热器 16 将室的温度加热到高于衬底的温度。衬底可通过加热器 17 进行加热，或通过在管 18 和 19 内的流动冷却剂进行冷

却。将含有复盖着与待刻蚀层相同的材料的晶体的石英晶体微量天平 20 与衬底 14 都与衬底安装器 21 相连接。来自石英晶体微量天平 20、储气罐压力监测器 29、室压力监测器 30、室温度监测器 31，以及硅片/微量天平温度监测器 32 的信号都进入控制器 21*a* 内，该控制器确定并调节储气罐 22、23 和 24 的充填压力。这些储气罐是由含水的反应物 34、含氟化氢的反应物 35 及含氨的反应物 36 的源分别通过阀门 25、26、27 加以充填的。另一种方式是，储气罐可装入含氟化氢或氨的溶液，而让非反应性气体通过溶液起泡。储存罐可以只是一长条管和一个室。储气罐及室内的压力可通过控制器 21*a* 及阀门 25、26、27、10、11、12 及 28 间的连接加以调节。为了简单起见，图中并未显示出所有的连接。所有连至反应室的源、储气罐及管道均可加热以获得高于室温（约摄氏 22 至 23 度）蒸气压的反应物压力。在气体管路源及储气罐上示出了加热罩 37。来自温度传感器 38 的信号送至监测和控制罩 37 的温度控制器 21*a*。为了使图形较简单，只对一条气体管路示出了罩 37 和传感器 38。然而，所有的管路均可具有由 21*a* 控制的加热罩和传感器。控制器 21*a* 用传感器监测室 13 的温度，并经过与加热器 16 的连接控制其温度。控制器 21*a* 通过传感器 32 监测硅片 14 及微量天平 20 的温度，并经过与加热器 17 及冷却剂调节阀 33 的连接控制其温度。按照连接至真空泵（未示出）的阀门 28 在反应物进入期间开关与否而有两种操作模式。

2. 氨及氟化氢的进入

现在描述第一种操作模式，其中连接到真空泵的阀门 28 在反应物进入期间是开着的。储气罐 23 是充填氟化氢的，而储气罐 24 则是充填氨的。然后，阀门 11 和 12 同时且迅速地打开。反应物充满反应室，并且在当氨及氟化氢的压力大于硅片 14 温度下的蒸气压时，反应物在相当短的时间内就迅速地凝结在硅片 14、微量天平 20 及安装器 21 上以形成凝结层而且开始与待刻蚀层表面的反应。由于阀门 28 是开着的，当在凝结膜蒸气压下的氟化氢及氨被抽出时，凝结膜 15 的厚度随时间增长而减少。最后，所有未反应的凝结氟化氢及氨将蒸发并被抽离。由于反应物是在一很短的时间周期内并在室内很低的环境压力下在表面凝结，因此，凝结膜的反应物与气相中的反应物的交换可达到最小。被去除的刻蚀膜的数量与衬底温度、反应膜的组成及存留时间有关。影响去除数量的因素包括在衬底温度下反应物的蒸气压、进入室内的反应物数量、抽气速度以及反应物与待刻蚀层之间的反应速率，所有这些因素都可通过控制器加以调节。

当需要高的氨及氟化氢的分压时，分立的气体源可使加热的硅片温度下的操作更简单，而且还可改变氟化氢与氨的比率。

3. 氟化氢/水的进入

在另一种操作模式中，在反应物进入的时间内连接到泵的阀门是关闭的。储气罐 22 用水蒸气充满，而储气罐 23 充满氟化氢，然后将阀门 10 及 11 打开使水蒸气和 *HF* 充满室 13。反应物凝结在硅片 14 及微量天平 20 上以形成凝结膜 15，直到室内压力降至温度等于

硅片 14 的反应物的蒸气压时为止。若凝结膜为液态，例如在硅片温度高于摄氏 0 度并使氟化氢和水进入的情况下，则反应可以继续进行，直到凝结膜 15 内所有反应物均已发生反应或打开阀门 28 且室 13 的内含物均被抽出。在阀门 28 关闭的期间内，室 13 内的反应物可与膜 15 内的反应物进行交换。去除的被刻蚀膜的数量是由进入室内的氟化氢的量来决定的。一旦凝结膜在待刻蚀表面上形成，即可通过重新充填储气罐 23 及打开阀门 11 来增加额外的氟化氢，而不必打开阀门 28。此反应只是当阀门 28 打开，且室 13 内的内含物均抽出时，或当进入室内的氟化氢已完全反应时方终止。

4. 低压刻蚀的仪器和方法

现在参考附图，具体地说参考图 3*A*。该图显示了在低压下进行准确刻蚀 的一个较佳结构。其主要特征是一个反应物蒸气的差压泵源，在低压下工作的泻流元件是一个特别需要的特征，因为这样硅片就不会暴露 于可能在高压下出现的污染物中。另外，可以使用超声波源。

反 应 物源 40 是充填二氟化铵的，并以加热器 47 加热以使固体气化。它通过开口 41 传送反应物。室 42 及室 45 的压力是足够低的，从而使反应物分子通过开口 41 至衬底时，它们只经受少量(约 0 至 3 次)的碰撞。可通过经开口 44 和 46 分别对室 42 和室 45 抽气而使低压得到保证。当进入的反应物撞击已冷却的衬底 48 或微量天平 49 时，它们会凝结而形成氟化氢和氨的凝结层 50。衬底 48 及微

量天平与安装器51相连接。当反应物在低压下出现时，产生凝结所需的衬底温度低于当反应物在高压下出现时所需的温度。阀门52调节经过管53及54的冷却剂流量。由于室45的压力低，因此气相内的反应物与凝结在衬底表面上膜内的反应物之间很少有交换发生。图3b的质量光谱是在表面上反应物凝结期间取得的。此图显示了蒸气主要含有氨和氟化氢，并含有痕量的水。水可为室壁所解吸。反应一完成，就可通过加热器提高衬底温度，从而促使多余的反应物蒸发以及与待刻蚀的层反应。控制器8用传感器56监测硅片温度，并用阀门52和加热器55来进行控制。同一个控制器也监测微量天平49的信号，并可通过传感器57监测室40的温度和控制加热器47来改变室40内反应物的压力。凝结膜50的厚度可通过挡板59进行控制。

在另一种结构中，可将气体(而不是固体)传送至室40，来自固体的蒸气可承载于气体中，室42及室45也可被加热。

实例1

现在描述刻蚀二氧化硅的一个具体的仪器及掺杂工艺。不锈钢泻流元件在空气中用二氟化铵充满，然后插入由钽外罩屏蔽的钨丝所构成的辐射加热器。来自二氟化铵的蒸气通过盖住泻流元件的铜衬垫中央4.5毫米直径的孔洞。上述组合物放置于由涡轮泵抽气的小型室内。此组合物安装在以涡轮泵抽气的硅片掺杂室上。泻流元件加热到摄氏75至95度，而且来自二氟化铵的蒸气凝结在摄氏零

下 35 度的硅片上约 20 分钟。虽然二氟化铵是从泻流元件蒸发的，但表面上凝结的反应物的组成并未确定，而且可能不是化学计量比的 NH_5F_2。将晶片在 10 分钟内加热到摄氏 5 至 15 度，有时，晶片同时暴露在二氟化胺的蒸气中。图 5 中所示的石英晶体频率的降低是由于反应物的凝结所致。在加热开始约 1600 秒之后，反应物继续凝结，直到约 2000 秒，此后，多余的反应物迅速地被解吸。二氟化铵的凝结总计约 30 分钟，其中 10 分钟的加热状态的最后 3 分钟是解吸。由于含二氧化硅反应产物的一层于摄氏 14 度的样品温度下不会挥发，因此 B 点的频率略低于 A 点的频率。在反应产物解吸后，C 点的频率高于 A 点，这是由于此时部分氧化物已被刻蚀。

在掺杂后，硅片可直接插入基本压力为 10^{-9} 乇的 UHV 表面分析室内，而未暴露在大气中。因此，低压氧化物去除仪器可与其它真空系统组合在一起。

在吸附反应物的状态下刻蚀用的仪器和方法

本实施例一个关键特征是凝聚反应物的源的温度保持在低于反应室内任何其它物体的表面温度。在这些条件下，所有来自源的分子只能吸附在表面上，凝结不成多层膜。在此状态内，室内气体的组成及含有反应物的表面膜组成间有直接的关系。若硅片安装器的温度低于凝结源的温度，那么多层反应膜可在安装器上形成，该安装器可持续解吸以及产生即使不再由凝结反应物源有意识地加入反应物之后仍吸附在硅片上的气相反应物。若硅片表面较凝结源更冷，则

刻蚀的控制将很困难。随后多层反应膜可在硅片表面上形成，而且刻蚀将由吸附膜范围而进入凝结多层膜范围。

现在参考图 7 和图 8，图 7 和图 8 给出了在吸附反应膜范围内用于准确刻蚀的较佳的排列方式。二氟化铵固体放置在容器 134 内，该容器的温度维持等于或低于任何暴露在二氟化铵之上的蒸气内的其它表面的浓度。这一点可通过热电偶 138 控制的温度控制罩 137 及控制器 121*a* 来完成。另一种方式下，热电偶可与容器 134 连接。室 113 的壁面包含加热器 116 以使壁面的温度维持在大于或等于容器 134 的温度。热传导将罩 139 的温度及硅片安装器部分 121 维持在高于容器 134 及硅片 114 表面的温度。热电偶 131、132、138 及控制器 121*a* 可保证适当的温度。硅片 114 的表面上有二种不同的二氧化硅类型，例如 *TEOS* 氧化物及热氧化物。在最简单的操作模式中，硅片 114、二氟化铵容器 134 及室 113 均处于室温。此时室 113 处于抽真空状态，通往真空泵的阀门 128 处于关闭状态，而且调节阀 125 及隔离阀是打开的。来自二氟化铵容器 134 的氟化氢及氨充满室 113，在一分钟内上升至“终止压力”，此压力约等于室温下由压力监测器 130 所测到的氟化氢铵的蒸气压。终止压力约等于源内凝结反应物的蒸气压，并由源、硅片及室三者处于同一温度这样一种状态而决定的。一旦“终止压力”已经决定，温度及抽气速率即可改变，而且只要室内压力等于或低于硅片温度下的终止压力（参见下面制造系统的描述），反应可继续停留在吸附膜范围。在阀门 110 打开后，

含有反应物的单层膜或厚度更小的膜 115 被吸附在硅片的表面 114 及复盖着二氧化硅的石英晶体微量天平(*QCM*)的表面 120 上。当一部分的水反应物从产物层脱离至室内环境气体中时，室内压力会缓慢上升而超过终止压力。当产物层形成时，经过复盖的 *QCM*120 的质量增加。阀门 110 和 125 在反应期间维持于打开的状态。已发现因反应增加的质量大约是二氧化硅的去除而减少的质量的二倍。这个质量的增加可直接用于控制被刻蚀二氧化硅的数量，这是由于单单将反应产物暴露在氟化氢铵蒸气下并未将任何反应物去除(与西野的活化材料能去除膜的作用相反)，也是由于在反应处于吸附膜范围时使测量变得复杂的厚反应层并未在衬底上形成。在控制器 121*a* 确定来自 *QCM* 的信号表明所需的二氧化硅的数量已被刻除后，将阀门 110 关闭，开启阀门 128 并开始将室 116 抽成真空。压力监测器 130 用于通过反应物膜解吸期间内升高的压力监测任何室内多层反应物膜的形成。若在室内某处形成不需要的多层反应物膜，则当反应室开始抽真空时，室内的压力并不会马上下降。更有甚者，若在任何不需要的凝结反应物膜的解吸期间反应物压力升得足够高的话，则将可能发生由 *QCM* 显示的不需要的反应的现象。为了加热硅片 114，使产物层解吸，将在同心圆管 140 内循环的热传送液体的温度升高至接近摄氏 100 度。在产物解吸期间，由监测器 130 测得并送至控制器 121*a* 的压力是上升的。当此压力下降时，解吸即完成，然后控制器 121*a* 将在同心圆管 140 内循环的热传送流体的温度降至室

温或稍高于室温。将加工完的硅片拿掉，放上新的硅片，系统马上可以重复氧化物的刻蚀工艺。

按如本文讨论的方法可刻除相似数量的 *TEOS* 及热二氧化硅。并可通过改变反应温度或改变氟化氢：氨的比率，来控制反应产物的厚度，因此也可控制被刻蚀的二氧化硅的数量。控制器 121*a* 通过降低同心圆 管 140 内循环的热传送流体的温度可降低控制二氟化铵反应物温度的罩 137 的温度，并可降低安装在固定器 121 上硅片 114 的温度。另一种方式中，此温度亦可升高。因反应物凝结源的温度再一次维持于暴露在反应物蒸气的每一个其它表面的温度之下，因此室内无凝结多层膜形成。温控系统将在下面叙述。氟化氢：氨的比率 可 通过打开阀门 112 及用控制器 121*a* 调整阀门 127 以从容器 136 引入氟化氢气体的方法逐步增加，直到压力监测器 130 测到所需的气压为止。氟化氢可在来自氟化氢铵容器的蒸气进入之前或之后来添加。

其它反应物的凝结源也可取代凝结的二氟化铵。在本实施例的一种制作方案中，复盖有二氧化硅的石英晶体微量天平未被包括进去，尽管采用该种天平的方法是较佳的。在此方案中，只需临时性地使用例如 *QCM* 的适当的薄膜监测器来校准工艺中的参数，从而使操作维持在吸附反应物的范围内。

在某些制造系统中，可能很难将阀门 128 完全关闭。此时让加热罩 137、容器 134、罩 139 及室 116 的温度高于硅片 114 的温度比较

有利。若阀门 128 一直无法关闭，则压力将会降至终止压力以下。由于反应物的最佳压力接近于终止压力，因此加热反应物源 134 将可使压力升高到终止压力。然而这样一来本发明将会在低于终止压力 10 倍至 20 倍以下的压力下工作。反应物将不断地自源 134 流入室内，并自阀门 128 流出。对阀门 128 可关闭的系统或具有未复盖二氧化硅的 *QCM* 晶体的系统的测试可使制造系统的快速校准成为可能，从而可在避免多层反应物膜凝结的同时在最佳终止压力下操作。

图 11 表示的是本发明实施例衬底上的各层及膜。

温度控制系统

温度控制系统最好将硅片表面维持于与反应气体接触的最低温的表面，以避免凝结多层膜将在硅片安装器的任何其它部分上形成的可能性。温度控制系统也应提供一种便利的方式于摄氏—40 度至 100 度之间对硅片进行冷却或加热，从而可通过氟化氢及氨的处理来去除二氧化硅。图 8 给出了这样一种溶液，该溶液使用充满热传导流体的同心圆管，该圆管的中央有冷却的导入管，外侧则为较热的回流管。这样，较热的外侧管与反应气体接触。有二个温度控制阶段（*phase*）。在第一阶段，晶片的温度低于 100℃，并发生氧化物层的反应。在第二阶段，将晶片加热至摄氏 100℃以去除产物层。来自温控循环器 150 的流体冷却至第一阶段的低温。流体按箭头方向流动。阀门 152 是关闭的，以使流体流经阀门 151 并进入内部同心圆管 155。内部管 155 传送流体到硅片安装器的内侧接近硅片 114 的背

面。此流体按箭头方向流动，并回到外部同心圆管 140。它通过室壁 157，并回到循环器 150 内。在此种方式中，由于没有流体流经加热器，因此通过控制器 121*a* 供应至连线的加热器 154 的能量变低。在第二种方式中，硅片 114 的温度必须升高到接近热电偶 158 所测得的摄氏 100 度。控制器 121*a* 将阀门 151 关闭并打开阀门 152，以使流体必须流经流量限制器 153，然后流经已连线的加热器 154。热电偶 156 用来监测离开加热器 154 的流体温度。控制器 121*a* 调整供应至加热器 154 的能量或通过流量限制器的流动速率，直到热电偶 156 测得的温度接近 100 度。

薄膜监测器

本发明使用二种膜监测器。一种是监测表面上的膜，另一种是监测表面被气相所解吸的膜。为了发挥其作用，表面膜监测器必须能监测厚度低于 700 埃的膜。石英晶体微量天平是较佳的，这是由于它的高灵敏度、膜绝对厚度可准确校准及使用的简易，但椭圆仪及撞击表面的红外线束也可监测表面膜并有助于其控制。也可使用其它的监测装置。有一种压力监测器可监测解吸成气相的膜。任何可监测毫毛以下范围的压力传感器是较佳的。然而，通过反应室的红外线束或质量光谱仪亦可用于监测室内压力的变化。

这些监测器以多种方式有助于刻蚀的控制。例如，在吸附膜范围内以氨及氟化氢刻蚀二氧化硅时，产物膜的数量与被刻蚀的二氧化 硅的数量成正比。此膜可在表面上通过监测得知，而且反应可通

过控制器加以终止。在其它刻蚀系统中，可决定凝结的开始，且膜厚的改变也可通过监测得知，因此反应物的准确数量及准确的存留时间都可通过控制器得到确保。复盖着二氧化硅的 *QCM* 可监测二氧化硅的损耗。

通过解吸而进入气相的膜监测器可决定不需要的膜是否凝结在室内某处；若凝结，则控制器可改变温度以消除此类膜。监测器也可确保所有的产物膜都被解吸。

微量天平的使用

石英晶体微量天平（*QCM*）的频率用具有多通道定标器的个人电脑记录为时间的函数，该电脑与实施例中描述的控制器组合在一起。微量天平的振荡器通过高频扼流圈由恒温器稳定的 5 伏电源来供电。在电压馈线上的振荡信号是与多通道定标器耦合的 *AC*。

图 5 显示了到达二氧化硅的氟化氢和氨的混合物的反应物层凝结期间的微量天平信号。例如用于确定图 5 中 *A* 点与 *B* 点的频率差的静态频率测量是在同一温度下进行的，以消除温度对晶体共振频率的微小影响。静态频率测量用较准确的恒温器稳定的频率计数器而不是多通道定标器来进行的。*QCM* 频率在一个实验中可稳定至数十分之一赫。

石英晶体微量天平用于决定吸附层、反应层及被去除的二氧化硅的厚度。图 5 中所示的测得的频率必须转化为厚度。一个关于晶体频率及沉积厚度的米勒（*Miller*）及波尔夫（*Bolef*）方程式的简化

形式是：

$$T=(N_q d_q/d_f f_c)\{(1/\pi Z)tan^{-1}(Z\ \ tan[\pi(f_q-f_c)/f_q])\} \quad (1)$$

其中 N_q 对石英晶体而言是 1.668×10^{13} 赫兹·埃，d_q 为石英密度，d_f 是沉积膜的密度，f_c 是晶体所测得的共振频率，f_q 为未复盖晶体的共振频率，而 Z 为石英晶体与沉积膜的声阻抗比。由于石英晶体上的薄层主要是溅射的二氧化硅，因此在方程式(1)中对熔融硅而言用 1.07 的 Z 及 2.2 克/立方厘米的密度。对 Z 接近 1 的薄层而言，在本文描述的实验中，{}括号内的表达式与 $(f_q-f_c)/f_q$ 并不会有太大的差距。二氟化铵或氟化氢铵的密度是 1.5 克/立方厘米。对于六氟硅酸铵产物 12，其密度取二种已知晶体形态的密度的中间值，即：2.08 克/立方厘米。二氧化硅复盖晶体与二氧化硅、二氟化铵与六氟硅酸铵间的转换系数分别为 0.565 埃/赫兹、0.83 埃/赫兹与 0.6 埃/赫兹。

“反应物的凝结或解吸对反应的发生是必须的”的证明

本文所述的反应类型的一个特点是随温度的升高反应速率减少。在低温下，反应物可凝结形成厚的多层膜。随着温度上升到凝结温度之上，多层膜不再形成，但分子在再蒸发之前将继续在一个短时间内吸附在表面上。吸附反应物的数量将随温度上升而下降。对复盖与未复盖的 QCM 晶体所作的实验肯定了在温度很高以至于不能形成多层膜的凝结的情况下反应仍继续发生。使用泻流元件为氨及氟化氢反应物的低压源并且将二氧化硅表面置于低温中，本实

验显示了气体反应物不与表面直接反应。

图 5 中的掺杂曲线所示的 *QCM* 频率的下降速率给出反应物撞击表面的通量约为 7 埃/秒的最低限度的估计。当复盖二氧化硅的 *QCM* 暴露在此反 应物通量中于摄氏 18.3 度下放置 6 分钟或于摄氏 100 度下放置 20 分钟时，频率的变化将低于 1 赫兹或 2 赫兹。这说明表面上几乎没有反应物凝结，以及与二氧化硅几乎没有反应。

在不受任何特定的理论的限定情况下，对观察到的在反应物的凝结或 吸 附之后可进行二氧化硅的去除这一现象有二种可能的解释。一种解释是凝结将使表面反应物的浓度升高到气相反应物的好几个数量级以上的程度。凝结在冷却的 *QCM* 上的氨及氟化氢的浓度约 26 摩尔/升，而落在加热的 *QCM* 上的气相反应物的通量估计其浓度约为 10^{-10} 摩尔/升 。反应可以在比气相更高的速率下在凝结相中发生的第二个原因是当凝结时反应物的形式会改变，具体来说，可形成离子。高介电常数的溶剂可有效地稳定离子及具有离子特性的反应过渡状态。最高的介电常数溶剂是诸如水、氨及氟化氢等的氢键溶剂，这是由于极性氢键可在离子附近重新取向以提供额外的稳定性。氟化氢在水中的溶液可导致氟化氢离子、HF_2^- 的形成，此种离子与二氧化硅的反应性 5 倍于氟化氢与二氧化硅的反应性。红外线光谱可监测到含氨及氟化氢的凝结层内的 HF_2^-。HF_2^- 与含氟化氢及氨的凝结膜内氟化氢的相对反应性则还不知道。

通过使用凝结固态层的刻蚀控制

虽然已观察到六氟硅酸铵是二氧化硅在含氟化氢的溶液或等离子体中反应后的反应产物，但我们发现六氟硅酸铵产物层可用于控制氟化氢与二氧化硅的反应。这一发现来自于当已知厚度的产物层由氨及氟化氢气体的前　体形成在氧化物表面上时对二氧化硅反应速率的测量。溶液中或在等离子体中反应形成的产物可通过离子轰击而溶解或去除，从而消除它们于控制反应性方面的有效性。使用凝结层控制表面的反应性的方法可应用在非氟化氢及氨的凝结膜内氟化氢与二氧化硅发生反应的系统中。

当产物的固态层在表面上形成时，那么已去除的刻蚀层数量可由反应膜于待刻蚀层材料的反应速率及反应物通过固态层的扩散速率的组合来决定。由于产物的固态层已形成，因此必须在反应终止后加热衬底以去除已反应的层。

表 面 上已反应的层的出现可改善对氟化氢与二氧化硅层反应的控制。氟化氢必须通过已反应层以到达未反应的二氧化硅。图 9 显示出氟化氢与二氧化硅的反应速率在已反应层的厚度增加时则随时间推移而下降。在长时间的暴露中，氟化氢通过已反应层的扩散速率接近零，且反应实质上已终止。因此，去除的氧化物的数量更多地被氟化氢固有的扩散通过已反应层的能力而不是被它与氧化物表面的反应性所控制。图 10 比较了在二氧化硅表面与反应物氟化氢铵源同处于摄氏 25 度时 *TEOS* 和热氧化物的刻蚀情况。从图 10 可很清楚地看到，在开始较短的时间内，*TEOS* 氧化物比热氧化物较多

地发生反应，这是由于此时反应速率是由氧化物固有的反应性而不是由扩散所控制。在约70埃的厚度发生反应后，上述二种氧化物发生反应的数量趋于相似，这是由于此时反应物通过产物层的扩散速率占了主要地位。由此可见，从不同类型的氧化物上刻去相似的数量可不必等待刻蚀到“自限厚度”。

用以限制反应速率的反应物扩散所需的已反应层厚度可通过改变反应温度而进行控制。当温度降低时，扩散速率也降低，则自限反应厚度变薄。这一点可以从下面所述得到证明：当温度为摄氏零下35度时，暴露在来自氟化氢铵的蒸气下的数千凝结层经数分钟后仅去除几十埃的二氧化硅。

另外，被刻蚀的二氧化硅的数量可通过改变二氧化硅表面上气体内氟化 氢与氟的比率而进行控制。纯氟化氢刻蚀二氧化硅时没有“自限”过程。需要氨以形成六氟硅酸胺产物。在纯氟化氢的无限厚度与氟化氢铵（氟化氢：氨＝2）所得厚度之间的刻蚀厚度可通过改变氧化物表面上的气体内氟化氢与氨的比率而获得。

一 种特别好的使图1所示的钻蚀最小的方法是采用产物层控制的方法。另外，可以选择自限厚度以符合层2的厚度。

已反应层的特性表征

当二氧化硅与凝结氟化氢铵接触时，凝结氟化氢铵中的氟化氢与二氧化硅的反应与其在水溶液中的反应相似，即 $SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$。然而，产生的 SiF_4 并未被释放至溶液中，它被抓住且

在凝结膜中反应产生六氟硅酸铵，$(NH_4)_2SiF_6$。六氟硅酸铵可在已反应层的红外线光谱中观察到。微量天平的结果也显示出已反应层的出现。在氨与氟化氢凝结以后，因未反应的多余物的解吸产生101赫兹的频率下降，这相当于数千埃厚的氨及氟化氢层刚开始凝结84埃的反应。图5中，接近2000秒点的最小频率约相当于8700埃的起始层。在加热到摄氏100度以后，将会出现103赫兹的共振频率的增加，相当于去除58埃的二氧化硅。硅的含反应产物分子的热解吸光谱显示于图6中。在质量47、85、33、48、86、49及47的峰值处的相同的与时间的关系表明它们是同时从已反应层释放的，而且上述质量是SiF_4的预期质量。质量85、86、87来自含有质量为28、29、30硅同位素的SiF_3^+，质量47、48、49来自SiF^+，而且质量33是SiF_2^{++}。这些热解吸光谱是与六氟硅酸铵的已反应层因热分离而释放的SiF_4相一致的。从未反应的二氧化硅层开始，来自完全由六氟硅酸铵所构成的已反应层的微量天平频率的下降是因二氧化硅的去除而增加的频率的两倍。产物层亦可通过在诸如水之类的溶液中漂洗而去除。

某些应用需要在低压（10^{-3}托至10^{-10}托）的室内或连接到低压下操作的反应室的室内进行刻蚀工艺。另外，反应物的差压泵源除了可进行上述的低压操作外，还提供了以下的优点：反应物的传送具有方向性以使钻蚀最小或使硅片上的高纵横比结构渗透，而且可对衬底上沉积反应物的数量，即被刻蚀层的数量，进行简单的控制。

由于离开此类源并撞击待刻蚀硅片表面的反应物的通量随时间是恒定的，而且受反应室内气体分子间碰撞的影响不大，因此沉积数量可简单地通过图 3 所示的准确定时的挡板 59 的开启或可取代挡板的阀门来进行控制。反应物源可以是上面所述的在低压下操作的泻流源、超声波分子束源或其它在源与硅片间几乎没有碰撞的情况下工作的源。

在不同的操作模式下有几种不同的温度状态。现在描述一些关于衬底、室及源的温度的重要方面。

由于反应物的蒸气压随温度而增加，所以上面描述的低压操作需要相当低的衬底温度。在上面所述的使用氨及氟化氢或氟化氢铵的实例中，必须降低温度以方便反应物凝结，然后升高温度以方便反应产物的蒸发。于固定温度下操作是不可能的。衬底的冷却和加热都是需要的，虽然图中所示为加热线圈(如图 3 中为加热器 55)，但是任何形式的加热都是可以的，具有快速加热的性能是最好的。加热时间的范围可以是从使用激光的数毫微秒一直到使用较常规方法的数秒。一些可能的加热器包括来自激光或灯的脉冲光、阻抗加热器、感应加热器或者电子或离子束加热器等。

另一种需要的操作模式是不需要温度循环的模式。在使用气相氟化氢及氨去除氧化物的情况中，温度必须固定在反应产物解吸所需的值以 上。图 6 显示最佳温度数值在摄氏 50 度至 150 度的范围内。随后让氨及氟化氢的可控制的数量在选定温度值下所发现的固

态氟化铵或氟化氢铵的平衡压力以上进入，以使凝结或吸附在待刻蚀表面上形成。虽然对于采用凝聚的氨和氟化氢进行二氧化硅的刻蚀来说，摄氏50度至100度并不比室温高很多，但也会有需要使温度远高于室温的情况。例如，当反应物或反应产物并非很具挥发性时，让反应物源、待刻蚀衬底及室的浓度远高于室温是有利的。当硅片的温度低于摄氏零下35度至零下40度时，来自氟化氢铵容器的蒸气中的分子将粘着于它们撞击硅片的位置上。由于蒸气压约低于10^{-8}毛，因此可将再蒸发忽略，而且其固定系数相当高。当硅片处于比摄氏零下35度高的温度时，其它较不挥发的反应物将粘着在它们撞击之处。较易挥发的反应物将需要更低的硅片温度。

虽然本文中讨论的反应被设计用于从硅上去除氧化物，但是其它的组合也是可以的。例如，一些通常与水溶液共用的不同化学过程也可使用于准确刻蚀的本发明的装置中。

某些具体的源包括来自固态二氟化铵的气相蒸气；氟化氢、氨及水的溶液；氟化氢、氨及水的分立的源；氟化氢及氨的分立的源；与氟化氢的气相或溶液源相结合的氨/水溶液等。也可使用非水溶液，例如可用乙醇代替水。基于氟化氢的化学过程可用于从硅以外的衬底去除氧化物。例如，在许多硅化物上形成的二氧化硅可与含氟化氢的凝结层反应。二氧化硅之外的其它氧化物可与含氟化氢及氨或水的凝结膜反应。例如，实验表明包括来自二氟化铵固体的蒸气的氟化氢蒸气的化学过程可去除含锗的氧化物，即使是纯氧化锗也

会反应。

应注意的是，有一些低压或高温的化学过程使用一种含铵离子的固体源或含氨及一种酸的分立源。氨似乎是相当独特的，因为氨具有高蒸气压，然而与酸反应形成的含铵离子固体的挥发性又不很强。因此，可有许多刻蚀氧化物以外的薄膜的水溶液化学过程显示出与在含氨的凝结膜内相似的反应。当刻蚀材料时，并没有必要去刻蚀大量的材料。例如，痕量的金属污染的去除可通过本发明的仪器和方法来完成。

虽然较佳的实施例中使用的是稳定性的分子，但反应物供应源可以是将来自源或室内的前驱体进行合成的放电源。

已用较佳实施例对本发明进行了描述，本领域的普通技术人员将认识到在实践本发明时可在后附的权利要求书的范围的精神和范围内进行改动。例如，此装置和方法可用于制备衬底表面上单层或局部层的化学组成和结构。即，以来自二氟化铵的蒸气自硅上去除氧化物将留下含硅—氟的表面层。在用来自二氟化铵的蒸气处理后接着用水处理将可去除硅—氟，并以其它的化学材料取代之。

应注意的是，虽然较佳实施例描述的是反应室内的单个晶片，但是对本领域的普通技术人员来说可轻易地将本发明同时应用在反应室内的多个晶片的处理上。

说　明　书　附　图

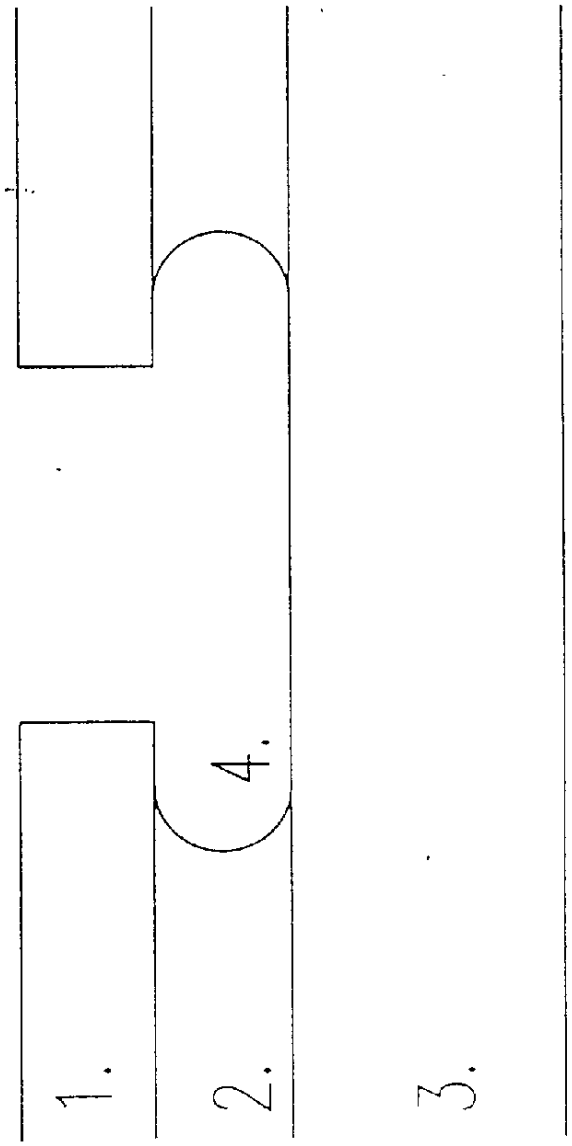


图.1

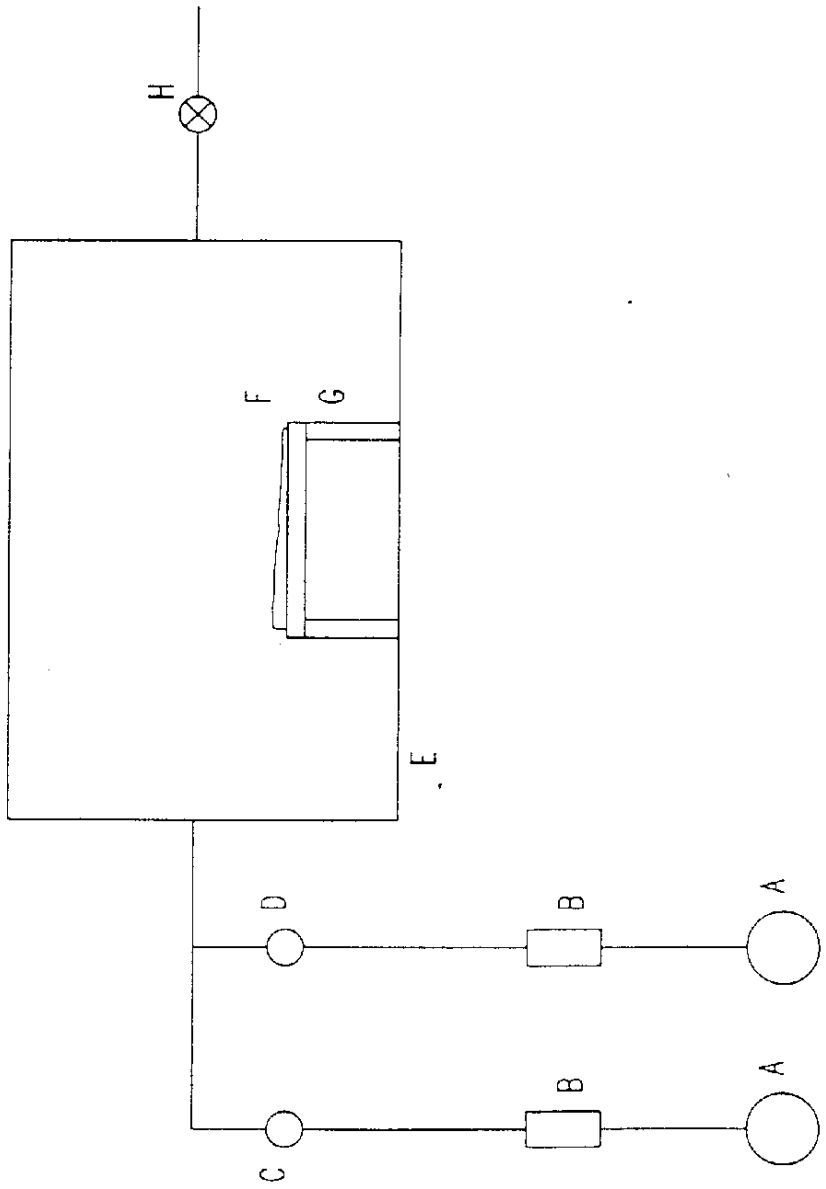


图.2A

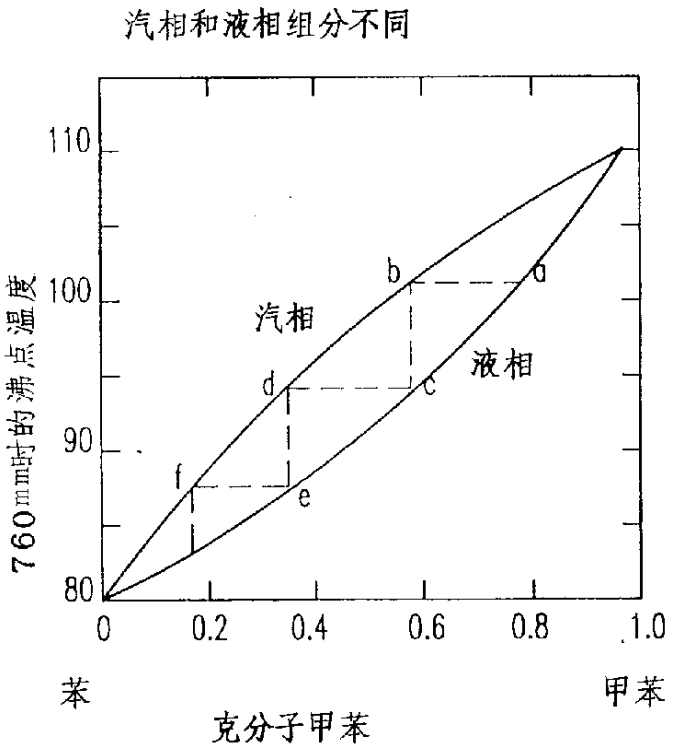

汽相和液相组分不同
760mm时的沸点温度
110
100
90
80
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
汽相
液相
a
b
c
d
e
f
苯
甲苯
克分子甲苯

图.2B

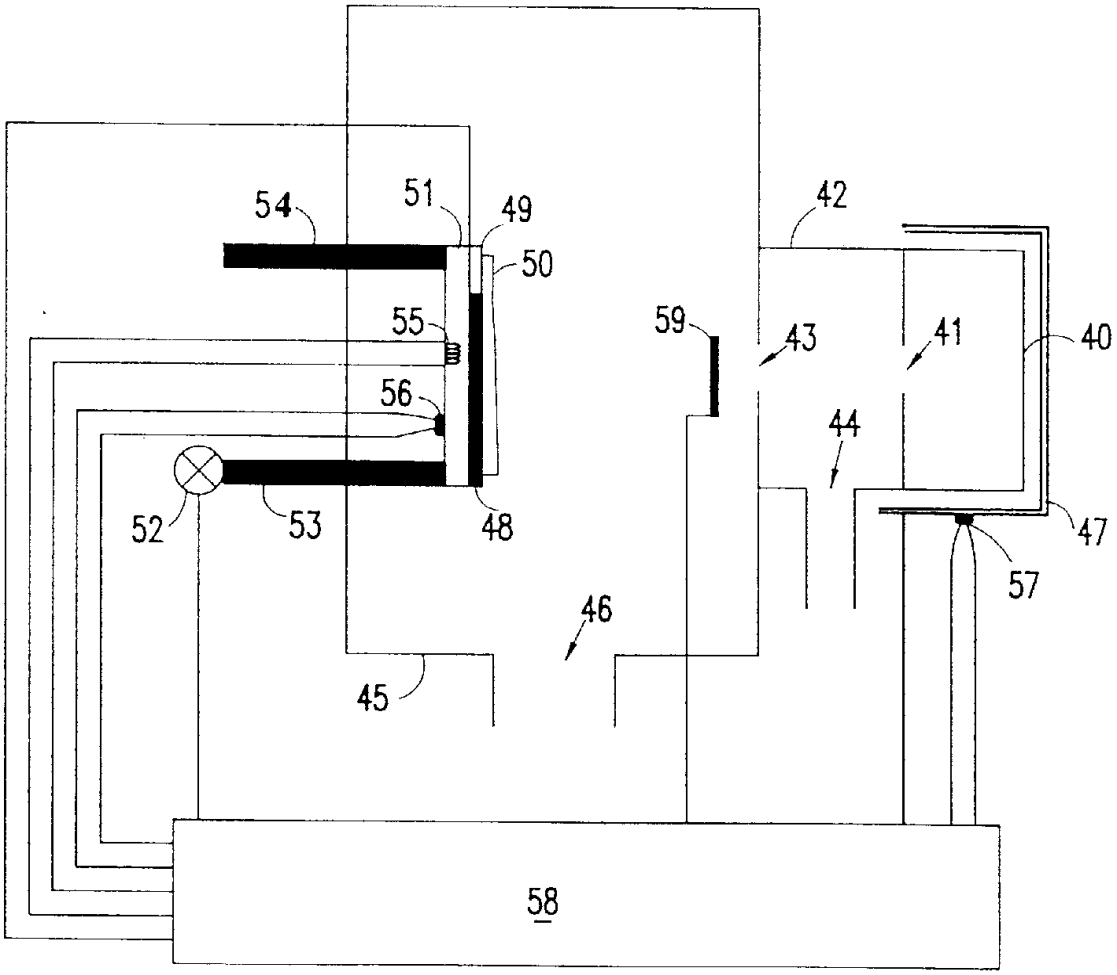
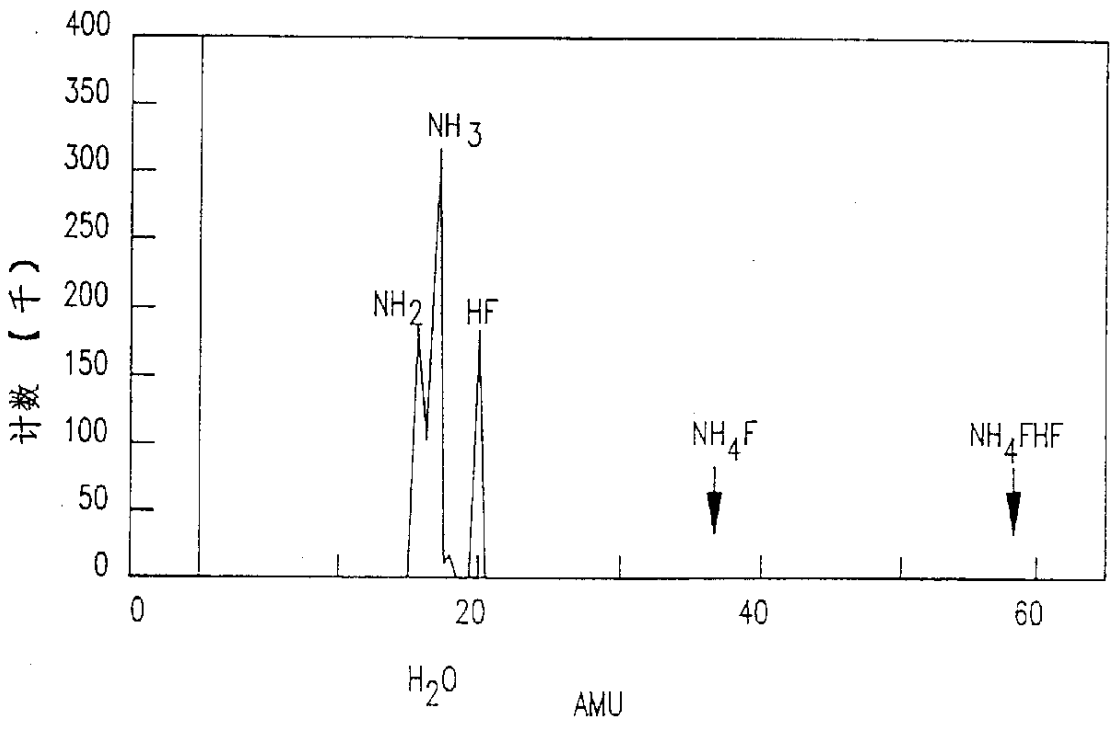


图.3A

反应室中的质量光谱



NH_4F 少于 1 PPM

NH FHF少于 1 PPM

图.3B

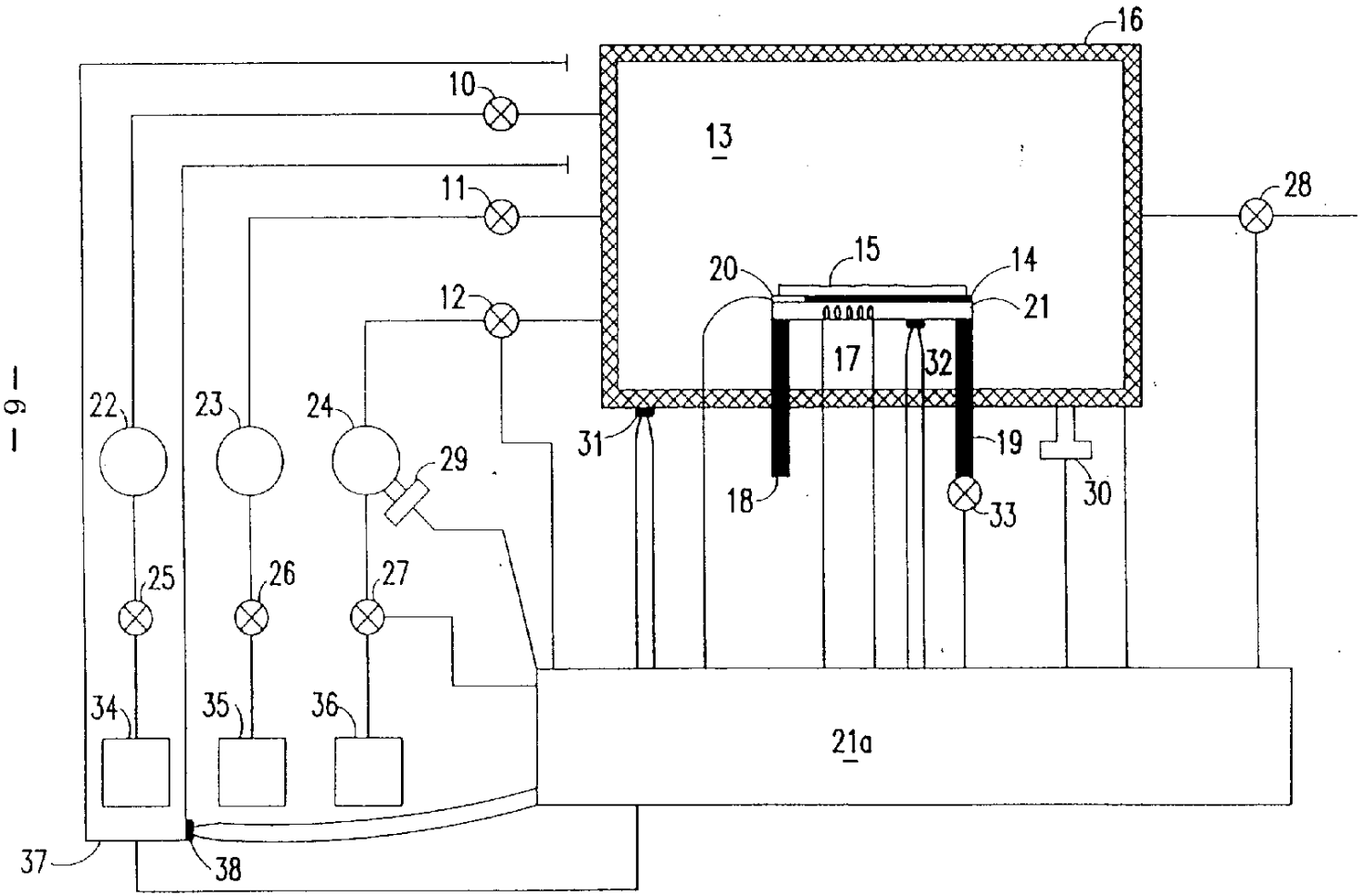

16
10
13
11
28
15
20
14
12
21
17
32
22
23
24
29
31
19
18
33
30
25
26
27
34
35
36
21a
37
38

图.4

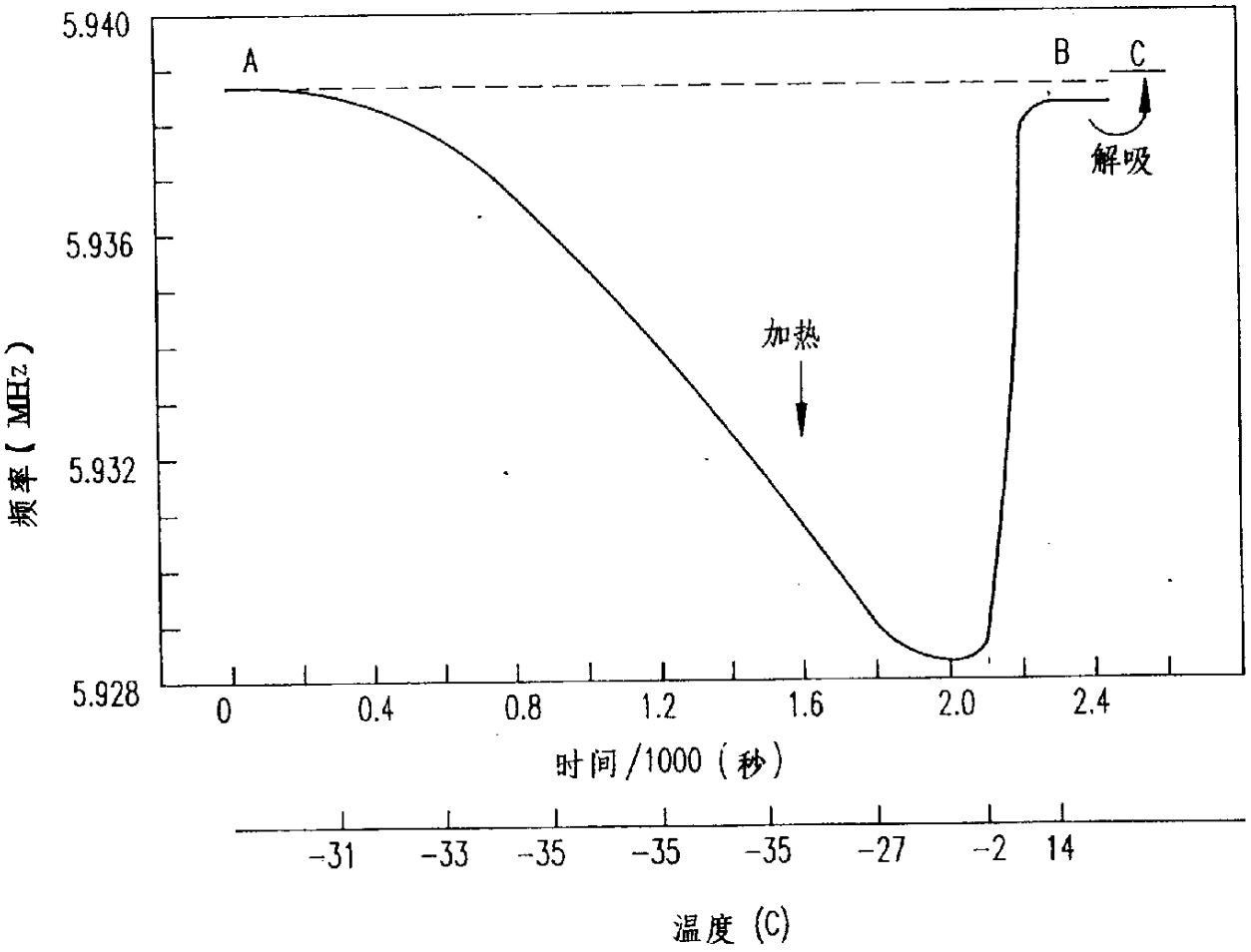

5.940
5.936
5.932
5.928
频率（MHz）
A
B
C
解吸
加热
0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
2.4
时间/1000（秒）
-31
-33
-35
-35
-35
-27
-2
14
温度（C）

图.5

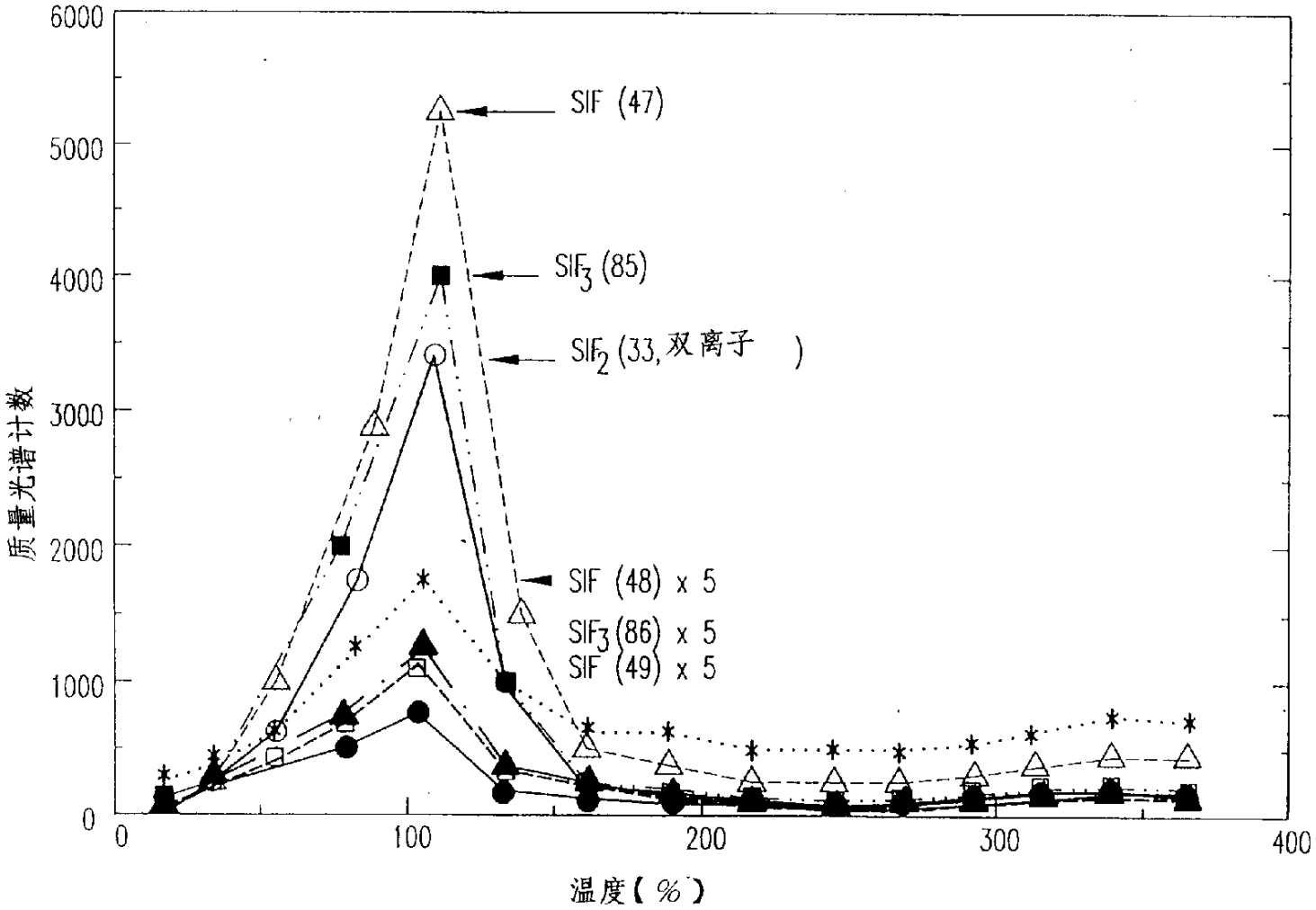

6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
质量光谱计数
0
100
200
300
400
温度（%）
SIF (47)
SIF3 (85)
SIF2 (33, 双离子)
SIF (48) x 5
SIF3 (86) x 5
SIF (49) x 5

图.6

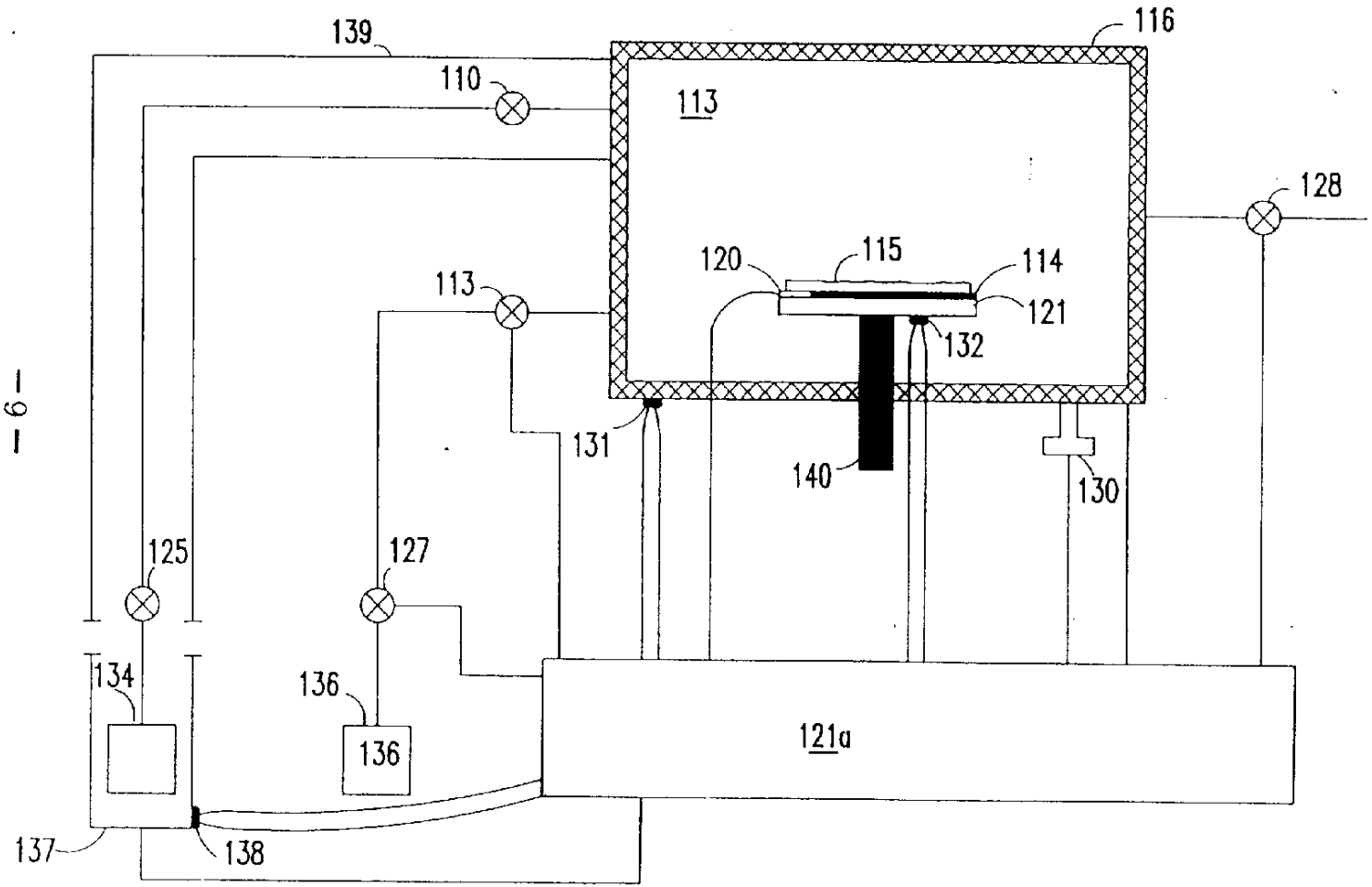

139
116
110
113
128
120
115
114
113
121
132
131
140
130
125
127
134
136
136
121a
137
138

图.7

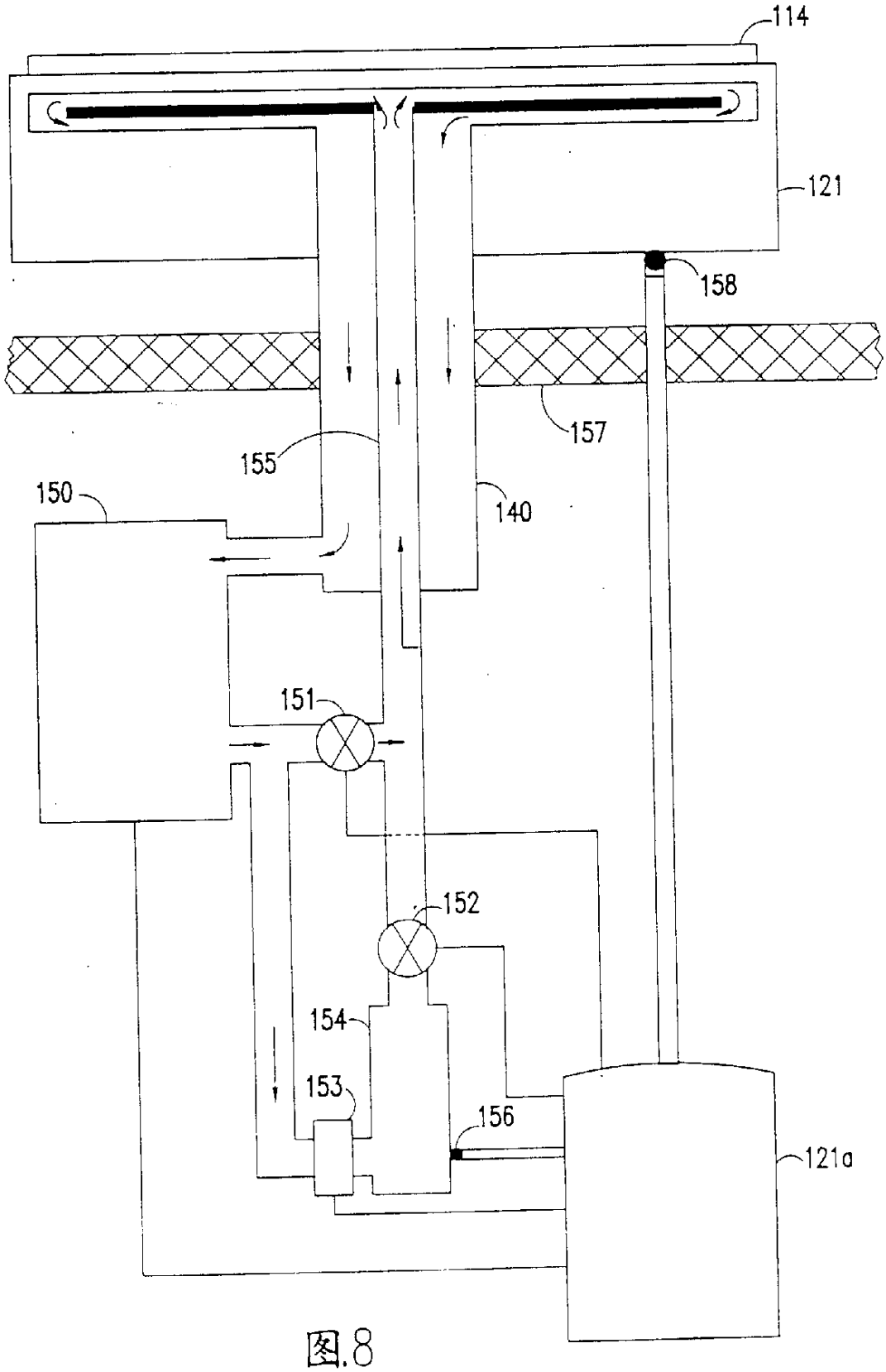


图.8

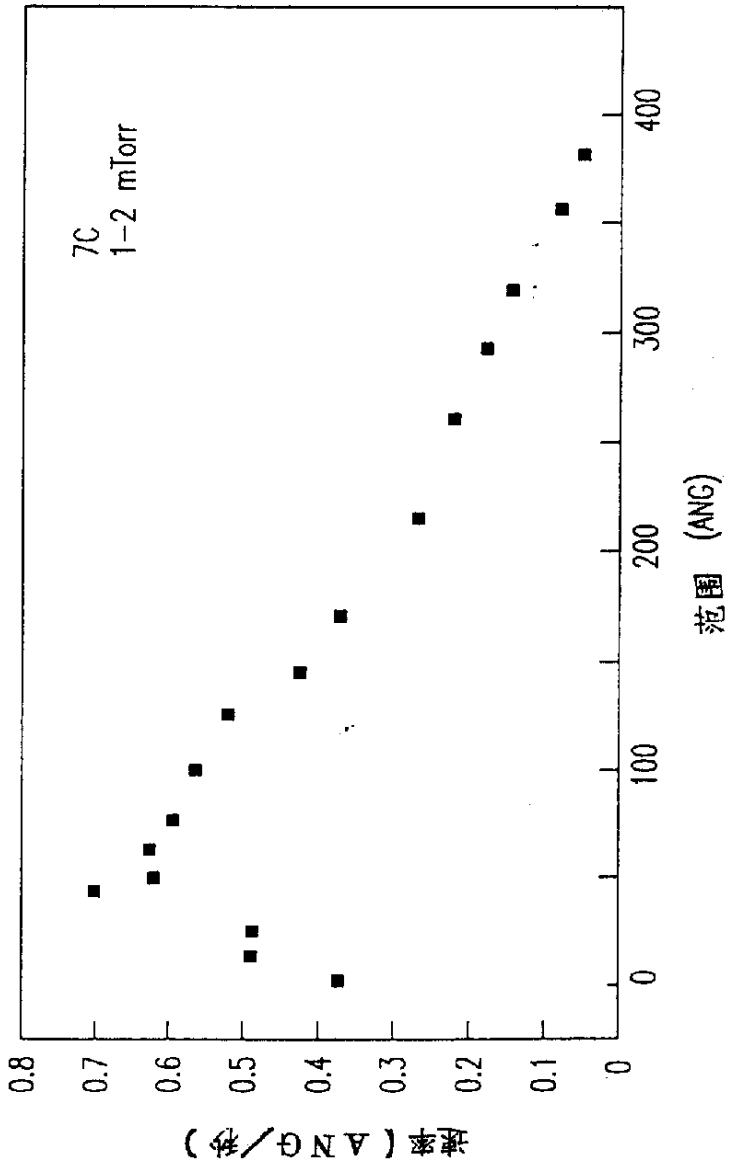

7C
1-2 mTorr
速率（ANG/秒）
范围 (ANG)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0
100
200
300
400

图.9

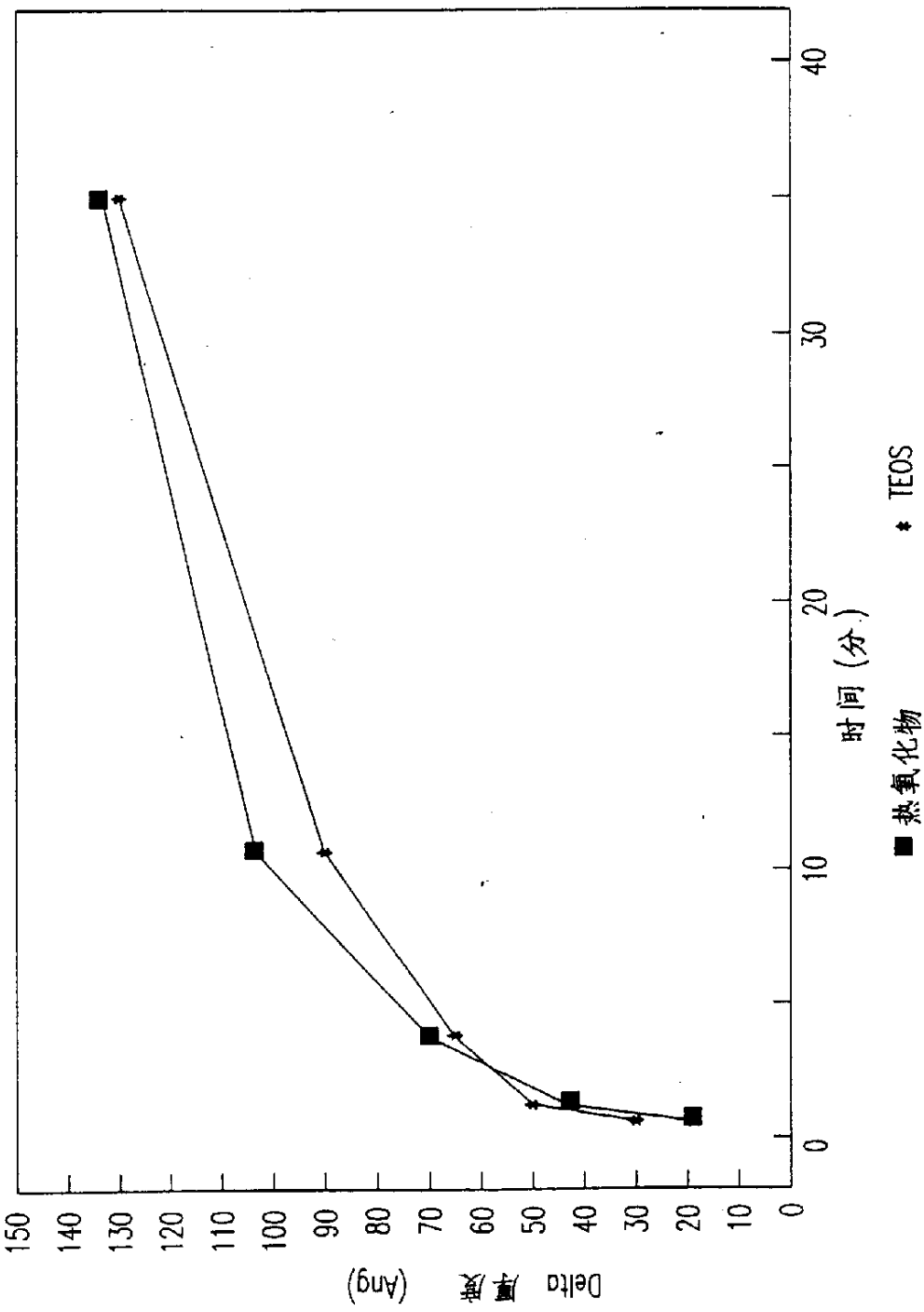

Delta 厚度 (Ang)
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
时间 (分)
■ 热氧化物
* TEOS

图.10

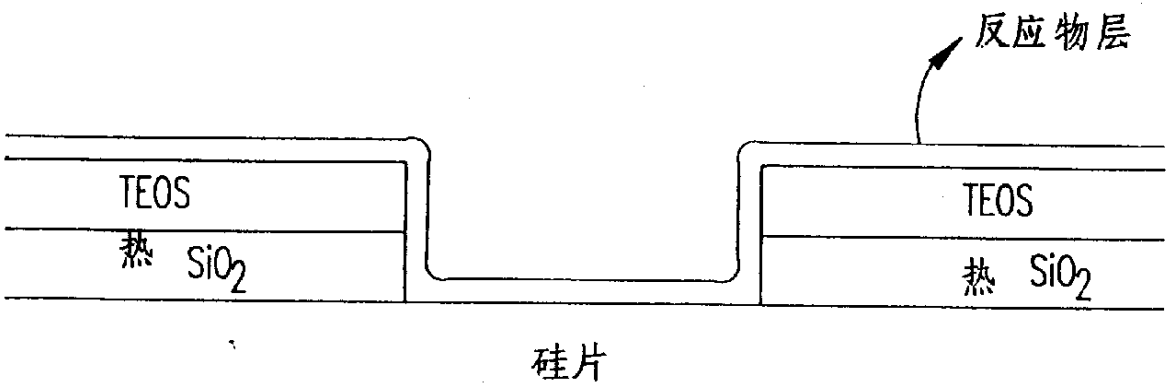


图 11