



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113013032 B

(45) 授权公告日 2025.05.09

(21) 申请号 202110082157.3

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

(22) 申请日 2017.03.01

专利代理人 李献忠 邱晓敏

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113013032 A

(51) Int.CI.

H01L 21/311 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.06.22

H01L 21/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

H01L 21/3065 (2006.01)

62/302,003 2016.03.01 US

H01L 21/3213 (2006.01)

62/438,978 2016.12.23 US

H01L 21/768 (2006.01)

15/435,838 2017.02.17 US

C23C 16/02 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

C23F 1/00 (2006.01)

201710117229.7 2017.03.01

C23F 1/12 (2006.01)

(73) 专利权人 朗姆研究公司

C23F 4/00 (2006.01)

地址 美国加利福尼亚州

(56) 对比文件

CN 101026096 A, 2007.08.29

(72) 发明人 安德列亚斯·费希尔

CN 101030531 A, 2007.09.05

索斯藤·利尔 理查德·雅内克

审查员 卢振宇

约翰·博尼法斯

权利要求书2页 说明书8页 附图7页

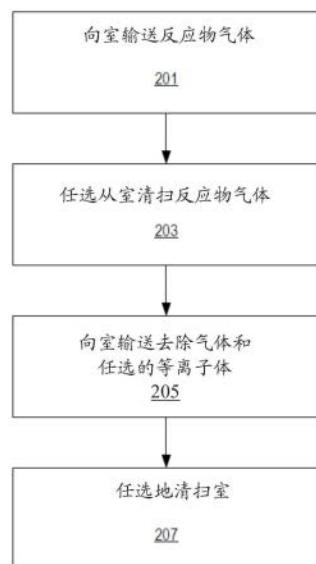
## (54) 发明名称

一种用于在衬底上执行原子层蚀刻 (ALE) 的方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种用于在衬底上执行原子层蚀刻 (ALE) 的方法, 其包括以下操作: 在所述衬底的表面上执行表面改性操作, 所述表面改性操作配置为将所述衬底表面的至少一个单层转化为改性层; 在所述衬底表面上执行去除操作, 所述去除操作被配置为从所述衬底表面去除所述改性层, 其中去除所述改性层包括将所述衬底表面暴露于金属络合物, 使得所述配体交换反应发生在所述金属络合物与所述改性层的经转化的物质之间; 在所述去除操作之后, 在所述衬底表面上执行等离子体处理, 所述等离子体处理被配置为去除从所述衬底表面暴露于所述金属络合物中形成的残留物, 其中所述残留物通过所述等离子体处理而挥发; 重复前述操作, 直到已经从所述衬底表面蚀刻预定厚度。

CN 113013032 B



1. 一种用于在衬底上执行原子层蚀刻 (ALE) 的方法, 其包括:

(a) 在所述衬底的表面上执行表面改性操作, 所述表面改性操作配置为将所述衬底表面的至少一个单层转化为改性层;

(b) 在所述衬底表面上执行去除操作, 所述去除操作被配置为从所述衬底表面去除所述改性层, 其中去除所述改性层包括将所述衬底表面暴露于金属络合物, 使得配体交换反应发生在所述金属络合物与所述改性层的经转化的物质之间;

(c) 在所述去除操作之后, 在所述衬底表面上执行等离子体处理, 所述等离子体处理被配置为去除从所述衬底表面暴露于所述金属络合物中形成的残留物, 其中所述残留物包括所述金属络合物中的金属元素并通过所述等离子体处理而挥发;

(d) 重复操作 (a) 至 (c), 直到已经从所述衬底表面蚀刻预定厚度。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述衬底的所述表面包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硫化物或金属砷化物。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中执行所述表面改性操作包括将所述衬底表面暴露于含卤等离子体, 其中所述暴露于含卤等离子体被配置为将所述衬底表面的所述至少一个单层转换为卤化物。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中将所述衬底的所述表面暴露于所述含卤等离子体包括将含卤气体引入内部设置有所述衬底的室中, 并且点燃等离子体。

5. 根据权利要求3所述的方法, 其中将所述衬底的所述表面暴露于所述含卤等离子体包括从远程等离子体源接收所述含卤等离子体。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中执行所述去除操作包括将所述衬底表面暴露于乙酰丙酮锡 (II) ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ) 蒸气, 所述暴露于所述乙酰丙酮锡 (II) 蒸气被配置为将acac配体与所述改性层中的原子交换。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中执行所述等离子体处理包括将所述衬底表面暴露于氢等离子体。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中将所述衬底的所述表面暴露于所述等离子体包括将氢气引入内部设置有所述衬底的室中, 并且点燃等离子体。

9. 根据权利要求7所述的方法, 其中将所述衬底表面暴露于所述氢等离子体包括从远程等离子体源接收所述氢等离子体。

10. 根据权利要求1所述的方法,

其中操作 (a) 在第一室中执行;

其中操作 (b) 在第二室中执行。

11. 一种用于在衬底上执行原子层蚀刻 (ALE) 的方法, 其包括:

(a) 在所述衬底的表面上执行表面改性操作, 所述表面改性操作配置为将所述衬底表面的至少一个单层转化为改性层;

(b) 在所述衬底表面上执行去除操作, 所述去除操作被配置为从所述衬底表面去除所述改性层, 其中去除所述改性层包括将所述衬底表面暴露于金属络合物, 使得配体交换反应发生在所述金属络合物与所述改性层的经转化的物质之间;

(c) 重复操作 (a) 和 (b) 预定数量的循环;

(d) 在所述操作 (c) 之后, 在所述衬底表面上执行等离子体处理, 所述等离子体处理被

配置为去除从所述衬底表面暴露于所述金属络合物中形成的残留物,其中所述残留物包括所述金属络合物中的金属元素并通过所述等离子体处理而挥发;

(e) 重复操作 (a) 至 (d), 直到已经从所述衬底表面蚀刻预定厚度。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述衬底的所述表面包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硫化物或金属砷化物。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中执行所述表面改性操作包括将所述衬底表面暴露于含卤等离子体,其中所述暴露于含卤等离子体被配置为将所述衬底表面的所述至少一个单层转换为卤化物。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述衬底的表面暴露于所述含卤等离子体包括将含卤气体引入内部设置有所述衬底的室中,并且点燃等离子体。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述衬底的所述表面暴露于所述含卤等离子体包括从远程等离子体源接收所述含卤等离子体。

16. 根据权利要求11所述的方法,其中执行所述去除操作包括将所述衬底表面暴露于乙酰丙酮锡(II) ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ) 蒸气,所述暴露于所述乙酰丙酮锡(II) 蒸气被配置为将acac配体与所述改性层中的原子交换。

17. 根据权利要求11所述的方法,其中执行所述等离子体处理包括将所述衬底表面暴露于氢等离子体。

18. 根据权利要求11所述的方法,其中将所述衬底的所述表面暴露于所述等离子体包括将氢气引入内部设置有所述衬底的室中,并且点燃等离子体。

19. 根据权利要求17所述的方法,其中将所述衬底表面暴露于所述氢等离子体包括从远程等离子体源接收所述氢等离子体。

20. 根据权利要求11所述的方法,

其中操作 (a) 在第一室中执行;

其中操作 (b) 在第二室中执行。

## 一种用于在衬底上执行原子层蚀刻(ALE)的方法

[0001] 本申请是申请号为201710117229.7、申请日为2017年3月1日、发明名称为“使用等离子体和蒸气处理的组合对AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>进行原子层蚀刻”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本公开的实现方案涉及原子层蚀刻(ALE)，更具体地涉及使用等离子体和蒸气处理的组合对氧化铝进行ALE。

### 背景技术

[0003] 通过对均匀性和蚀刻速率的微调控制而在半导体衬底上蚀刻材料的常规技术受到限制。例如，反应离子蚀刻通常用于在半导体处理期间蚀刻半导体衬底上的材料，并且使用反应离子蚀刻所蚀刻的材料的蚀刻速率通过调节射频等离子体功率和化学选择来控制。然而，在衬底的顶部形成晶片等离子体鞘，因此来自等离子体的离子通常被加速到晶片表面上以蚀刻衬底。这导致各向异性的定向蚀刻工艺，其不以相同的速率蚀刻材料的竖直和水平表面。另外，经历常规蚀刻工艺的材料也可能是不均匀的。使用常规技术通常涉及具体的反应器设计和/或原料气体输送和排出的修改，以及对室或反应器壁和静电卡盘两者的温度分布的仔细监测，所述静电卡盘可以是能够在处理期间保持晶片以实现高蚀刻速率均匀性控制的晶片保持器的一部分，并且其可导致衬底处理的效率较低且成本较高。

### 发明内容

[0004] 根据一些实现方案，提供了一种用于在衬底上执行原子层蚀刻(ALE)的方法，其包括：(a)在所述衬底的表面上执行表面改性操作，所述表面改性操作配置为将所述衬底表面的至少一个单层转化为改性层；(b)在所述衬底表面上执行去除操作，所述去除操作被配置为从所述衬底表面去除所述改性层，其中去除所述改性层通过被配置为使所述改性层挥发的配体交换反应来进行；(c)在所述去除操作之后，在所述衬底表面上执行等离子体处理，所述等离子体处理被配置为从所述衬底表面去除通过所述去除操作产生的残留物，其中所述残留物通过所述等离子体处理而挥发；(d)重复操作(a)至(c)，直到已经从所述衬底表面蚀刻掉预定厚度。

[0005] 在一些实现方案中，执行所述表面改性操作包括将所述衬底表面暴露于含氟等离子体，其中所述暴露于含氟等离子体被配置为将所述衬底表面的所述至少一个单层转换为氟化物。

[0006] 在一些实现方案中，所述衬底的所述表面包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硫化物或金属砷化物；其中所述暴露于含氟等离子体形成金属氟化物。

[0007] 在一些实现方案中，将所述衬底的所述表面暴露于所述含氟等离子体包括将含氟气体引入内部设置有所述衬底的室中，并且点燃等离子体。

[0008] 在一些实现方案中，所述暴露于含氟等离子体在约10mTorr至500mTorr的室压强下执行少于约15秒的持续时间。

[0009] 在一些实现方案中,执行所述去除操作包括将所述衬底表面暴露于乙酰丙酮锡(II) ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ) 蒸气,所述暴露于所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  蒸气被配置为将acac配体与所述改性层中的氟原子交换。

[0010] 在一些实现方案中,将所述衬底的所述表面暴露于所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  包括将所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  作为蒸气引入内部设置有所述衬底的室中。

[0011] 在一些实现方案中,所述暴露于所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  执行约1秒至30秒的持续时间。

[0012] 在一些实现方案中,执行所述等离子体处理包括将所述衬底表面暴露于氢等离子体,所述暴露于氢等离子体被配置为使所述衬底的所述表面上的锡、氟化锡或氧化锡残留物挥发。

[0013] 在一些实现方案中,将所述衬底的所述表面暴露于所述氢等离子体包括将氢气引入内部设置有所述衬底的室中,并且点燃等离子体。

[0014] 在一些实现方案中,所述暴露于所述氢等离子体的持续时间为约1至30秒,通常约5秒。

[0015] 在一些实现方案中,操作(a)在第一室中执行;操作(b)在第二室中执行。

[0016] 在一些实现方案中,操作(d)在所述第一室中执行。

[0017] 在一些实现方案中,操作(d)在第三室中执行。

[0018] 根据一些实现方案,提供了一种用于在衬底上执行原子层蚀刻(ALE)的方法,其包括:(a)在所述衬底的表面上执行表面改性操作,所述表面改性操作被配置为将所述衬底表面的至少一个单层转化为改性层;(b)在所述衬底表面上执行去除操作,所述去除操作被配置为从所述衬底表面去除所述改性层,其中去除所述改性层通过被配置为使所述改性层挥发的配体交换反应来进行;(c)重复操作(a)和(b)预定数量的循环;(d)在操作(c)之后,在所述衬底表面上执行等离子体处理,所述等离子体处理被配置为从所述衬底表面去除通过所述去除操作而产生的残留物,其中所述残留物通过所述等离子体处理而挥发;(e)重复操作(a)至(d),直到从所述衬底表面蚀刻掉预定的厚度。

[0019] 在一些实现方案中,执行所述表面改性操作包括将所述衬底表面暴露于含氟等离子体,其中所述暴露于含氟等离子体被配置为将所述衬底表面的所述至少一个单层转化为氟化物;其中执行所述去除操作包括将所述衬底表面暴露于乙酰丙酮锡(II) ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ) 蒸气,所述暴露于所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  蒸气被配置为用acac配体交换在所述改性层中的氟原子;其中执行所述等离子体处理包括将所述衬底表面暴露于氢等离子体,所述暴露于氢等离子体被配置为使所述衬底的表面上的锡、氟化锡或氧化锡残留物挥发。

[0020] 在一些实现方案中,所述衬底的表面包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硫化物或金属砷化物;其中所述暴露于所述含氟等离子体形成金属氟化物。

[0021] 在一些实现方案中,所述暴露于所述含氟等离子体在约10mTorr至500mTorr的室压强下进行少于约15秒的持续时间;其中所述暴露于所述  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  进行约1至30秒的持续时间,通常约1秒;其中所述暴露于所述氢等离子体执行约1至30秒的持续时间,通常约5秒。

## 附图说明

[0022] 图1A-1F根据本公开的实施方式概念性地示出了ALE工艺序列。

[0023] 图2根据本公开的实现方案示出了一种用于ALE循环的方法。

- [0024] 图3根据本公开的实现方案示出了用于执行ALE的方法的工艺流程图。
- [0025] 图4根据本公开的实现方案概念性地示出了具有用于执行ALE操作的多个室的装置。
- [0026] 图5根据图3的实施方式示出了一种方法,但是其中根据本公开的实现方案重复氟暴露和Sn(acac)<sub>2</sub>暴露直到已经达到n个循环。
- [0027] 图6根据本公开的实现方案示出了群集工具600。
- [0028] 图7根据本公开的实现方案示出了用于执行ALE的示例性室。
- [0029] 图8根据本公开的实现方案示出了用于控制上述系统的控制模块。

## 具体实施方式

[0030] 在以下描述中,阐述了许多具体细节以提供对所呈现的实施方式的透彻理解。可以在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实践所公开的实施方式。在其他情况下,没有详细描述公知的处理操作,以免不必要地使所公开的实施方式难以理解。虽然将结合具体实施方式描述所公开的实施方式,但是应理解的是,其并不意在限制所公开的实施方式。

[0031] 本文提供了通过涉及含氟等离子体和含锡蚀刻剂的配体交换机制进行金属氧化物(例如氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))的各向同性原子层蚀刻(ALE)的方法。本文所述的方法涉及使用含氟等离子体使待蚀刻材料的表面改性,并将经改性的表面暴露于乙酰丙酮锡(II)(Sn(acac)<sub>2</sub>)蒸气,以便以自限制的方式去除该材料。在没有等离子体的情况下,在具有Sn(acac)<sub>2</sub>蒸气的气相沉积室中维持配体交换反应。

[0032] 原子层蚀刻(ALE)是一种用于对蚀刻性能进行原子级控制的方法。ALE是一种循环工艺。ALE是一种使用顺序自限制反应去除薄层材料的技术。通常,可以使用任何合适的技术来执行ALE。原子层蚀刻技术的实例描述于2014年11月11日授权的美国专利No.8,883,028;以及于2014年8月19日授权的美国专利No.8,808,561,为了描述示例性原子层蚀刻和蚀刻技术的目的,这些专利通过引用并入本文。在多种实施方式中,ALE可以用等离子体执行,或者可以用热的方法执行。

[0033] ALE可以通过表面改性操作(即,通过在衬底表面上的反应化学物质进行的化学吸附),然后进行去除操作来完成。这样的操作可以重复特定数量的循环。在ALE期间,反应化学物质和去除化学物质被单独地输送到衬底。

[0034] 图1A-1F概念性地示出了根据本公开的实现方案的ALE工艺序列。

[0035] 图1A所示为衬底的处于未改性状态的表面100的一部分。衬底表面100的分子/原子的最外层102被暴露用于ALE工艺。如图1B所示,执行表面转化/改性操作以将衬底的表面层转化为官能化状态。例如,表面层通过暴露于表面转化反应物104而改性,表面转化反应物104可以吸附或化学吸附在表面上。在多种实现方案中,表面转化反应物可以包括分子或低能自由基,这些分子或低能自由基与表面层原子反应以实现表面转化步骤。所得的表面层示于图1C,其由分子的官能化最外层106组成,以使得能够进行后续的ALE步骤。由于反应是自限制的,因此仅(或基本上仅)衬底表面的最外层将经历转化。在一些实现方案中,该表面改性需要将表面物质转化为卤化物。在一些实现方案中,在自限制表面转化后,室被清扫以去除任何反应副产物或过量的表面转化反应物。

[0036] 在表面转化操作之后,然后如图1D所示,执行配体交换反应/操作。在所示的实现方案中,衬底的改性表面106暴露于含配体的反应物108,从而实现配体交换反应,其中含配体的反应物吸附在衬底表面上并将其配体转移到在较早的表面修饰/转换操作期间形成的经转化的表面物质106。配体与分子/原子的改性表面层键合,从而形成由图1E所示的经配体取代的表面物质110组成的反应产物,该反应产物可以被释放。

[0037] 如图1F所示,解吸驱动从衬底表面去除表面物质110的最外层(配体交换操作之后的反应产物)。在一些实现方案中,可通过施加热能来实现释放,所述热能可与暴露于含配体的反应物同时施加或在单独的步骤中施加。

[0038] “ALE循环”的构思与本文中各种实施方式的讨论相关。通常,ALE循环是用于执行蚀刻工艺一次(例如蚀刻单层)的最小操作集合。一个循环的结果是衬底表面上的至少一些膜层被蚀刻掉。通常,ALE循环包括形成反应层的改性操作,接着是去除操作以仅去除或蚀刻掉改性层。可以通过使用化学吸附机制、沉积机制、顶层转换机制或提取机制来进行改性。循环可以包括某些辅助操作,例如清扫反应物或副产物中的一种。通常,循环包含唯一操作序列的一个实例。举例而言,图2示出了用于ALE循环的方法,其包括以下操作:(i)输送反应物气体(操作201),(ii)任选从室清扫反应物气体(操作203),(iii)输送去除气体和任选的等离子体(操作205),和(iv)任选地清扫室(操作207)。ALE的进一步描述和实例在2015年4月24日提交的名称为“INTEGRATING ATOMIC SCALE PROCESSES: ALD (ATOMIC LAYER DEPOSITION) AND ALE (ATOMIC LAYER ETCH)”,的美国专利申请No.14/696,254中描述,为了描述原子层蚀刻工艺的目的,通过引用将其并入本发明。

[0039] 在图3中提供根据所公开的实施方式执行的方法的工艺流程图。在操作301-307期间,诸如氩气之类的惰性气体可以在背景中作为载气连续地流动。

[0040] 在操作301中,将包括待蚀刻材料的衬底暴露于含氟等离子体以使衬底的表面改性。

[0041] 可以通过引入含氟气体并点燃等离子体来产生含氟等离子体。例如,在一些实施方式中,含氟气体可以是四氟化碳( $CF_4$ )、三氟化氮( $NF_3$ )、六氟化硫( $SF_6$ )、氟( $F_2$ )或任何含氟气体。在多种实施方式中, $CF_4$ 可与 $O_2$ 一起引入以在等离子体中产生大量的氟离子以蚀刻衬底。在一些实施方式中,到达室的用于产生含氟等离子体的气体总流量的约35%是 $O_2$ 气体。在一些实施方式中,包括碳的其它含氟气体在与用以抑制碳化物的另一气体一起引入时可以使用。例如,其它含氟气体可以具有式 $C_xH_yF_z$ ,其中x可以是大于或等于1的任何整数,y可以是大于或等于0的任何整数,并且z可以是大于或等于1的任何整数。实例包括氟仿( $CHF_3$ )和二氟甲烷( $CH_2F_2$ )。在一些实施方式中,含氟气体可通过气化含氟液体而产生。

[0042] 在一些实施方式中,衬底未被图案化。在多种实施方式中,衬底可以被图案化。衬底可以包括晶体管结构,其可以包括诸如阻挡氧化物或蚀刻停止层之类的附加栅极层。例如,衬底可以包括在FinFET晶体管的鳍上方的氧化铝层。在一些实施方式中,衬底可以包括3D NAND结构,其中金属氧化物蚀刻停止层在该结构中形成的沟槽的底部,使得金属氧化物蚀刻停止层是待蚀刻的材料。在多种实施方式中,衬底上的特征可具有在约1.5:1和约5:1之间的深宽比。

[0043] 操作301中的等离子体可以原位生成或者可以是远程等离子体。在许多实施方式中,等离子体原位产生以产生感应耦合等离子体。

[0044] 在多种实施方式中,衬底包括待蚀刻的金属氧化物、金属氮化物、金属磷化物、金属硫化物、金属砷化物或金属层。实例包括氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氧化铪。注意,在许多实施方式中,可以不使用所公开的实施方式来蚀刻含硅材料(例如,氧化硅、氮化硅、碳化硅、硅等),这有助于实现蚀刻选择性,特别是当蚀刻在FinFET晶体管结构上的鳍上方的诸如牺牲栅极氧化物层之类的材料时。应理解,虽然所公开的实施方式可以用于蚀刻各种材料,但是图1A-图1F将参照蚀刻氧化铝来描述。

[0045] 在多种实施方式中,可以在不施加偏置的情况下执行操作301,以便能使衬底表面各向同性改性。注意,尽管所公开的实施方式可以用于执行各向同性蚀刻,但是也可以通过在操作301期间施加偏压而使用所公开的实施方式来执行各向异性蚀刻工艺。将针对各向同性地蚀刻氧化铝来描述本文参照图1A-图1F所描述的示例。

[0046] 不受特定理论的约束,在操作301期间,金属氧化物表面(例如氧化铝表面)可以被含氟等离子体各向同性地氟化以使氧化铝的表面改性,从而形成氟化铝(例如, $\text{AlF}_3$ )。氧化铝表面的一个或几个单层可以被改性以形成氟化铝。改性操作会受扩散深度的限制。衬底可以在介于约10mTorr和约100mTorr之间,例如约20mTorr的室压下暴露于含氟等离子体,持续时间少于约15秒,但多于0秒。

[0047] 注意,在一些实施方式中,在执行操作301之后,可以不清扫容纳衬底的室。在一些实施方式中,可以清扫衬底。

[0048] 在操作303中,将衬底暴露于乙酰丙酮锡(II) ( $\text{Sn}(\text{acac})_2$ )蒸气。在多种实施方式中,  $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 可以在将蒸气输送到衬底之前在外部气化器中气化。

[0049] 不受特定理论的约束,相信当经改性的 $\text{AlF}_3$ 表面暴露于 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 蒸气时,发生配体交换反应,使得 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 上的一个acac配体替代在 $\text{AlF}_3$ 分子上的一个氟原子,从而形成 $\text{AlF}_2(\text{acac})$ 。然后,额外的 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 和/或 $\text{Sn}(\text{acac})$ 可再次与 $\text{AlF}_2(\text{acac})$ 反应两次,以用(acac)取代第二和第三氟原子,从而得到挥发性的并因此可以从衬底蚀刻掉的 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 。由于理论推导配体交换反应在 $\text{AlF}_3$ 的顶单层(例如,暴露于 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 蒸气的第一单层)中具有更快的蚀刻速率,所以反应是自限制的,并且一些锡、氟化锡、锡氧化物和 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 会开始在待蚀刻材料的表面上积聚,从而阻挡对任何经改性的 $\text{AlF}_3$ 的底层的进一步蚀刻。

[0050] 在多种实施方式中,操作301和303可以在相同的室中执行。在操作303中,关闭等离子体,并且可以在打开蒸气流之前关闭含氟气流。在操作303之前不清扫室的情况下,没有等离子体的含氟气体的存在不会影响蚀刻机制。相反,可以选择单独的含氟气体,使得其不会作为气体与待蚀刻材料反应,并且也不会与在操作303中使用的蒸气反应。

[0051] 在一些实施方式中,操作301和303可以在相同装置的分离的室中执行。图4根据本公开的实施方式概念性地示出了具有用于执行ALE操作的多个室的装置。在多种实施方式中,衬底可以在用于在操作301中暴露于含氟等离子体的第一室401与用于暴露于 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 蒸气的第二室403之间往返或移动。在一些实施方式中,第二室403是气相沉积室。在一些实施方式中,第二室403是不包括等离子体源的改性室。注意,可以在不破坏真空的情况下执行衬底在室之间的移动或往返运动。

[0052] 在替代实施方式中,衬底可暴露于对金属氟化物具有选择性但不与金属氧化物反应的另一气相的化学品。化学品可以包括一种或多种配体,当其与金属氟化物反应时,产生包括与配体键合的金属的挥发性化合物。

[0053] 操作303可以执行约1秒的持续时间,其中保持晶片的晶片保持器或基座的温度设置为约200°C的温度。在多种实施方式中,暴露于Sn (acac)<sub>2</sub>蒸气结束时的室压强可以为约20mTorr。

[0054] 在操作305中,衬底可以暴露于等离子体处理。不受特定理论的约束,相信执行操作305以使在衬底表面上的可能在执行操作303中累积的锡、氟化锡或氧化锡积聚物挥发。将衬底暴露于氢气会形成在所选择的衬底温度下是易挥发的水合锡,然后可以将其从处理室抽走。衬底可以暴露于等离子体处理持续多于0秒且少于5秒的持续时间。等离子体暴露的持续时间可以取决于表面上的锡的量。例如,在一些实施方式中,锡的量可以通过评估发射光谱中的锡线来确定。在一些实施方式中,当发射光谱中的锡线消失时,可以关闭等离子体。在一些实施方式中,将衬底暴露于等离子体约5秒。在一些实施方式中,衬底暴露于等离子体持续长于约5秒的持续时间。在多种实施方式中,等离子体处理可包括引入氢气和点燃等离子体。操作305可以在与操作301和303的室相同的室中执行。注意,尽管可以通过将衬底暴露于氢等离子体来执行操作305,但是在一些实施方式中,可以使用不同的化学物质来去除待蚀刻材料的表面上的锡或氧化锡积聚物。例如,在一些实施方式中,可以使用氨(NH<sub>3</sub>)等离子体。

[0055] 在一些实施方式中,操作305可以在单独的室中执行。例如,在一些实施方式中,衬底可以移动到或往返于其中执行操作301的第一站/室401,或者可以移动到或往返于第三站/室405以执行操作305。注意,衬底在室之间的移动或往返可以在不破坏真空的情况下执行。

[0056] 在操作307中,确定被蚀刻的量是否足以实现所期望的待蚀刻的量。如果还没有达到所期望的剩余厚度,则可以可选地重复操作301-305。注意,在一些实施方式中,操作305可以仅在执行操作301和303的每n个循环中执行,其中n是大于或等于1的整数。如果n是1,则在每个循环中都执行操作305。在多种实施方式中,在每个循环中都执行操作305。在另一示例中,如果n为2,则可以在执行操作301和303的每2个循环中执行操作305,使得可以执行以下操作以蚀刻衬底:(1)暴露于含氟等离子体,(2)暴露于Sn (acac)<sub>2</sub>蒸气,(3)暴露于含氟等离子体,(4)暴露于Sn (acac)<sub>2</sub>蒸气,(5)暴露于氢等离子体,以及(6)重复(1)-(5)。

[0057] 图5根据图3的实施方式示出了一种方法,但是其中重复氟暴露(操作501)和Sn (acac)<sub>2</sub>暴露(操作503),直到已经达到n个循环(操作505)。然后,执行氢等离子体暴露(操作507)。重复整个顺序,直到达到所期望的蚀刻量(操作509)。

[0058] 所公开的实施方式导致高度受控的具有高度均匀性的蚀刻方法。所公开的实施方式可以用于执行各种材料的各向同性蚀刻,并且还可以被修改以通过施加在大约20V<sub>b</sub>和大约80V<sub>b</sub>之间(例如大约50V<sub>b</sub>)的偏置电压下的偏置来执行各向异性蚀刻。

[0059] 本文所述的多种实施方式可以在等离子体蚀刻室中执行,例如在可从Lam Research Corporation (Fremont, CA) 获得的Kiyo中执行。在多种实施方式中,衬底可在蚀刻室和蒸气室之间往返而不破坏真空。

[0060] 所公开的实施方式可以在任何合适的室或装置中执行,诸如在Kiyo®或者Flex中执行,这两者都可从Lam Research Corporation (Fremont, CA) 获得。在一些实施方式中,所公开的实施方式可以在群集工具中执行,群集工具可以包含一个或多个站。图6根据本公开的实现方案示出了群集工具600。在多种实施方式中,一个站601可以包括用于蚀刻的模块,

而另一个站603包括用于暴露于蒸气(例如,蒸气室)的模块。在一些实施方式中,第三站605包括用于暴露于等离子体的模块。

[0061] 在一些实施方式中,可以使用感应耦合等离子体(ICP)反应器。这种ICP反应器也已经在2013年12月10日提交的名称为“IMAGE REVERSAL WITH AHM GAP FILL FOR MULTIPLE PATTERNING,”的美国专利申请公开No.2014/0170853中描述,其通过引用并入本文,用于描述用于实现本发明所述技术的合适的ICP反应器。虽然本文描述了ICP反应器,但在一些实施方式中,应当理解,也可以使用电容耦合等离子体反应器。参考图7,示例性的蚀刻室或装置可以包括室701,室701具有:用于将含氟气体(705)、氢气(707)、或Sn(acac)<sub>2</sub>蒸气(709)或其它化学物质分配到室701的喷头或喷嘴703;室壁711;用于保持待处理的衬底或晶片715的卡盘713,其可包括用于夹持和松开晶片的静电电极并且可使用RF电源717供电;被配置为向线圈721供电以产生等离子体的RF电源719;以及用于如本文所述的用于输入气体的气流入口。在多种实施方式中,室壁711可以是耐氟的。例如,室壁711可以涂覆有含硅材料(例如硅或氧化硅)或含碳材料(例如金刚石)或其组合,使得含氟气体和/或等离子体可以不蚀刻室壁711。用于化学吸附(例如用于产生含氟等离子体的含氟气体)和/或蒸气暴露(例如Sn(acac)<sub>2</sub>)的改性化学气体可以流入室701。在一些实施方式中,氢气707可以流到室中以产生用于去除锡或氧化锡残留物的氢等离子体。在一些实施方式中,室壁被加热以利用氢等离子体支持壁清洁效率。在一些实施方式中,装置可以包括多于一个的室,每个室可以用于蚀刻、沉积或处理衬底。室或装置可以包括系统控制器723,其用于控制室或装置的一些或所有操作,例如调节室压、惰性气体流量、等离子体功率、等离子体频率、反应物气体流量(例如,含氟气体、Sn(acac)<sub>2</sub>蒸气等);偏置功率、温度、真空设置;和其他工艺条件。

[0062] 图8根据本公开的实现方案示出了用于控制上述系统的控制模块800。例如,控制模块800可以包括处理器、存储器和一个或多个接口。控制模块800可以用于部分基于感测到的值控制系统的装置。仅举例而言,控制器800可以基于感测到的值和其他控制参数来控制阀802、滤波器加热器804、泵806和其它装置808中的一个或多个。仅举例而言,控制模块800从压力计810、流量计812、温度传感器814和/或其他传感器816接收感测到的值。控制模块800还可以用于在反应物输送和等离子体处理期间控制工艺条件。控制模块800通常将包括一个或多个存储器设备和一个或多个处理器。

[0063] 控制模块800可以控制反应物输送系统和等离子体处理装置的活动。控制模块800执行计算机程序,该计算机程序包括用于控制工艺时序、输送系统温度、跨越滤波器的压力差、阀位置、气体混合物、室压、室温度、晶片温度、RF功率电平、晶片ESC或基座位置、以及特定工艺的其他参数。控制模块800还可以监测压强差并且自动地将蒸气反应物输送从一个或多个路径切换到一个或多个其它路径。在一些实施方式中可以采用存储在与控制模块800相关联的存储器设备上的其他计算机程序。

[0064] 通常,将存在与控制模块800相关联的用户界面。用户界面可以包括显示器818(例如,显示屏和/或装置和/或工艺条件的图形软件显示)、以及用户输入设备820(例如,定点设备、键盘、触摸屏、麦克风等)。

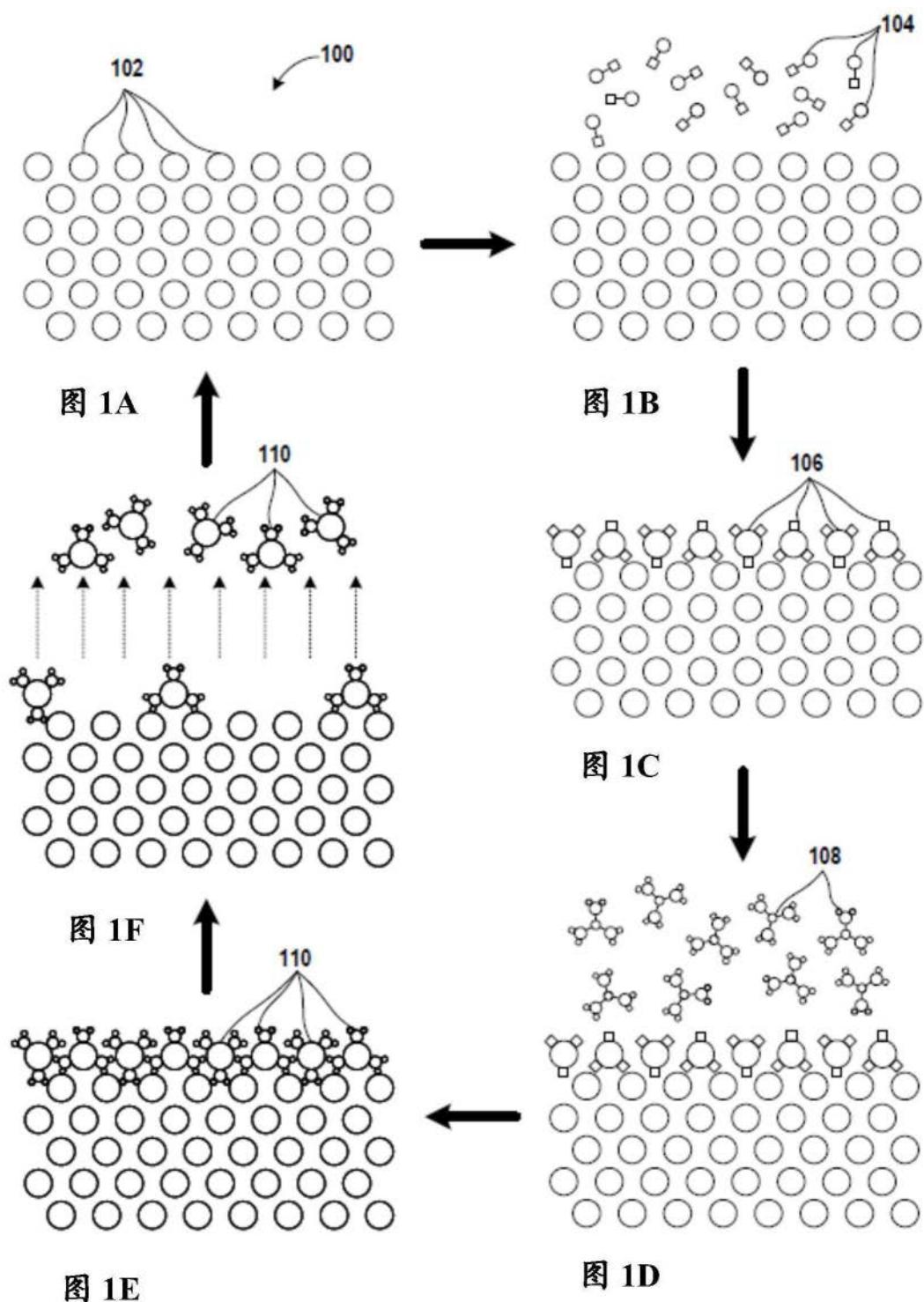
[0065] 用于控制反应物的输送、等离子体处理和工艺序列中的其他过程的计算机程序可以以任何常规的计算机可读编程语言(例如,汇编语言、C、C++、Pascal、Fortran或其他)编

写。编译的目标代码或脚本由处理器执行以执行程序中标识的任务。

[0066] 控制模块参数涉及工艺条件,诸如,例如滤波器压力差、工艺气体组成和流速、温度、压力、等离子体条件(例如,RF功率电平和低频RF频率)、冷却气体压强、和室壁温度。

[0067] 系统软件可以以许多不同的方式来设计或配置。例如,可以写入各种室部件子程序或控制对象以控制执行本发明沉积工艺所需的室部件的操作。用于该目的的程序或程序段的示例包括衬底定位代码、工艺气体控制代码、压强控制代码、加热器控制代码和等离子体控制代码。

[0068] 虽然为了清楚理解的目的已经相当详细地描述了前述实施方式,但是显而易见的是,可以在所公开的实施方式的范围内实施某些改变和修改。应当注意,存在实现本实施方式的过程、系统和装置的许多替代方式。因此,本发明的实施方式被认为是说明性的而不是限制性的,并且实施方式不限于本文给出的细节。



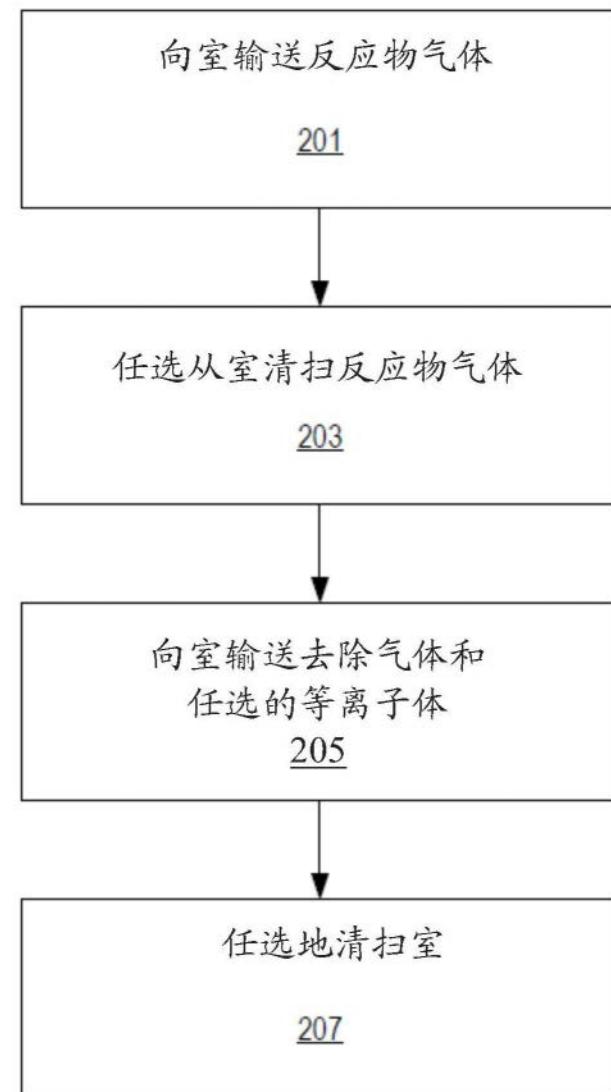


图2

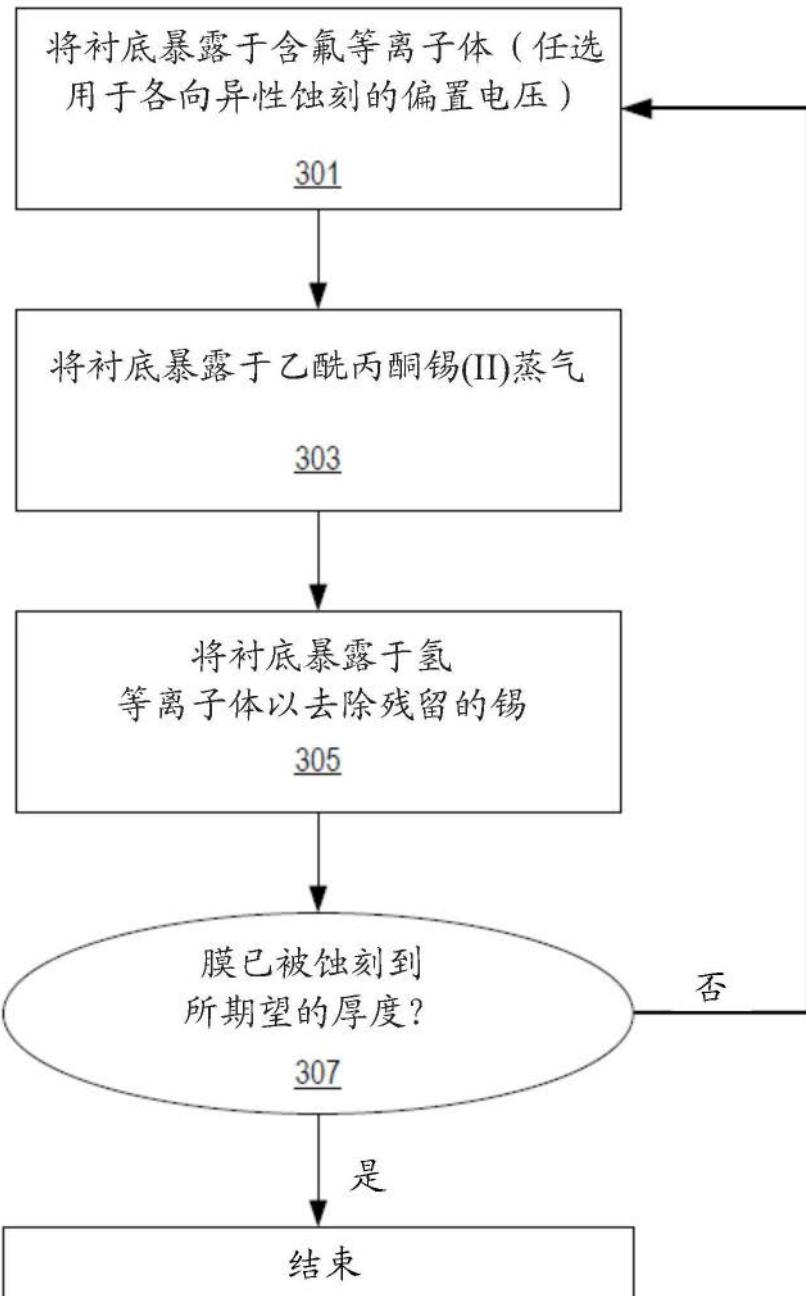


图3

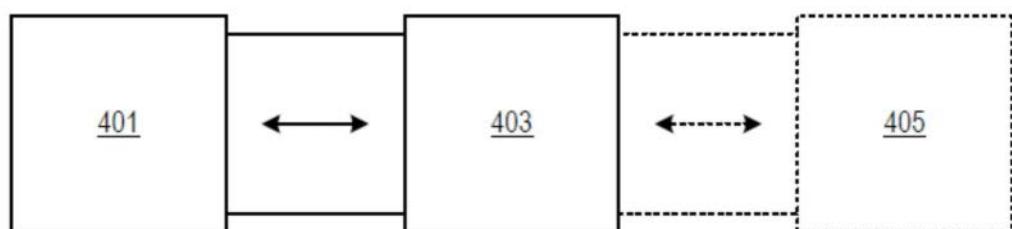


图4

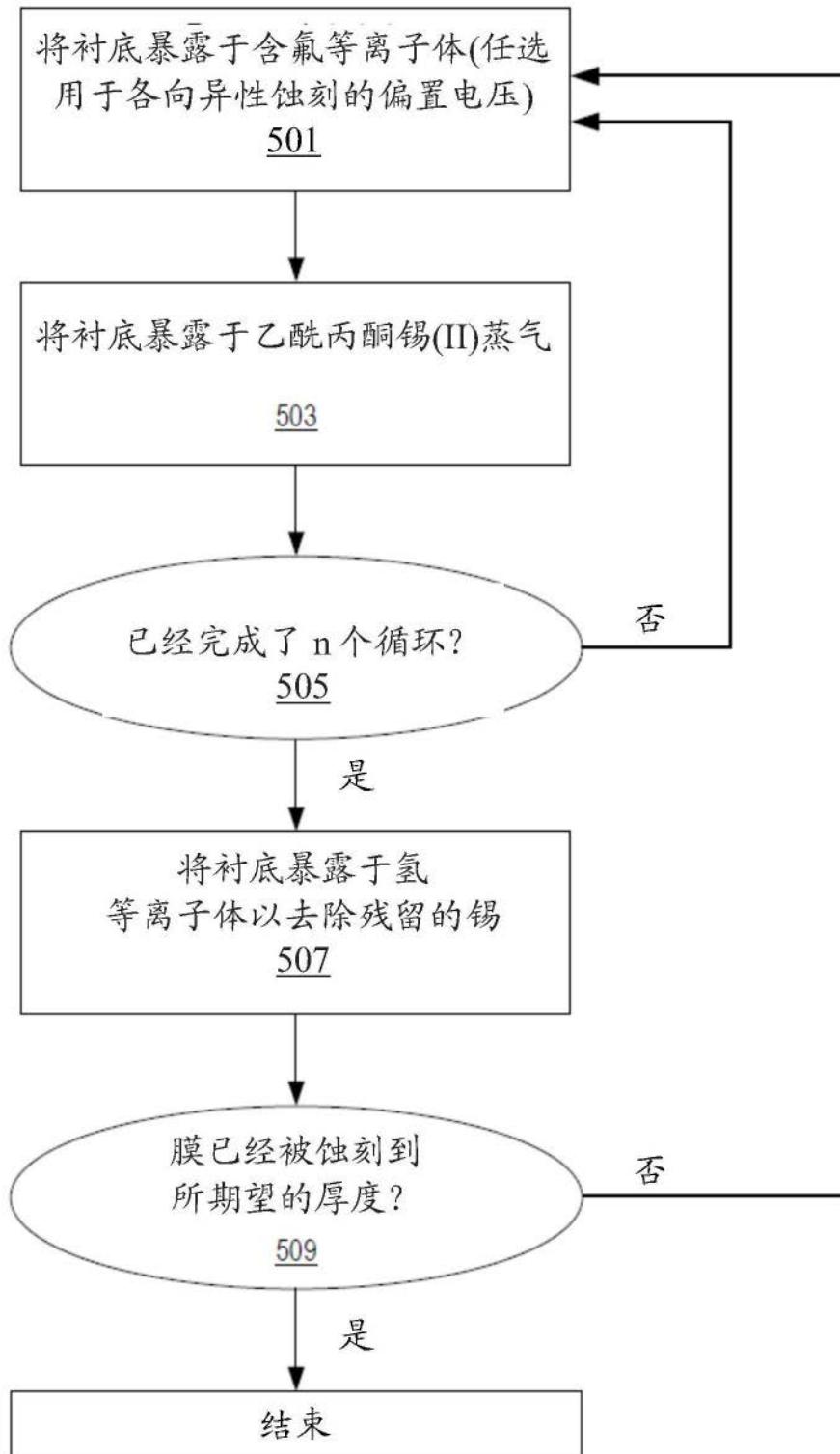


图5

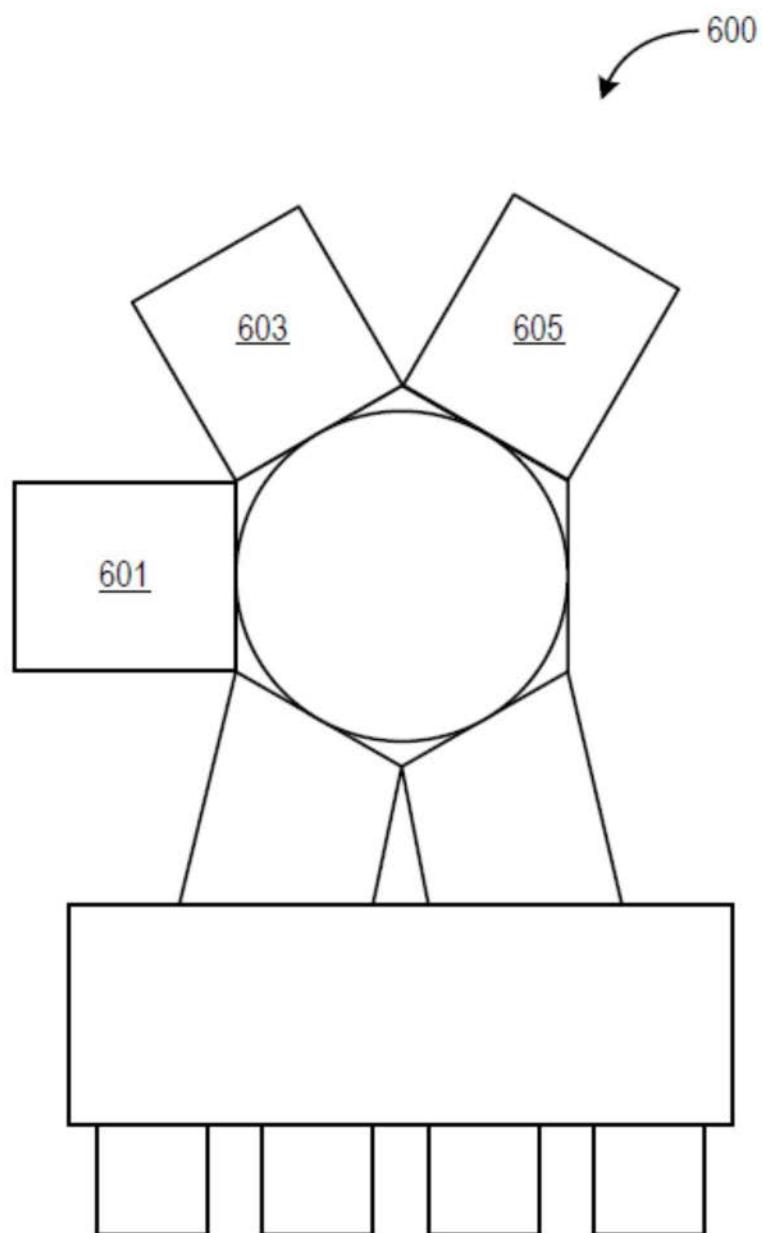


图6

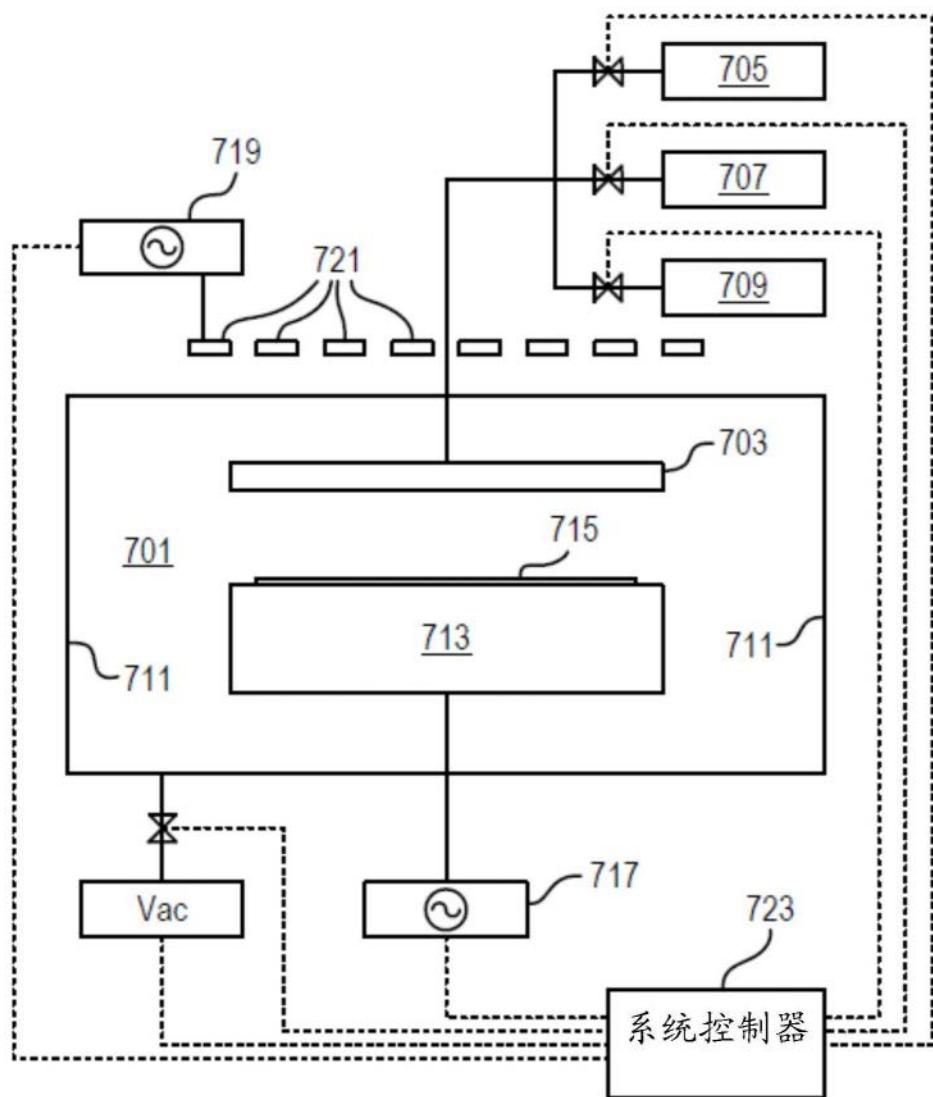


图7

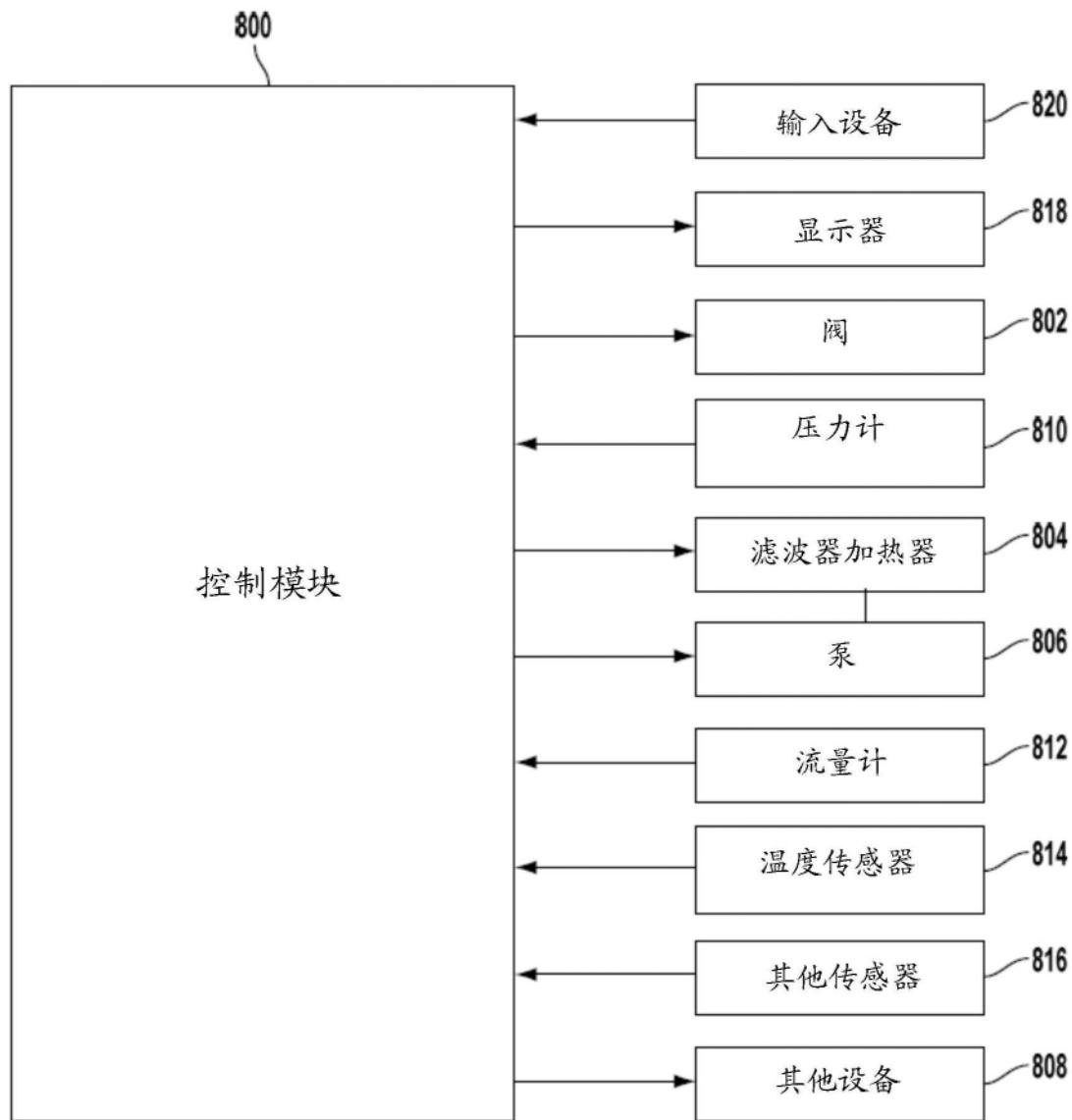


图8