

公告本

申請日期	90年5月25日
案號	90112691
類別	H01K 21/311

A4
C4

511187

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	蝕刻方法，處理裝置，和蝕刻裝置
	英文	Etching method, processing apparatus and etching apparatus
二、發明人 創作	姓名	(1) 山本博之 (2) 西村和晃 (3) 長谷部一秀
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣津久井郡城山町町屋一丁目二番四一號東京威力科創東北股份有限公司相模 (2) 日本國神奈川縣津久井郡城山町町屋一丁目二番四一號東京威力科創東北股份有限公司相模 (3) 日本國山梨縣韮崎市穗坂町三澤六五〇番地東京威力科創股份有限公司內
三、申請人	姓名 (名稱)	(1) 東京威力科創股份有限公司 東京エレクトロン株式会社
	國籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區赤坂五丁目三番六號
	代表人 姓名	(1) 東哲郎

裝

訂

線

申請日期	90 年 5 月 25 日
案 號	90112691
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 菲力普·史鮑爾 Spaul, Phillip
	國 籍	(4) 英國
	住、居所	(4) 日本國神奈川縣津久井郡城山町町屋一丁目二番四一號東京威力科創東北股份有限公司相模 c/o Tokyo Electron Tohoku Limited, Sagami Plant, 2-41, Machiya 1-Chome, Shiroyama-Machi, Tsukui-Gun,
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 2000年5月26日 2000-157004 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

發明的技術領域

本發明有關一種蝕刻方法，其用於蝕刻含有多種金屬（譬如鋇、鋇、鈦等）之一複合金屬氧化物薄膜；一種處理裝置，其用於將一複合金屬氧化物薄膜沉積在一基材上；以及一蝕刻裝置，其用於蝕刻一基材上所沉積之一複合金屬氧化物。

相關技藝的描述

一般而言，爲了製造半導體元件，重覆進行一薄膜沉積程序以及一圖案蝕刻程序，以製造所需要的半導體元件。特別是在薄膜沉積技術中，其程序規格（亦即設計規則）隨著半導體元件漸增的密集與整合而逐年變得嚴格。譬如，對於很薄的氧化物薄膜（半導體元件中的電容器絕緣薄膜及閘絕緣薄膜）係需要較薄構造且需要高度絕緣。

雖然可使用氧化矽薄膜、氮化矽薄膜等作爲這些絕緣薄膜，近來的趨勢係採用金屬氧化物薄膜作爲呈現更優良絕緣特徵的材料，譬如具有30至50左右的介電常數之氧化鋇薄膜（ Ta_2O_5 ）。近來已考慮採用複合金屬氧化物薄膜作爲絕緣薄膜，其中包括多種金屬，譬如具有比氧化鋇更大介電常數（100左右）的 $SrTiO_3$ （下文稱爲STO）；以及具有200至300介電常數的

$Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ （下文稱爲BSTO），上述的

BSTO一般亦稱爲“BST”。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(2)

因為具有比氧化矽薄膜及氧化鋁的薄膜的介電常數更高之高介電常數，電容雖然因為逐漸高度整合而具有微小的面積，這些複合金屬氧化物薄膜仍能夠確實具有足夠的電容。並且，因為複合金屬氧化物薄膜很薄而呈現極可靠的絕緣，這些薄膜特別可能作為電容器絕緣薄膜之材料，故可望在未來更頻繁地使用。

一般已瞭解，在將各種薄膜沉積在半導體晶圓上之薄膜成形裝置中，規律或不規律地進行清潔程序，以移除黏附至處理容器內面之不需要的薄膜。關於清潔程序，具有習知的濕清潔方法，其藉由一種清潔液體（如酸液）清潔從該裝置脫離之處理容器；以及一乾蝕刻方法，其不需從裝置移除即可藉由一清潔氣體在“現場”清潔處理容器。

為了改良此裝置的產出，較佳採行上述的乾清潔方法。但是，在目前環境不損害構成處理容器的石英玻璃之情形下，尚未產生可移除上述不需要的複合金屬氧化物薄膜之乾清潔方法。

此外，需要採行一種用於蝕刻半導體晶圓上所沉積之複合金屬氧化物薄膜之有效的蝕刻方法。

發明概論

因此，本發明之目的係提供一種用於蝕刻複合金屬氧化物薄膜之有效的蝕刻方法，本發明之第二目的係提供一種用於將一複合金屬氧化物薄膜沉積在一基材上之處理裝置，以及一種用於蝕刻一基材上所沉積的一複合金屬氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

物薄膜之蝕刻裝置。

爲了達成此目的，本發明提供一種蝕刻複合金屬氧化物薄膜之方法，此薄膜含有多種金屬元素，此方法包括以下步驟：(i) 將一第一蝕刻氣體供應至薄膜，以從薄膜移除至少一金屬元素；(ii) 將一第二蝕刻氣體供應至薄膜，以移除步驟(i)所移除的至少一金屬元件以外之至少一種金屬元素。

一項實施例中，在步驟(i)中移除的至少一種金屬元素係爲一種鹼土金屬(譬如鋇、鋇)，第一蝕刻氣體爲 Cl_2 氣，在步驟(ii)中移除的至少一種金屬元素係爲鹼土金屬以外之一種金屬(譬如鈦)，而第二蝕刻氣體爲 ClF_3 氣。

上述的蝕刻方法不但適用於蝕刻程序(譬如半導體元件製造)，亦適用於一種用於清潔沉積裝置的處理容器或類似物之清潔程序。

本發明亦提供一種薄膜沉積用的處理裝置，其包括：一處理容器，其界定可供一物體進行薄膜沉積程序之一處理空間；一薄膜沉積氣體供應系統，其將一沉積氣體供應入處理容器中；及一清潔氣體供應系統，此系統包括一第一子系統及一第二子系統，第一子系統將一第一清潔氣體供應入處理容器，第二子系統將一第二清潔氣體供應入處理容器，其中該清潔氣體供應系統係能夠選擇性供應第一及第二清潔氣體。

本發明進一步提供一種蝕刻裝置，其包括：一處理容

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

器，其界定可供一物體進行蝕刻程序之一處理空間；一蝕刻氣體供應系統，此系統包括一第一子系統及一第二子系統，第一子系統將一第一蝕刻氣體供應入處理容器，第二子系統將一第二蝕刻氣體供應入處理容器，其中該蝕刻氣體供應系統能夠選擇性供應第一及第二蝕刻氣體。

藉由顯示本發明一項較佳實施例之下文描述、申請專利範圍並參照圖式，可瞭解本發明的上述及其他特徵及優點與發明本身。

圖式簡單說明

圖 1 顯示根據本發明之一種處理裝置的結構圖；

圖 2 顯示採用 C_1_2 氣作為清潔氣體時鋇與鈦各別殘留量 % 與溫度之間的因變性之圖表；

圖 3 顯示採用 C_1_2 氣作為清潔氣體時鋇與鈦各別殘留量 % 與壓力之間的因變性之圖表；

圖 4 顯示採用 C_1F_3 氣作為清潔氣體時鋇與鈦各別殘留量 % 與壓力之間的因變性之圖表；

圖 5 顯示採用 C_1F_3 氣作為清潔氣體時鋇與鈦各別殘留量 % 與壓力之間的因變性之圖表；

圖 6 顯示清潔氣體所蝕除的石英量之圖表；

圖 7 顯示一薄膜沉積程序及一清潔程序之流程圖；

圖 8 A 至 8 C 為描述半導體元件製程之剖視圖。

較佳實施例的描述

現在參照圖式描述根據本發明之一種清潔方法及處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

裝置的一項實施例。

圖 1 顯示能夠根據本發明進行一種清潔方法之一處理裝置的結構。

主要元件對照表

- 2 : 處理裝置
- 4 : 內管
- 6 : 外管
- 8 : 處理容器
- 10 : 晶舟
- 12 : 蓋
- 14 : 磁性流體封件
- 16 : 旋轉軸
- 18 : 旋轉台
- 20 : 絕熱圓柱
- 22 : 舟揚升器
- 24 : 臂
- 26 : 歧管
- 28 : 排放埠
- 30 : 排放路徑
- 32 : 真空泵
- 34 : 真空排放系統
- 36 : 絕熱材料
- 38 : 加熱器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

- 4 0 : 處理氣體供應系統
- 4 2 : 清潔氣體供應系統
- 4 4 : 處理氣體供應噴嘴
- 4 6 : 流動控制器
- 4 8 : 處理氣體通道
- 5 0 : 閥
- 5 2 : 原料液體
- 5 4 : 材料槽
- 5 6 : 蒸發加熱器
- 5 8 : 氧化氣體通道
- 6 0 : 流動控制器
- 6 2 : 開—關閥
- 6 4 : 氧化氣體源
- 6 6 : 清潔氣體供應噴嘴
- 6 8 : 清潔氣體通道
- 6 8 A : 第一清潔氣體通道
- 6 8 B : 第二清潔氣體通道
- 7 0 : 第一子系統
- 7 2 : 第二子系統
- 7 4 : C 1 2 氣源
- 7 6 : 流動控制器
- 7 8 : 開—關閥
- 8 0 : C 1 F 3 氣體源
- 8 2 : 流動控制器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

8 4 : 開一關閥

9 0 : 密封構件

9 2 : 密封構件

1 0 1 : 薄膜

1 0 2 : 罩幕

1 1 0 : 晶舟

W : 半導體晶圓

S : 處理空間

此處理裝置 2 具有一垂直型的處理容器 8，此處理容器係具有構成雙管結構之一內管 4 及一外管 6。管 4 及 6 由石英製成，一晶舟 1 0 係容納在內管 4 的一處理空間 S 中，晶舟 1 0 由石英製成且作為承載所處理物體之構件。半導體晶圓 W 以預定間隔在多階段中由晶舟 1 0 承載，一蓋 1 2 的配置可開啓與關閉處理容器 8 之一最下方的開口，一旋轉軸 1 6 經由磁性流體封件 1 4 穿透此蓋 1 2。旋轉軸 1 6 的頂端上配置有一旋轉台 1 8，旋轉台 1 8 上配置有一石英製的絕熱圓柱 2 0，晶舟 1 0 係安裝在絕熱圓柱 2 0 上，旋轉軸 1 6 附接至能夠垂直移動之一舟揚升器 2 2 的一臂 2 4。因此，當致動舟揚升器 2 2 時，晶舟 1 0 連同蓋 1 2、軸 1 6、台 1 8 及圓柱 2 0 一起垂直移動，使晶舟 1 0 能經由最下方開口裝入及卸出處理容器 8。由不銹鋼製的一歧管 2 6 係熔接至處理容器 8 的一最下部。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

一排放埠 2 8 係設置於外管 6 的一底側壁上，一真空排放系統 3 4 連接至此排放埠 2 8，真空排放系統 3 4 將一真空泵 3 2 放入一排放路徑 3 0 之間，以排空處理容器 8 的內部。

一絕熱材料 3 6 設置於處理容器 8 的外側，將一加熱器 3 8 (亦即加熱構件) 配置於絕熱材料內以加熱其中的處理容器 8 及晶圓 W。

若假設所處理的晶圓 W 具有 8 吋尺寸且晶舟 1 0 承載約 1 2 0 片的晶圓數 (包含約 1 0 0 晶片產品及約 2 0 片的假代 (dummy) 晶圓)，內管 4 的直徑約為 2 6 0 至 2 7 0 公厘，外管 6 的直徑約為 2 7 5 至 2 8 5 公厘，容器 8 的高度約為 1 2 8 0 公厘。

根據本發明之處理裝置 2 進一步具有一處理氣體 (沉積氣體) 供應系統 4 0 以及一清潔氣體供應系統 4 2。

下文說明處理氣體供應系統 4 0，一處理氣體供應噴嘴 4 4 配置於歧管 2 6 上。包括一流動控制器 4 6 (譬如質量流動控制器) 之一處理氣體通道 4 8 的一末端係連接至噴嘴 4 4。開一關閥 5 0、5 0 分別配置於流動控制器 4 6 的上游與下游側，氣體通道 4 8 的一近端係與一儲存有一原料液體 5 2 且具有一蒸發加熱器 5 6 之材料槽 5 4 相連接，原料液體 5 2 受到一蒸發加熱器 5 6 加熱而蒸發，藉以產生一薄膜沉積氣體 (亦即處理氣體)。

在沉積 S T O 作為複合金屬氧化物薄膜的情形中，可採用依指定重量比例將 S r (D P M)₂ 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

Ti(t-BuO)₂(DPM)₂ (具有在正常溫度與壓力時呈固體狀之有機金屬物質) 溶解於譬如 THF (四氫呋喃: C₄H₈O) 或醋酸丁酯等一溶劑所產生之一種原料液體 52。

或者，在沉積 BSTO 作為複合金屬氧化物薄膜的情形中，可採用依指定重量比例將 Ba(DPM)₂ (其為在正常溫度與壓力下呈固體狀之一有機金屬物質) 溶解於上述 STO 用的原料液體中所產生之一種原料液體。請注意“DMP”代表“二特戊醯基甲烷化物”，“t-BuO”代表“第三丁醇鹽”。為了供應薄膜沉積氣體，可使用一種惰性氣體(如氮氣)作為載體氣體。

上文中，原料液體 52 係由兩或三種有機金屬溶於一溶劑中所製成。但亦可提供複數個金屬槽，各金屬槽容納有由一(或兩)種有機金屬溶於一溶劑中所製成之原料液體，並可在各別的流動控制下將來自各別材料槽的材料氣體供應至處理容器 8。

在下游側閥 50 的下游側，將一氧化氣體通道 58 的一遠端連接至處理氣體通道 48，氧化氣體通道 58 具有一流動控制器 60 (譬如質量流動控制器) 以及開一關閥 62、62。氧化氣體通道 58 的一近端係連接至一可供應一氧化氣體(如氧氣)之氧化氣體源 64。在修改方式中，歧管 26 可具有另一噴嘴(除噴嘴 44 以外的噴嘴) 以與薄膜沉積氣體獨立無關的方式將氧化氣體供應入處理容器 8。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

下文說明清潔氣體供應系統 4 0，清潔氣體供應系統 4 0 包括用於供應一第一清潔氣體之一第一子系統 7 0 以及用於供應一第二清潔氣體之一第二子系統 7 2。

一清潔氣體供應噴嘴 6 6 係配置於歧管 2 6 上，清潔氣體通道 6 8 的一遠端連接至噴嘴 6 6，清潔氣體通道 6 8 係分成有關第一子系統 7 0 之一第一清潔氣體通道 6 8 A 以及有關第二子系統之一第二清潔氣體通道 6 8 B。

對於第一子系統 7 0，氣體通道 6 8 A 的一近端係連接至儲存 C 1₂ 氣（第一清潔氣體）之一 C 1₂ 氣源 7 4，一流動控制器 7 6（譬如質量流動控制器）及開一關閥 7 8、7 8 係配置於氣體通道 6 8 A 中。

同樣地，對於第二子系統 7 2，氣體通道 6 8 B 的一近端係連接至儲存 C 1 F₃ 氣（第二清潔氣體）之一 C 1 F₃ 氣體源 8 0，一流動控制器（譬如質量流動控制器）8 2 及開一關閥 8 4、8 4 係配置於氣體通道 6 8 B 中。

如下文所詳細描述，在清潔程序中將上述兩種清潔氣體選擇性導入容器 8 中，利用 C 1₂ 氣來移除鹼土金屬（譬如鋇及鋇），並利用 C 1 F₃ 氣體移除鈦（Ti）。

當經由噴嘴 4 4 或 6 6 供應氣體（C 1₂ 氣或 C 1 F₃ 氣）時，將在內管 4 中於處理空間 S 上升，並隨後在容器 8 的天花板轉而向下。然後，氣體將在內管 4 與外管 6 之間隙中往下降低，最後從處理容器 8 排出。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(11)

圖 1 中，編號 9 0 代表一密封構件（譬如 O 型環）以在蓋 1 2 與歧管 2 6 之間予以密封，編號 9 2 代表一密封構件（譬如 O 型環），以在歧管 2 6 與外管 6 的最下方端點之間予以密封。

接下來描述均藉由上述處理裝置所進行之薄膜沉積程序以及後續執行之清潔程序。

首先描述薄膜沉積程序，在多階段以相等間隔由晶舟 1 0 承載數個半導體晶圓（未經處理）W。晶舟 1 0 經由絕熱管 2 0 安裝在台 1 8 上，然後，舟揚升器 2 2 的臂往上移動時，將晶舟 1 0 插入處理容器 6 中並關上容器 6。

提早加熱處理容器 8，在晶圓 W 插入之後，將加熱器 3 8 供應動力的電壓升高以將晶圓 W 溫度升至指定的處理溫度，並藉由一真空排放系統 3 4 排空處理容器 8。

然後，經由處理氣體供應系統 4 0 的噴嘴 4 4 將氧氣及薄膜沉積氣體導入處理容器 8，同時控制氧氣及薄膜沉積氣體之各別的流率。過程中，在薄膜沉積程序期間並未供應清潔氣體。

導入處理容器 8 中之薄膜沉積氣體在容器 8 上升的同時受到氧化，使得 S T O 或 B S T O 組成的複合金屬氧化物薄膜沉積在晶圓 W 表面上。請注意，係在晶圓中溫度為 4 0 0 至 5 0 0 °C 以及數百帕壓力左右之條件下進行此薄膜沉積程序。

完成預定時程的薄膜沉積程序之後，處理氣體供應系統 4 0 的閥 5 0 及閥 6 2 一起閉合以停止供應處理氣體與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(12)

氧氣，而完成薄膜沉積程序。

然後，藉由一未圖示的氣體供應系統供應 N_2 氣來沖洗處理容器 8 內部，並使容器 8 中的壓力恢復正常壓力。隨後，操作舟揚升器 2 2 時將承載有處理晶圓 W 之晶舟 1 0 卸出處理容器 8 之外。從晶舟 1 1 0 移除經處理的晶圓 W，並收納在一未圖示的晶圓載體中。

然後描述清潔程序，此清潔程序係用於移除在薄膜沉積程序中沉積在晶舟 1 0 及處理容器 8 等內表面上之不需要的複合金屬氧化物薄膜。

在連同處理容器 8 一起清潔晶舟 1 0 的情形中，不含晶圓之空晶舟 1 0 係安裝在絕熱圓柱 2 0 上。然後，晶舟 1 1 裝入容器 8 中，藉由蓋 1 2 將容器 8 的最下方開口予以氣密性關閉。若不清潔劑晶舟 1 0，則從絕熱圓柱 2 0 移除。

首先，以下述方式執行一項使用 Cl_2 氣的第一清潔步驟，處理容器 8 及其內部保持在 500 至 $900^\circ C$ 、較佳 700 至 $900^\circ C$ 範圍內的溫度。容器 8 內部保持在 1 千帕 (7.7 托耳) 至 80 千帕 (615 托耳)、較佳 10 千帕至 55 千帕範圍內的壓力。在關閉第二子系統 7 2 的閥 8 4 同時開啓第一子系統 7 0 的閥 7 8 時，將受到流動控制之 Cl_2 氣進給入處理容器 8 一段預定時程。

因此，作為 B S T O 薄膜中所包含的鹼土金屬之鋇或鋇將與 Cl_2 氣起反應，藉以產生鋇及鋇的氯化物。上述的處理條件下，化合物將受到蒸發且從沉積在晶舟 1 0 及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

處理容器 8 表面上之薄膜移除。

在不含鋇的 S T O 薄膜情形中，僅有鋇受到氯化而從薄膜移除，鋇及鋇均為鹼土金屬故在化學反應中具有大致相同的表現。

完成第一清潔步驟之後，如下述方式進行使用 C 1 F₃ 氣之第二清潔步驟。

關閉第一子系統 7 0 的閥 7 8 時，停止供應 C 1₂ 氣，並沖洗處理容器 8 內部。處理容器 8 及其內部保持在 3 0 0 至 7 0 0 °C、較佳 3 0 0 至 5 0 0 °C 範圍內的溫度。容器 8 內部保持在 0 . 1 千帕 (0 . 7 托耳) 至 5 4 千帕 (4 1 5 托耳)、較佳 1 千帕至 2 5 千帕範圍內的壓力。然後，開啓第二子系統 7 2 的閥 8 4 時，將受到流動控制之 C 1 F₃ 氣進給入處理容器 8 一段預定時程。

因此，在已經移除鋇 (及鋇) 的薄膜中所殘留之鈦將與 C 1 F₃ 氣起反應，藉以產生一或多種鈦的氯化物。上述的處理條件下，化合物將受到蒸發且從沉積在晶舟 1 0 及處理容器 8 表面上之薄膜移除。

完成第一及第二清潔步驟之後，已移除了薄膜中所包含的所有金屬，亦即鋇、鋇及鈦 (B S T O 薄膜中)、或鋇及鈦 (S T O 薄膜中)，可大致完整地移除不需要的複合金屬氧化物薄膜。根據上述程序，處理容器 8 為石英製，晶舟 1 0 及絕熱圓柱 2 0 並未受損。

應瞭解，依需要可使用一惰性氣體 (氮、氬、氦等) 作為載體氣體，以在第一及第二清潔步驟中供應清潔氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

上文中，利用 $C1_2$ 氣移除鋇、鋇之第一清潔步驟係發生於利用 $C1F_3$ 氣移除鈦之第二清潔步驟之前。在修改方式中，此順序可能相反，亦即可在使用 $C1_2$ 氣之第一清潔步驟之前先進行使用 $C1F_3$ 氣之第二清潔步驟，但此情形中應瞭解可能因為 $C1F_3$ 氣與鋇及鋇元素起反應而產生氟化物的殘留，這將很難藉由後來的 $C1_2$ 氣流動所移除。由此觀點可知，較佳在使用 $C1F_3$ 氣之第二清潔步驟之前先進行使用 $C1_2$ 氣之第一清潔步驟。

現在描述吾人關於作為清潔氣體之 $C1F_3$ 氣與 $C1_2$ 氣對於複合金屬氧化物薄膜中之鋇及鋇元素的影響以及石英結構（譬如處理容器）之研究與估計，請注意當確認鋇元素呈現出類似鋇元素的表現時，則發現鋇的殘留重量大致等於鋇的重量。

實驗結果顯示於圖 2 至 6 中，圖 2 顯示當使用 $C1_2$ 氣作為清潔氣體時鈦與鋇的各別移除量與溫度之因變性的圖表。圖 4 顯示當使用 $C1F_3$ 氣作為清潔氣體時鈦與鋇的各別移除量與溫度之因變性的圖表。圖 3 顯示當使用 $C1_2$ 氣作為清潔氣體時鈦與鋇的各別移除量與壓力之因變性的圖表。圖 5 顯示當使用 $C1F_3$ 氣作為清潔氣體時鈦與鋇的各別移除量與壓力之因變性的圖表。請注意在各圖中，垂直軸線代表“殘留量%”，亦即“清潔之後薄膜中所含之一元素的重量”相對於“清潔之前薄膜中所包含此元素的初始重量”之百分比。藉由 ICP - AES（感應電漿原子

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (15)

發射顯微鏡檢查) 來量測薄膜中所含的元素重量。圖 2 及 4 中共同顯示，水平軸線標示有 $1000/T$ ，其中 T 為測試件的絕對溫度。圖 2 至 5 的相關實驗中，藉由一 S T O 薄膜沉積在石英製的一基材上而構成所採用的各個測試件。

圖 6 顯示石英損壞程度相對於清潔狀況的圖，在圖 6 相關的實驗中，所採用的測試件為石英製且其上沒有任何薄膜。圖 6 中，以“毫克”為單元表示因暴露於清潔氣體而造成原有預定重量的石英測試件所減少之重量。

如圖 2 所示，使用 $C1_2$ 氣時，在 $500^\circ C$ 時並未明顯移除鍶 (鋇) (殘留量 % 約為 100%)。同時當溫度從 $500^\circ C$ 升高至 $860^\circ C$ 時，鍶 (鋇) 的殘留量 % 逐漸降低。特別是，在 $860^\circ C$ 時，鍶 (鋇) 的殘留量 % 約為 30% 。圖 2 顯示：當使用 $C1_2$ 氣作為清潔氣體時，溫度愈升高，愈能有效移除鍶 (鋇)，請注意處理壓力為 13 千帕。

相反地，鈦的殘留量 % 在 500 至 $860^\circ C$ 溫度時係處於 100 至 80% 範圍內。已發現 $C1_2$ 氣對於鈦不具有清潔能力，圖 2 亦顯示：對於鈦甚至在 $900^\circ C$ 亦不預期具有清潔效果。應瞭解，如圖 6 所示，採用以 $C1_2$ 氣進行清潔程序及處於 13 千帕壓力與 $860^\circ C$ 溫度條件之下時，石英具有極小的重量降低 (0.06 毫克)。因此，已發現石英測試件保持大致未受損害。

參照圖 3，當採用 $C1_2$ 氣作為清潔氣體，壓力從

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

0.1 千帕變成 1.3 千帕時，鈦的殘留量 % 僅從 100 % 變成 80 %，清潔溫度為 860 °C。由圖 2 及 3 所示結果可發現 C₁₂ 氣無法有效地移除鈦。

相反地，當壓力從 0.13 千帕變成 1.3 千帕時，鋇（鋇）的殘留量 % 從約 60 % 大幅變成約 30 %，亦即明顯改善清潔效率。

參照圖 3 所示的結果，發現鋇（鋇）的殘留量 % 可依需要小於約 40 %，壓力應大於 1 千帕。請注意，考慮習知的此類處理裝置的可操作壓力時，壓力上限約為 80 千帕（615 托耳）。

由上文可發現：為了以可能的方式升高壓力及溫度，較佳利用 C₁₂ 氣來移除鋇（鋇）元素。

如圖 4 所示，使用 C_{1F3} 氣時，在 500 °C 時鈦的殘留量 % 為 50 %。並且當溫度從 500 °C 升高至 860 °C 時，鈦的殘留量 % 明顯降低。特別是，鈦的殘留量 % 分別在 700 °C 時約為 10 %、在 860 °C 時約為 0 %。因此發現：溫度愈升高，C_{1F3} 氣愈能有效移除鈦。根據另一項未圖示的實驗發現：即使在 300 °C 時，C_{1F3} 氣亦能夠充分地移除鈦。

相反地，在 500 °C 時大致並未移除鋇（鋇）（殘留量 % 約為 100 %）。在 700 °C 時移除少量的鈦元素而有約 70 % 的殘留量 %。並且，在 860 °C 溫度似乎因為殘留量 % 降低至 20 % 而能有效地進行清潔，但事實上石英在 860 °C 溫度會嚴重受損（見圖 6）。檢測測試件時

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (17)

可發現：複合金屬氧化物薄膜隨著石英基材表面一起剝離，因此明顯地降低殘留量%。亦即發現 C_1F_3 氣不能夠從複合金屬氧化物薄膜有效地移除鋇（鋇），因此， C_1F_3 氣不能有效地作為移除鋇（鋇）之清潔氣體。

參照圖 5，當採用 C_1F_3 氣作為清潔氣體時，雖然壓力從 0.1 千帕變成 1.3 千帕，殘留量並未顯著改變且約為 100%，同時清潔溫度設為 500℃。由圖 4 及 5 所示結果可發現 C_1F_3 氣根本不能移除鈦。

相反地，當對於鈦元素的壓力從 0.13 千帕變成 1.3 千帕時，殘留量%從約 50% 大幅變成約 10%，而明顯改善清潔效率。圖 5 顯示：在 5.4 千帕壓力時殘留量%降低至約 0%。

因此，在圖 4 及 5 中建議：較佳盡可能升高壓力及溫度以藉由 C_1F_3 氣來移除鈦，但可從圖 6 得知過度升高溫度及壓力將會造成石英的嚴重損害。特別是，在 0.13 千帕壓力及 860℃ 溫度時，將使石英的重量不良地減少 36.86 毫克。因此，若將石英的減重上限設為約 10 毫克，則可容許的溫度在 0.13 千帕壓力時為 300 至 700℃、在 1.3 千帕壓力時則為 300 至 500℃，因此發現溫度上限雖然會受壓力影響但大約為 700℃。

現在參照圖 7 描述根據本發明包括清潔程序之處理裝置 2 的操作程序的一項範例，BSTO 或 STO 薄膜係在 450℃ 形成於晶圓 W 上。在已進行多次薄膜沉積程序之後，BSTO 或 STO 係沉積在處理容器 8 上，然後進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

清潔程序，在清潔程序中，採用 Cl_2 氣以 900°C 進行第一清潔步驟，然後採用 ClF_3 氣以 500°C 進行第二清潔步驟。完成清潔之後，再度開始 BSTO 或 STO 的薄膜沉積程序。

在圖 7 所示的程序修改中，可以大致相同的溫度執行上述兩項清潔步驟以縮短處理時間，此外，可以與清潔程序相同的溫度（譬如 500°C ）進行薄膜沉積程序。

本發明的方法所清潔之複合金屬氧化物薄膜並不限於 BSTO 及 STO 薄膜，亦可能譬如為 SBT O

($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) 薄膜、SRO (SrRuO_3) 薄膜、LSCO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) 薄膜等。這些情形中雖然使用各別薄膜所含的適合各金屬之清潔氣體，但可進行一清潔程序，其中供應多種選用的清潔氣體以連續及選擇性移除相對應的金屬，而與上述實施例相類似。

此外，本發明亦適合使用元素週期表中位於不同列的三種或更多種金屬來清潔一複合金屬氧化物薄膜，此情形中，僅依情況需要讓三種或更多種清潔氣體連續選擇性流動。

已經以一次能夠處理複數個晶圓之批次型處理裝置作為範例來描述本發明，當然，本發明亦適用於逐一處理晶圓之單一晶圓處理裝置。

待處理物體並不只限於半導體晶圓，當然，本發明亦適用於處理 LCD - 基材、玻璃基材等。

上文中使用“清潔”名稱，但“清潔”複合金屬氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

物薄膜與“蝕刻”複合金屬氧化物薄膜並無不同，因此，上述清潔方法亦適用於蝕刻程序，其中將沉積在基材上之複合金屬氧化物薄膜予以蝕刻。

圖 8 顯示半導體元件製程所包含之部份的處理步驟。

如圖 8 A 所示，一複合金屬氧化物薄膜 1 0 1 係沉積在晶圓 W 上。

然後，如圖 8 B 所示，一具有預定圖案之罩幕 1 0 2 係形成於薄膜 1 0 1 上，罩幕 1 0 2 可由對於 $C 1_2$ 氣與 $C 1 F_3$ 氣具有抗腐蝕性的任何材料（譬如矽氧化物或光阻劑）製成。然後進行一項使用 $C 1_2$ 氣的第一蝕刻步驟，隨後進行一項使用 $C 1 F_3$ 氣的第二蝕刻步驟。接下來移除罩幕 1 0 2（見圖 8 C），對於第一及第二蝕刻步驟之蝕刻條件分別與上述第一及第二清潔步驟相同。

熟悉此技藝者由上文可瞭解：圖 1 所示的裝置不但可用於薄膜沉積，亦可用於蝕刻基材上所沉積之薄膜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

蝕刻方法，處理裝置，和蝕刻裝置)

本發明有關一種蝕刻一複合金屬氧化物薄膜之方法，此薄膜含有多種金屬元素(譬如鋇、鋇、鈦及類似元素)。進行一項採用氯氣的^{第一}清潔步驟，以從薄膜移除鹼土金屬(鋇、鋇)，然後進行一項採用 ClF_3 氣體的^{第二}清潔步驟，以從此薄膜移除鹼土金屬以外的一金屬(鈦)。此蝕刻方法不但適用於半導體製造之蝕刻程序，亦適用於清潔薄膜沉積的處理容器之清潔程序。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：ETCHING METHOD, PROCESSING APPARATUS AND ETCHING APPARATUS)

The present invention is directed to a method of etching a compound metal oxide film containing plural kinds of metallic element, such as Ba, Sr, Ti or the like. A first cleaning step employing Cl_2 gas is carried out in order to remove alkaline earth metal (Ba, Sr) from the film, then a second cleaning step employing ClF_3 gas is carried out in order to remove a metal (Ti) other than the alkaline earth metal from the film. The etching method is applicable not only to the etching process in the semiconductor manufacturing but also to the cleaning process for cleaning the processing vessel for film deposition.

訂

六、申請專利範圍

1. 一種蝕刻一複合金屬氧化物薄膜之方法，該薄膜含有多種金屬元素，該方法包括以下步驟：

(i) 將一第一蝕刻氣體供應至該薄膜，以從該薄膜移除至少一金屬元素；

(ii) 將一第二蝕刻氣體供應至該薄膜，以移除步驟(i)所移除的至少一金屬元件以外之至少一金屬元素。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，

其中在步驟(i)中移除的至少一種金屬元素係為鹼土金屬，且該第一蝕刻氣體為 Cl_2 氣，及

其中在步驟(ii)中移除的至少一種金屬元素係為鹼土金屬以外之一種金屬，且該第二蝕刻氣體為 ClF_3 氣。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中在完成步驟(i)之後進行步驟(ii)。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中在完成步驟(ii)之後進行步驟(i)。

5. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該複合金屬氧化物薄膜係為含有鋇作為鹼土金屬且含有鈦作為鹼土金屬以外的金屬之一S T O薄膜。

6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該複合金屬氧化物薄膜係為含有鋇與鋇作為鹼土金屬且含有鈦作為鹼土金屬以外的金屬之一B S T O薄膜。

7. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該複合金屬

六、申請專利範圍

氧化物薄膜係含有鋇及鋇的其中至少一者作為鹼土金屬且含有鈦作為鹼土金屬以外之金屬。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中步驟 (i) 中的一處理溫度係介於 5 0 0 至 9 0 0 °C 之間，步驟 (i i) 中的一處理溫度介於 3 0 0 至 7 0 0 °C 之間。

9 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中步驟 (i) 中的一處理壓力係介於 1 千帕 (7 . 7 托耳) 至 8 0 千帕 (6 1 5 托耳) 之間，步驟 (i i) 中的一處理壓力介於 0 . 1 千帕 (0 . 7 托耳) 至 5 4 千帕 (4 1 5 托耳) 之間。

1 0 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中步驟 (i) 中的一處理溫度係介於 5 0 0 至 9 0 0 °C 之間，步驟 (i i) 中的一處理溫度介於 3 0 0 至 7 0 0 °C 之間，及其中步驟 (i) 中的一處理壓力係介於 1 千帕 (7 . 7 托耳) 至 8 0 千帕 (6 1 5 托耳) 之間，步驟 (i i) 中的一處理壓力介於 0 . 1 千帕 (0 . 7 托耳) 至 5 4 千帕 (4 1 5 托耳) 之間。

1 1 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該蝕刻方法所蝕刻之該複合金屬氧化物薄膜係為該薄膜沉積用之一處理裝置的一組件的一表面上所沉積之一複合金屬氧化物薄膜，且為了清潔該組件而進行該蝕刻方法。

1 2 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該蝕刻方法所蝕刻之該複合金屬氧化物薄膜係為一基材 (譬如半導體晶圓、L C D 基材或類似物) 的一表面上所沉積之一複

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

合金屬氧化物薄膜。

1 3 . 一種薄膜沉積用之處理裝置，其包含：

一處理容器，其界定可供一物體進行一薄膜沉積程序之一處理空間；

一薄膜沉積氣體供應系統，其將一薄膜沉積氣體供應入該處理容器中；及

一清潔氣體供應系統，其包括：

——第一子系統，其將一第一清潔氣體供應入該處理容器；及

——第二子系統，其將一第二清潔氣體供應入該處理容器，

——其中該清潔氣體供應系統能夠選擇性供應該第一及該第二清潔氣體。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項之處理裝置，其中該第一清潔氣體為 C_1_2 氣而該第二清潔氣體為 C_1F_3 氣。

1 5 . 一種蝕刻裝置，其包含：

一處理容器，其界定可供一物體進行一蝕刻程序之一處理空間；

一蝕刻氣體供應系統，其包括：

——第一子系統，其將一第一蝕刻氣體供應入該處理容器；及

——第二子系統，其將一第二蝕刻氣體供應入該處理容器，

——其中該蝕刻氣體供應系統能夠選擇性供應該第一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

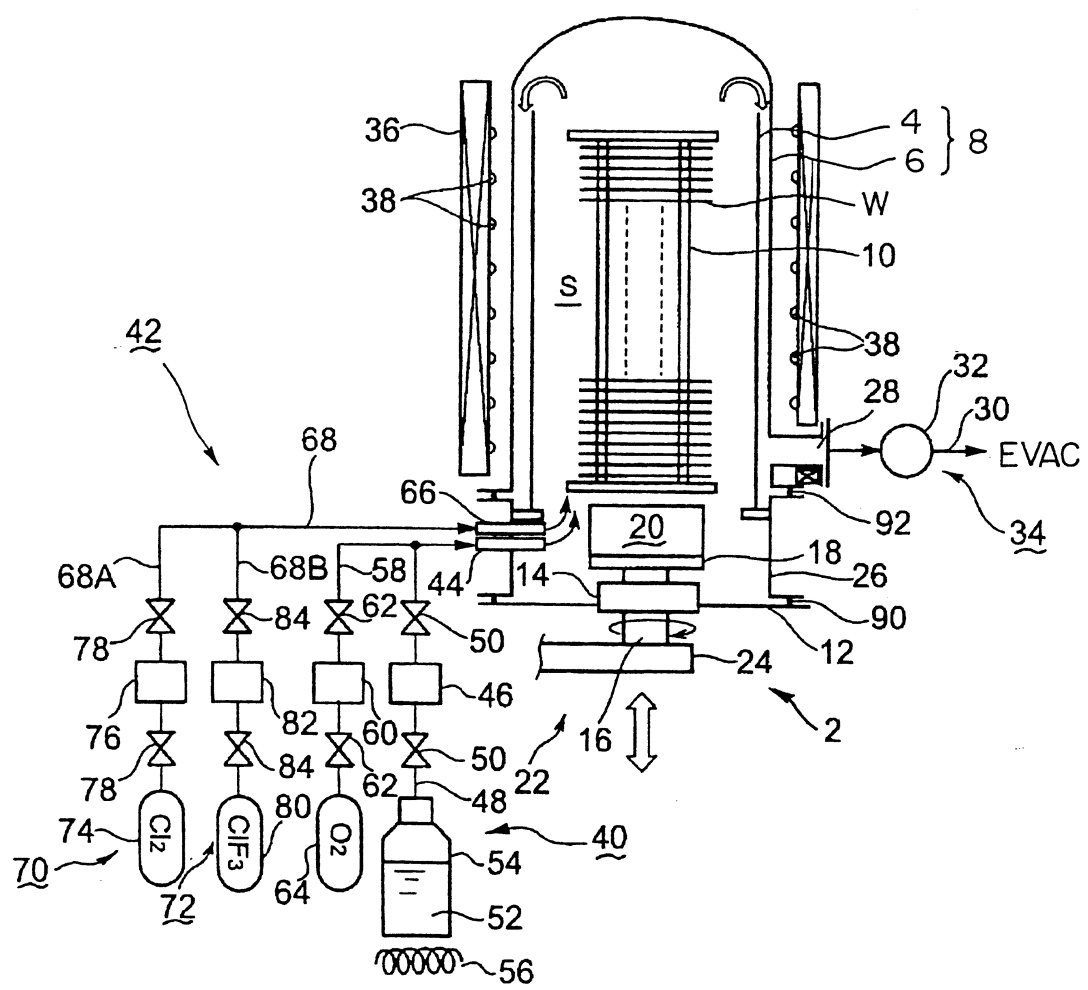
六、申請專利範圍

及該第二蝕刻氣體。

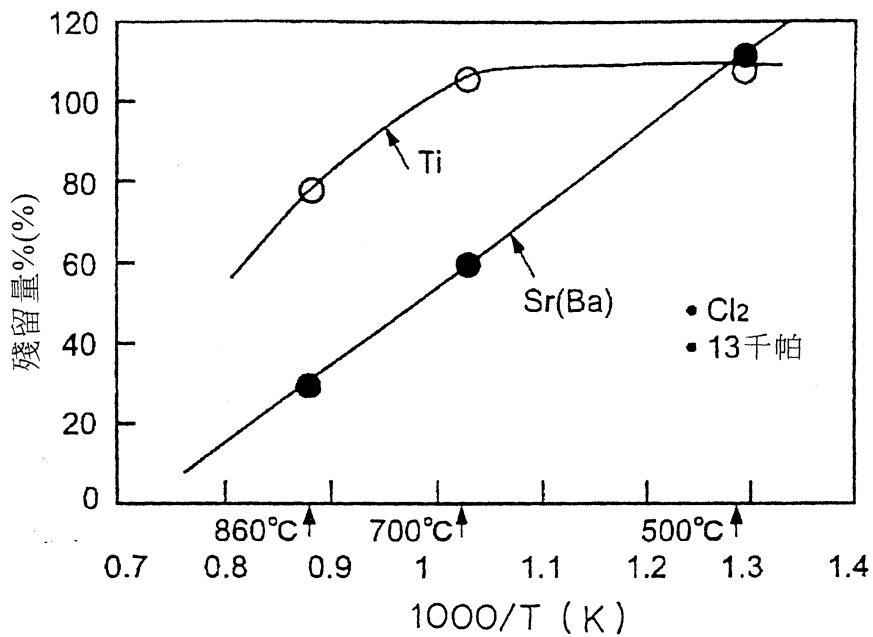
16. 如申請專利範圍第15項之處理裝置，其中該第一蝕刻氣體為 C_1F_3 氣而該第二蝕刻氣體為 C_1F_3 氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

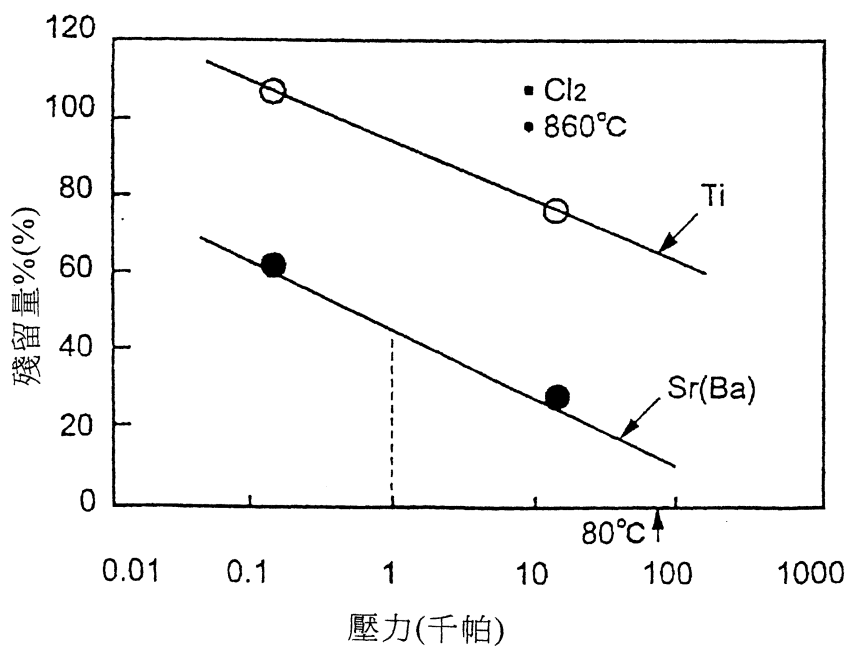
訂



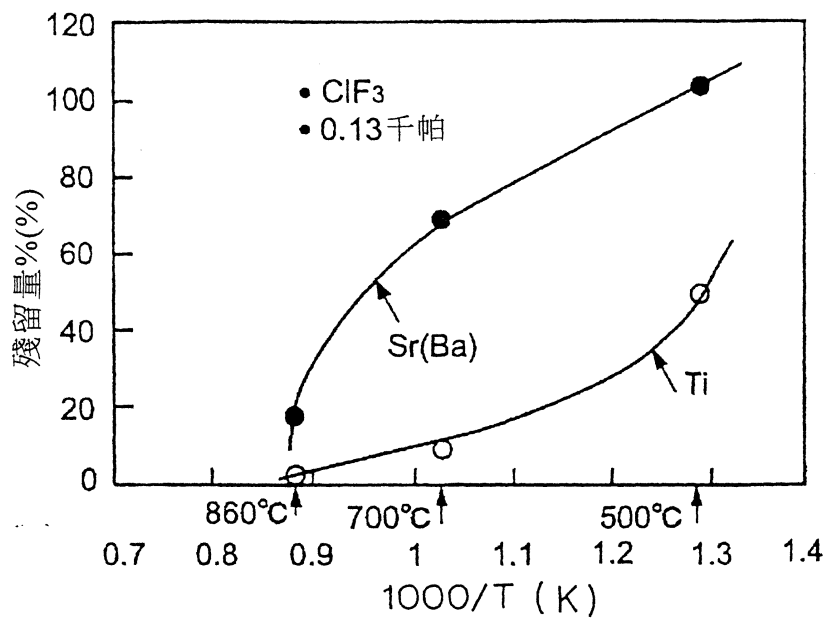
第 1 圖



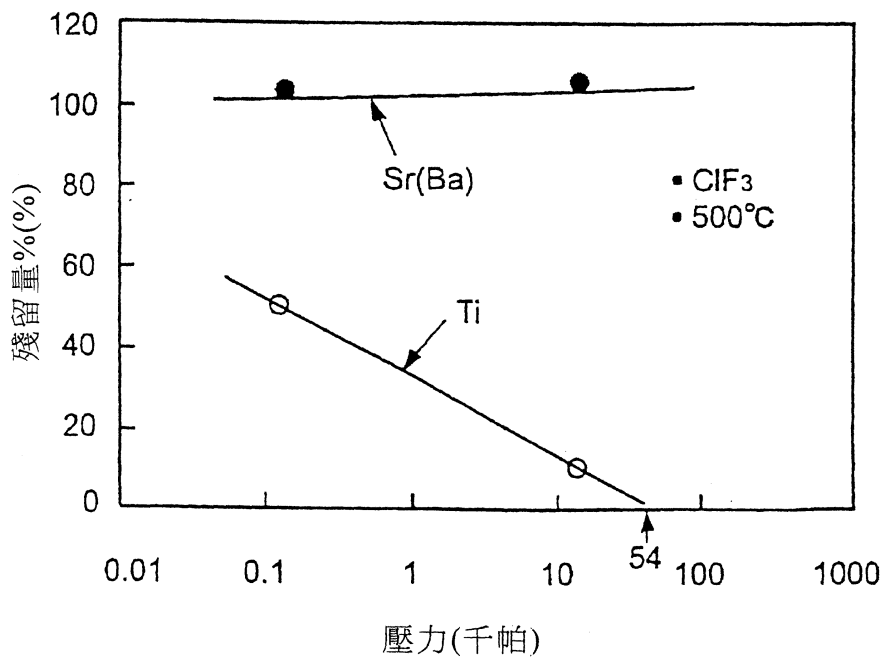
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

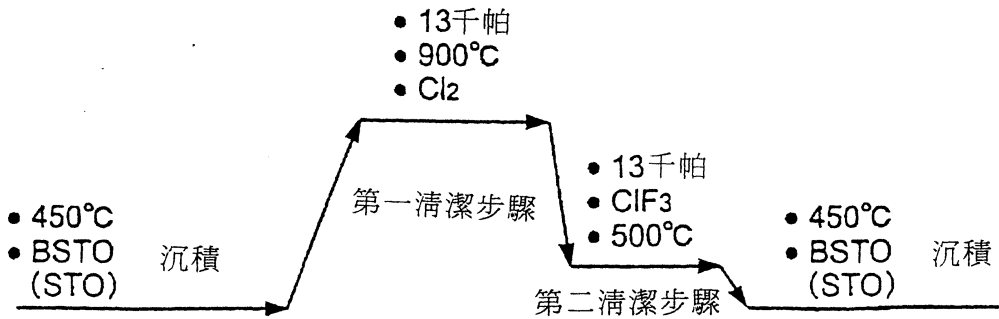


第 5 圖

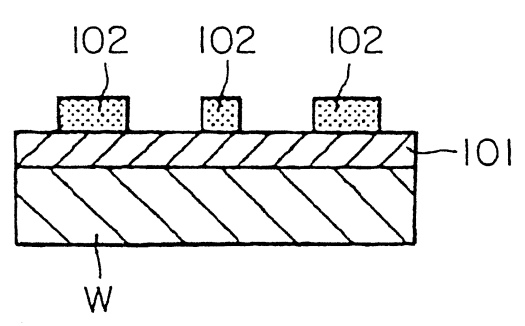
溫度 (°C)	ClF ₃ 氣		Cl ₂
	0.13千帕	13千帕	13千帕
300	0	6.50	—
400	0.50	7.85	—
500	1.08	9.18	—
700	9.89	16.57	—
860	36.86	—	0.06

單元:毫克

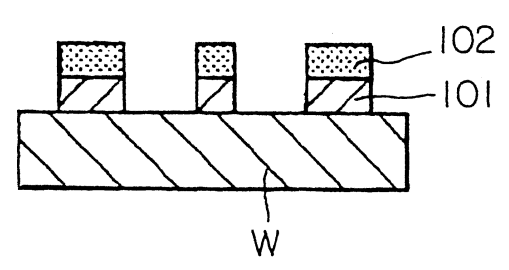
第 6 圖



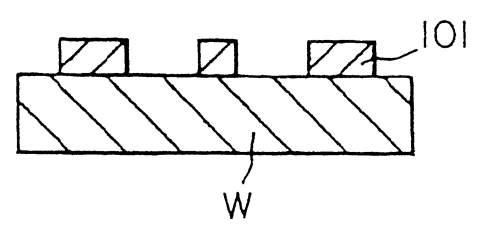
第 7 圖



第 8A 圖



第 8B 圖



第 8C 圖