



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202338158 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：112103477

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl.：

*C23F4/00 (2006.01)**H01L21/67 (2006.01)**H01L21/3213(2006.01)*

(30)優先權：2022/02/03

美國

63/267,499

(71)申請人：德商馬克專利公司(德國)MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

美國北卡羅萊那州立大學(美國)NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：坎婕莉亞 拉文朵拉 KANJOLIA, RAVINDRA (US)；伍德洛夫 傑可布

WOODRUFF, JACOB (US)；孟印波爾 曼紹爾 MOINPOUR, MANSOUR (US)；

得茲拉 察爾斯 DEZELAH, CHARLES (US)；薩拉 霍爾格 SAARE, HOLGER

(EE)；謝 穩儀 XIE, WENYI (US)；帕森斯 葛格里 PARSONS, GREGORY (US)

(74)代理人：陳長文；張哲倫

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：131 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

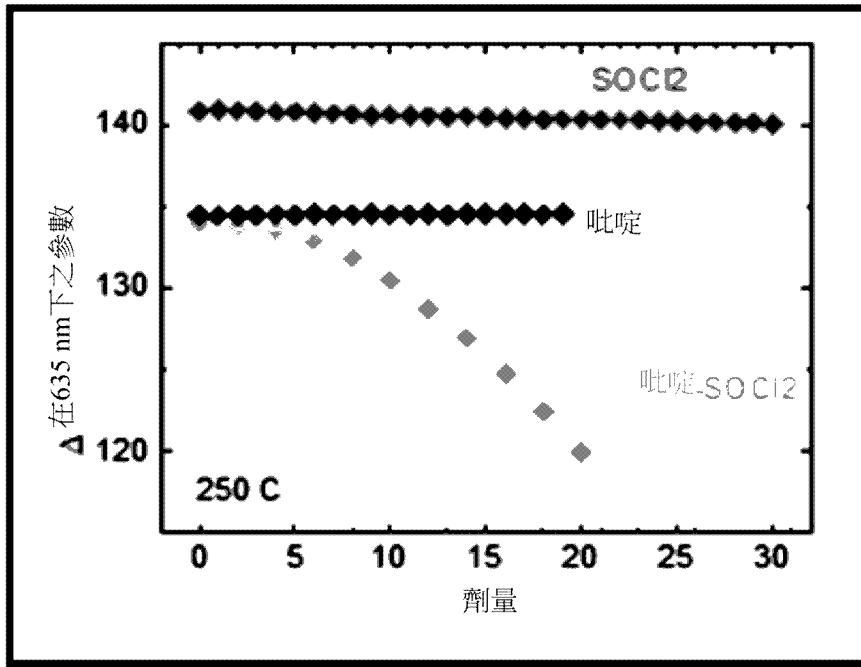
使用新穎共反應物作為鹵化劑之金屬原子層蝕刻

(57)摘要

本發明係關於使用亞硫醯氯(SOCl_2)或亞硫醯氯與吡啶之組合對金屬及其合金(例如鈷及鈷合金)進行之熱原子層蝕刻(ALE)處理。

The disclosed and claimed subject matter relates to thermal atomic layer etch (ALE) processing of metals and alloys thereof (e.g., cobalt and cobalt alloys) using thionyl chloride (SOCl_2) or a combination of thionyl chloride and pyridine.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

使用新穎共反應物作為鹵化劑之金屬原子層蝕刻

【英文發明名稱】

ATOMIC LAYER ETCHING OF METALS USING NOVEL CO-REACTANTS AS HALOGENATING AGENTS

【中文】

本發明係關於使用亞硫醯氯(SOCl₂)或亞硫醯氯與吡啶之組合對金屬及其合金(例如鈷及鈷合金)進行之熱原子層蝕刻(ALE)處理。

【英文】

The disclosed and claimed subject matter relates to thermal atomic layer etch (ALE) processing of metals and alloys thereof (*e.g.*, cobalt and cobalt alloys) using thionyl chloride (SOCl₂) or a combination of thionyl chloride and pyridine.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

使用新穎共反應物作為鹵化劑之金屬原子層蝕刻

【英文發明名稱】

ATOMIC LAYER ETCHING OF METALS USING NOVEL CO-REACTANTS AS HALOGENATING AGENTS

【技術領域】

【0001】 所揭示及主張之主題係關於使用亞硫醯氯(SOCl_2)或亞硫醯氯與吡啶之組合對金屬及其合金(例如鈷及鈷合金)進行之熱ALE處理。

【先前技術】

【0002】 在半導體行業中，特徵之小型化係器件效能不斷提高背後的主要因素。此趨勢預期會繼續持續至少數代電腦晶片。要使此趨勢繼續下去，需要成功解決若干技術挑戰。

【0003】 原子層沈積(ALD)為半導體行業中應用日益增加的一項技術，且其當前為使得能夠最佳控制所沈積材料之量的沈積方法。在ALD中，原子層沈積於暴露於氣相中之前驅體的所有表面上，此層至多與一原子層之厚度一樣厚。藉由使表面依序暴露於兩種不同前驅體，將沈積具有所需厚度之材料層。此類方法之典型實例為由三甲基鋁(TMA, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)及水(H_2O)沈積氧化鋁(Al_2O_3)，其中自兩種反應物種除去甲烷(CH_4)。已在文獻中多次展現，能藉由ALD塗佈薄且窄的通孔及其他高縱橫比特徵。

【0004】 ALD為材料之逐層添加，而原子層蝕刻(ALE或ALEt)可視為材料之逐層減除。在ALE中，原子層自暴露於氣相中之前驅體的*所有*表面移除，此層理想地亦至多與一原子層之厚度一樣厚。ALE藉由使表面依

序暴露於至少兩種不同前驅體進行，第1前驅體活化表面原子層且第2前驅體促進此活化的原子層的昇華；有時使用第3前驅體或其他額外方法步驟來使表面再生至第1前驅體將具有活性的狀態。

【0005】為了產生具有低於10 nm特徵之電晶體及記憶體器件，謹慎移除材料至關重要。就此而言，ALE允許藉由使用依序及自限性半反應步驟來精確移除材料。ALE期間之關鍵半反應包括「活化」步驟，其通常使用鹵化劑改質正經蝕刻之表面，接著是「移除」步驟，其使經改質表面層揮發。基於電漿之ALE使用電漿活化來促進包括Si、Si₃N₄、SiO₂及Al₂O₃之不同材料的異向性蝕刻。參見例如Carver等人, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 4, N5005 (2015); Kanarik等人, *J. Phys. Chem. Lett.*, 9, 4814 (2018); 及Kanakrik等人, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 33, 020802 (2015)。例如，Si ALE經由Cl₂電漿暴露進行以形成SiCl_x之表面鈍化層，該層隨後在Ar⁺離子轟擊後被移除。參見Kanakrik等人, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 33, 020802 (2015)。然而，即使在離子轟擊期間謹慎控制偏壓功率，高能物種之重複暴露可導致表面組成改變且損壞器件結構。參見Gu等人, *IEEE Electron Device Lett.*, 15, 48 (1994)。在基於熱量之ALE中，熱活化反應實現包括Al₂O₃、HfO₂、ZrO₂、TiO₂、TiN、SiO₂及Si₃N₄之各種材料的等向性蝕刻。參見例如Abdulagatov等人, *JVSTA*, 38, 1 (2020); Lee等人, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 4, N5013 (2015); Lemaire等人, *Chem. Mater.*, 29, 6653 (2017); Abdulagatov等人, *Chem. Mater.* 30, acs. chemmater.8b02745 (2018); Lee等人, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 36, 061504 (2018); 及Lee等人, *Chem. Mater.*, 29, 8202 (2017)。化合物材料，諸如金屬氧化物之熱ALE方法通

常涉及用HF進行表面氟化，隨後經由與 $\text{Sn}(\text{acac})_2$ 、TMA、DMAC或 BCl_3 之配位體交換反應移除表面氟化層。參見例如Lemaire等人, *Chem. Mater.*, 29, 6653 (2017); Lee等人, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 36, 061504 (2018); Lee等人, *Chem. Mater.*, 27, 3648 (2015); George等人, *ACS Nano*, 10, 4889 (2016); 及Lee等人, *Chem. Mater.*, 28, 7657 (2016)。

【0006】 儘管在ALE處理中普遍使用 Cl_2 及HF，但其氣態及/或高腐蝕性及有毒性質使其難以安全地處理。另外，由於HF為高度極性分子，因此其往往會在處理期間黏附於反應器腔室之內壁，因此需要延長吹掃時間以確保清除。參見例如Xie等人, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 022605 (2020)。因此，不依賴於HF之ALE方法對於實施高度有利。

【0007】 鈷(Co)及其合金被視為用於磁性隨機存取記憶體(MRAM)器件以及半導體邏輯及記憶體器件之中段製程(MOL)及後段製程(BEOL)處理中之有前景的材料；然而，據吾等所知，目前論述Co之熱ALE的研究有限。Konh等人及Wang等人報導了一種熱ALE機制，其涉及使用 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 使Co氯化以形成 $\text{CoCl}_x(\text{s})$ ，隨後用六氟乙醯丙酮(Hhfac)揮發，從而形成作為揮發性產物的 $\text{Co}(\text{Hfac})_x\text{Cl}_y$ 。參見Konh等人, *J. Vac. Sci. Technol. A* 021004 (2019); Wang等人, *JVSTA* 38 (2020) 022611。Lin等人證實金在由3:1 v/v SOCl_2 比吡啶組成之液體混合物中溶解，此對於溶解銀、金、鈀銅、鎳及鐵亦有效。特定言之，Lin等人揭露，金之溶解係歸因於吡啶活化 SOCl_2 ，因此促進金至氯化金之轉化，而單獨的 SOCl_2 或吡啶不會引起任何溶解。參見Lin等人, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 第49期, 7929-7932. <https://doi.org/10.1002/anie.201001244> (2010)。

【0008】 在所揭示及主張之主題中，亞硫醯氯或亞硫醯氯(SOCl_2)

與吡啶之組合係用作用於金屬熱ALE之表面氯化劑。舉例而言，在一些實施例中，使用亞硫醯氯(SOCl_2)及吡啶作為氯化劑及六氟乙醯丙酮(Hhfac)作為揮發劑來成功地蝕刻鈷。相比之下，諸如 BCl_3 、 TiCl_4 、 AlCl_3 或 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (DMAC)之其他已知表面氯化劑並未證明有相當的成功。

【發明內容】

【0009】 在一個實施例中，所揭示及主張之主題係關於一種用於金屬及其合金(統稱為「金屬」)之熱ALE處理的方法。該方法通常包括(i)藉由使金屬之表面暴露於氯化劑而在該表面上形成含氯化金屬層，(ii)進行第一次吹掃以移除任何過量氯化劑及/或反應產物，(iii)藉由使該含氯化金屬層暴露於至少一種揮發劑來在該金屬之該表面上形成揮發性蝕刻產物；及(iv)進行第二次吹掃以移除該揮發性蝕刻產物。在此實施例之另一態樣中，該方法包括形成用於步驟(i)中之氯化劑的步驟(iA)。在另一態樣中，該方法基本上由步驟(i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。在另一態樣中，該方法由步驟(i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。在另一態樣中，該方法基本上由步驟(iA) (i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。在另一態樣中，該方法由步驟(iA) (i)、(ii)、(iii)及(iv)組成。

【0010】 在一個實施例中，所揭示及主張之主題係關於金屬及其合金(統稱為「金屬」)之熱ALE處理。適合之金屬包括但不限於鈷、鎳、銅、鋁、鈮、鎢及包含該等金屬之合金。

【0011】 在此實施例之另一態樣中，步驟(i)含氯化金屬層具有式 $\text{CoCl}_x(\text{s})$ ，其中 x =約1至約2之值。

【0012】 在此實施例之另一態樣中，步驟(iii)至少一種揮發劑包括甲酸、乙醯基丙酮(Hacac)及/或六氟乙醯丙酮(Hhfac)中之一或多者。

【0013】 在此實施例之另一態樣中，步驟(iii)至少一種揮發劑包括六氟乙醯丙酮(Hhfac)。

【0014】 在此實施例之另一態樣中，步驟(iii)揮發性蝕刻產物具有式 $\text{CoCl}_x\text{Hfac}_y(\text{g})$ ，其中 $x=0$ 或 1 ，且 $y=1$ 或 2 。

【0015】 在此實施例之另一態樣中，形成步驟(iii)揮發性蝕刻產物產生另一副產物。在一個態樣中，其他副產物包括 $\text{HCl}(\text{g})$ 。在一個態樣中，其他副產物包括 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。在一個態樣中，其他副產物包括 $\text{S}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 。在一個態樣中，其他副產物包括 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。

【0016】 在此實施例之另一態樣中，步驟(i)在約 140°C 與約 325°C 之間的溫度下進行。

【0017】 在此實施例之另一態樣中，步驟(i)在約 140°C 與約 325°C 之間的溫度下進行。

【0018】 在此實施例之另一態樣中，步驟(i)及步驟(iii)各自在約相同溫度下進行。在此實施例之另一態樣中，步驟(i)及步驟(iii)各自在相同溫度下進行。在此實施例之另一態樣中，步驟(i)及步驟(iii)各自在不同溫度下進行。

【0019】 此概述部分未指定所揭示及主張之主題的每個實施例及/或遞增地新穎態樣。相反，此概述僅提供不同實施例之初步論述及相對於習知技術及已知技術之對應新穎點。對於所揭示及主張之主題及實施例的額外細節及/或可能的觀點，將讀者導引至本揭示內容之實施方式部分及對應的圖式，依下文進一步論述。

【0020】 為清楚起見，已呈現本文中所描述之不同步驟的論述次序。一般而言，可以任何適合之次序進行本文所揭示之步驟。另外，儘管

可在本發明之不同位置論述本文所揭示之不同特徵、技術、組態等中之各者，但意欲可彼此獨立地或適當時彼此組合來執行概念中之各者。因此，可以許多不同方式實施且查看所揭示及主張之主題。

【圖式簡單說明】

【0021】 隨附圖式包括在內以提供對所揭示之主題之進一步理解且併入及構成本說明書之一部分，其說明所揭示之主題之實施例且與一起用以解釋所揭示之主題的原理。在附圖中：

【0022】 圖1繪示在250°C下暴露於30個亞劑量SOCl₂、20個亞劑量吡啶及20個亞劑量SOCl₂-Py之Co樣品根據原位光譜橢圓偏振法(ellipsometry)在635 nm下量測之 δ 參數(Δ)之變化；

【0023】 圖2繪示在250°C下暴露於30個亞劑量之BCl₃、TiCl₄、AlCl₃及Al(CH₃)₂Cl之Co樣品根據原位光譜橢圓偏振法在635 nm下量測之 δ 參數(Δ)之變化；及

【0024】 圖3繪示在250°C下原始Co及2、4、6及8次蝕刻循環之後的Co的(a) Co 2p及(b) Ta 4f區域之XPS掃描，其中各蝕刻循環遵循6(0.4s)/6(0.2s Hhfac)之暴露次序。Ta 4f信號來自氮化鈮(TaN)薄層，Co沈積於該薄層上。

【實施方式】

【0025】 定義

【0026】 除非另外說明，否則對於本申請案，用於本說明書及申請專利範圍中之以下術語應具有以下含義。

【0027】 出於所揭示及主張之主題之目的，循環表族之編號方案係根據IUPAC元素循環表。

【0028】 依本文中之片語(諸如「A及/或B」)中所使用的術語「及/或」意欲包括「A及B」、「A或B」、「A」及「B」。

【0029】 術語「取代基」、「基團(radical)」、「基團(group)」及「部分」可互換使用。

【0030】 依本文中所使用，術語「含金屬錯合物」(或更簡單地，「錯合物」)及「前驅物」可互換使用且係指可用以藉由氣相沈積製程(諸如(例如) ALD或CVD)製備含金屬膜之含金屬分子或化合物。含金屬錯合物可沈積於基板或其表面上、吸附至基板或其表面、分解在基板或其表面上、遞送至基板或其表面及/或通過基板或其表面上方，以便形成含金屬膜。

【0031】 依本文中所使用，術語「含金屬膜」不僅包括依下文更充分定義之元素金屬膜，且亦包括包含金屬以及一或多種元素之膜，例如金屬氧化物膜、金屬氮化物膜、金屬矽化物膜、金屬碳化物膜及類似者。依本文中所使用，術語「元素金屬膜」及「純金屬膜」可互換使用，且係指由純金屬組成或基本上由純金屬組成之膜。舉例而言，元素金屬膜可包括100%純金屬或元素金屬膜可包括至少約70%、至少約80%、至少約90%、至少約95%、至少約96%、至少約97%、至少約98%、至少約99%、至少約99.9%或至少約99.99%純金屬以及一或多種雜質。除非上下文另外規定，否則術語「金屬膜」應解譯為意謂元素金屬膜。

【0032】 依本文中所使用，術語「氣相沈積方法」用以係指任何類型之氣相沈積技術，包括但不限於CVD及ALD。在各種實施例中，CVD可採取習知(亦即，連續流動型) CVD、液體注入型CVD或光輔助型CVD之形式。CVD亦可採取脈衝技術(亦即脈衝CVD)之形式。ALD用以藉由

將至少一種本文中所揭示之金屬錯合物蒸發及/或通過基板表面上方來形成含金屬膜。習知ALD方法參見例如George S. M.,等人 *J. Phys. Chem.*, 1996, *100*, 13121-13131。在其他實施例中，ALD可採用習知(亦即脈衝注入型) ALD、液體注入型ALD、光輔助型ALD、電漿輔助型ALD或電漿增強型ALD之形式。術語「氣相沈積製程」進一步包括*Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications*; Jones, A. C.; Hitchman, M. L.編, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; 第1章，第1-36頁中所描述之各種氣相沈積技術。

【0033】 在本說明書通篇中，術語原子層蝕刻或ALE係指包括但不限於以下製程之方法：(i)將包括 SOCl_2 或 SOCl_2 +吡啶混合物及Hhfac之各反應物依序引入至反應器，諸如單一晶圓ALE反應器、半分批ALD反應器或分批熔爐ALE反應器中；(ii)藉由將基板移動或旋轉至反應器之不同部分而使基板暴露於各反應物，包括 SOCl_2 或 SOCl_2 +吡啶混合物及Hhfac，在該反應器中各部分由惰性氣體幕隔開，亦即該反應器為空間ALD/ALE反應器或捲輪式ALD/ALE反應器。

【0034】 依本文中所使用，術語「特徵(feature)」係指基板中可藉由一或多個側壁、底表面及上角限定之開口。在各種態樣中，特徵可為通孔、溝槽、接點、雙鑲嵌等。

【0035】 當與可量測數值變數結合使用時，術語「約」或「大致」係指所指示之變數值及在所指示值之實驗誤差內(例如，在平均值之95%置信界限內)或在所指示值之百分比(例如， $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$)內的所有變數值，以較大者為準。

【0036】 所揭示及主張之前驅物較佳地實質上不含水。依本文中所

使用，術語「實質上不含」在其與水有關時意謂小於由質子NMR或卡爾費歇爾滴定法(Karl Fischer titration)量測之5000 ppm (按重量計)，較佳小於由質子NMR或卡爾費歇爾滴定法量測之3000 ppm，且更佳小於由質子NMR或卡爾費歇爾滴定法量測之1000 ppm，且最佳為由質子NMR或卡爾費歇爾滴定法量測之100 ppm。

【0037】 所揭示及主張之前驅物較佳地亦實質上不含金屬離子或金屬，諸如Li⁺ (Li)、Na⁺ (Na)、K⁺ (K)、Mg²⁺ (Mg)、Ca²⁺ (Ca)、Al³⁺ (Al)、Fe²⁺ (Fe)、Fe³⁺ (Fe)、Ni²⁺ (Ni)、Cr³⁺ (Cr)、鈦(Ti)、釩(V)、錳(Mn)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)或鋅(Zn)。此等金屬離子或金屬可能由用於合成前驅物之起始材料/反應器提供。依本文中所使用，經ICP-MS所量測，術語「實質上不含」在與Li、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe、Ni、Cr、Ti、V、Mn、Co、Ni、Cu或Zn有關時意謂小於5 ppm (按重量計)，較佳小於3 ppm，且更佳小於1 ppm，且最佳0.1 ppm。

【0038】 除非另外指示，否則「烷基」係指可為直鏈、分支鏈(例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、三級丁基及類似者)或環狀(例如，環己基、環丙基、環戊基及類似者)之C₁至C₂₀烴基。此等烷基部分可依下文所描述地經取代或未經取代。術語「烷基」係指此類具有C₁至C₂₀碳的部分。應理解，出於結構性原因，直鏈烷基以C₁開始，而分支鏈烷基及線性烷基以C₃開始。此外，還應進一步理解，除非另外指示，否則衍生自下文所描述之烷基(諸如烷氧基及全氟烷基)的部分具有相同碳數範圍。若將烷基長度指定為不同於上文所述，則上文所述之烷基定義相對於其涵蓋依上文所述之所有類型的烷基部分仍成立，且關於給定類型之烷基之最小碳數的結構考量仍適用。

【0039】 鹵基或鹵化物係指藉由一個鍵連接至有機部分的鹵素、F、Cl、Br、I。在一些實施例中，鹵素為F。在其他實施例中，鹵素為Cl。

【0040】 鹵化烷基係指經完全或部分鹵化之C₁至C₂₀烷基。

【0041】 全氟烷基係指依上文所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中氫已經氟完全置換(例如，三氟甲基，全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟異丙基、全氟環己基及類似者)。

【0042】 所揭示及主張之前驅物較佳地實質上不含有機雜質，該等有機雜質來自合成期間採用之起始材料或合成期間產生之副產物。實例包括(但不限於)烷烴、烯烴、炔烴、二烯、醚、酯、乙酸酯、胺、酮、醯胺、芳族化合物。依本文中所使用，術語「不含」有機雜質意謂經GC所量測之1000 ppm或更小，較佳為經GC所量測之500 ppm或更小(按重量計)，最佳為經GC或其他分析型分析方法所量測之100 ppm或更小(按重量計)。重要地，經GC所量測，前驅物在用作前驅物以沈積含鈣膜時較佳地具有98重量%或更高，更佳99重量%或更高之純度。

【0043】 本文所使用之章節標題出於組織目的而不應被理解為限制所描述之主題。在本申請案中所引用之所有文獻或文獻之部分(包括但不限於專利、專利申請案、文章、書籍及論文)在此明確地以全文引用之方式併入本文中用於任何目的。在所併入之文獻及類似材料中之任一者以與本申請案中之術語之定義矛盾的方式定義術語的情況下，以本申請案為準。

【0044】 應理解，前文一般描述及以下詳細描述皆為說明性及解釋性的，且並不限制依所主張之主題。熟習此項技術者根據本說明書中所提

供之描述將顯而易知所揭示之主題的目標、特徵、優勢及構想，且熟習此項技術者基於本文中呈現之描述將可容易地實行所揭示之主題。出於解釋之目的包括對任何「較佳實施例」及/或展示用於實踐所揭示之主題之較佳模式的實例進行之描述，且該等「較佳實施例」及/或實例並不意欲限制申請專利範圍之範疇。

【0045】 熟習此項技術者亦將顯而易見，可在不脫離本文中所揭示之所揭示主題之精神及範疇的情況下，基於本說明書中之所描述態樣而在如何實踐所揭示主題方面進行各種修改。

【0046】 在一個實施例中，所揭示及主張之主題係關於一種用於金屬及其合金(統稱為「金屬」)之熱ALE處理的方法。該方法通常包括**(i)**藉由使金屬之表面暴露於氯化劑而在該表面上形成含氯化金屬層，**(ii)**進行第一次吹掃以移除任何過量氯化劑及/或反應產物，**(iii)**藉由使該含氯化金屬層暴露於至少一種揮發劑來在該金屬之該表面上形成揮發性蝕刻產物；及**(iv)**進行第二次吹掃以移除該揮發性蝕刻產物。在此實施例之另一態樣中，方法包括**(iA)**形成用於步驟**(i)**中之氯化劑。在另一態樣中，該方法基本上由步驟**(i)**、**(ii)**、**(iii)**及**(iv)**組成。在另一態樣中，該方法由步驟**(i)**、**(ii)**、**(iii)**及**(iv)**組成。在另一態樣中，該方法基本上由步驟**(iA)** **(i)**、**(ii)**、**(iii)**及**(iv)**組成。在另一態樣中，該方法由步驟**(iA)** **(i)**、**(ii)**、**(iii)**及**(iv)**組成。

【0047】 下文舉例說明所揭示及主張之主題之特定態樣。

【0048】 金屬

【0049】 依上文所論述，所揭示及主張之主題係關於金屬及其合金(統稱為「金屬」)之熱ALE處理。適合之金屬包括但不限於鈷、鎳、銅、

鉬、鈦、鎢及包含該等金屬之合金。

【0050】 在一個實施例中，金屬包括鈷(Co)。

【0051】 在一個實施例中，金屬包括鎳(Ni)。

【0052】 在一個實施例中，金屬包括銅(Cu)。

【0053】 在一個實施例中，金屬包含鉬(Mo)。

【0054】 在一個實施例中，金屬包括鈦(Ru)。

【0055】 在一實施例中，金屬包含鎢(W)。

【0056】 氯化劑

【0057】 依上文所論述，所揭示及主張之主題之氯化劑為亞硫酰氯(SOCl₂)或亞硫酰氯與吡啶之反應產物。在不受理論束縛的情況下，威信吡啶活化亞硫酰氯以藉由與亞硫酰氯形成反應性加合物來更有效地氯化金屬。

【0058】 在一個實施例中，所揭示及主張之方法包括形成用於步驟(i)中之氯化劑的步驟(iA)。在步驟(iA)中，藉由將亞硫酰氯(SOCl₂)與吡啶混合而形成氯化劑，且該氯化劑隨後用於步驟(i)中。在此實施例之一個態樣中，將亞硫酰氯(SOCl₂)及吡啶混合在一起以在用於步驟(i)之前形成氯化劑。在此實施例之另一態樣中，在步驟(i)期間將亞硫酰氯(SOCl₂)及吡啶原地混合在一起。在此態樣中，在步驟(i)中將待用氯化劑處理之金屬之表面依序暴露於亞硫酰氯(SOCl₂)及吡啶中之一者，隨後再暴露於亞硫酰氯(SOCl₂)及吡啶中之另一者。

【0059】 含氯化金屬層

【0060】 依上文所論述，所揭示及主張之主題之步驟(i)包括使氯化劑與金屬之表面反應以在表面上形成含氯化金屬層。依熟習此項技術者將

認識到，氯化金屬之性質視所處理之金屬而定。在一個實施例中，舉例而言，當金屬包括鈷時，含氯化金屬層之氯化金屬具有式 $\text{CoCl}_x(\text{s})$ ，其中 x =約1至約2之值。

【0061】 揮發劑

【0062】 在此實施例之另一態樣中，步驟(iii)至少一種揮發劑包括六氟乙醯丙酮(Hhfac)、乙醯基丙酮(Hacac)及甲酸中之一或多者。在此實施例之一個態樣中，至少一種揮發劑包括六氟乙醯丙酮(Hhfac)。在此實施例之一個態樣中，至少一種揮發劑包括乙醯基丙酮(Hacac)。在此實施例之一個態樣中，至少一種揮發劑包括甲酸。

【0063】 在此實施例之另一態樣中，步驟(iii)揮發性蝕刻產物具有式 $\text{CoCl}_x\text{Hfac}_y(\text{g})$ ，其中 $x=0$ 或 1 且 $y=1$ 或 2 。在此實施例之一個態樣中，步驟(iii)揮發性蝕刻產物具有式 $\text{CoCl}(\text{hfac})$ 。在此實施例之一個態樣中，步驟(iii)揮發性蝕刻產物具有式 $\text{Co}(\text{hfac})_2$ 。

【0064】 溫度

【0065】 依上文所論述，所揭示及主張之主題之步驟(i)係在高溫下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 100°C 與約 350°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 100°C 與約 200°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 140°C 與約 325°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 140°C 與約 300°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 140°C 與約 275°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 150°C 與約 300°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 150°C 與約 275°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約 175°C 與約 275°C 之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在

約200°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約225°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約200°C與約250°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約100°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約110°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約120°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約130°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約140°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約150°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約160°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約170°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約180°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約190°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約200°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約210°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約220°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約230°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約240°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約250°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約260°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約270°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約280°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約290°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約300°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約310°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約320°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(i)在約325°C的溫度下進行。在一個較佳實施例中，步驟(i)在約350°C之溫度下進行。

【0066】 依上文所論述，所揭示及主張之主題之步驟(iii)係在高溫下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約100°C與約350°C之間的溫度下進

行。在一個實施例中，步驟(iii)在約100°C與約200°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約140°C與約350°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約140°C與約325°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約140°C與約300°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約140°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約150°C與約300°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約150°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約175°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約200°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約225°C與約275°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約200°C與約250°C之間的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約100°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約110°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約120°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約130°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約140°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約150°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約160°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約170°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約180°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約190°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約200°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約210°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約220°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約230°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約240°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約250°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約260°C的溫度下進

行。在一個實施例中，步驟(iii)在約270°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約280°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約290°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約300°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約310°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約320°C的溫度下進行。在一個實施例中，步驟(iii)在約325°C的溫度下進行。在一個較佳實施例中，步驟(iii)在約350°C之溫度下進行。

【0067】 在一個實施例中，步驟(i)及步驟(iii)各自在約相同溫度下進行。在此實施例之另一態樣中，步驟(i)及步驟(iii)各自在相同溫度下進行。在另一實施例中，步驟(i)及步驟(iii)各自在不同溫度下進行。

【0068】 循環

【0069】 依熟習此項技術者將瞭解，所揭示及主張之主題之步驟(i)及(iii)以循環方式進行，以便達成所需蝕刻程度。所揭示及主張之方法的單次循環包括：

$$\text{(步驟(i))}_n + \text{(步驟(iii))}_m$$

其中n及m各自獨立地=1-20，且表示步驟(i)及步驟(iii)各自在單次循環內進行之次數(亦即，迭代次數)。依熟習此項技術者將理解，所揭示及主張之方法將包括在自步驟(i)進行至步驟(iii)時之吹掃步驟(ii)以及在開始新的循環(亦即，自步驟(iii)進行至步驟(i))之前的額外吹掃步驟(iv)。然而，吹掃步驟不必在單個步驟之迭代之間(例如，在步驟(i)之多次迭代之間或在步驟(iii)之多次迭代之間)進行。因此，單次循環應被理解為在進行步驟(i)之第一次迭代時開始及在再次進行步驟(i)之另一次迭代之前進行最後一次吹掃步驟(iv)時結束，而不管在製程期間進行的吹掃步驟之次

數為何。

【0070】 在一個實施例中， n 及 m 相同。

【0071】 在一個實施例中， n 及 m 不同。

【0072】 在一個實施例中， n 與 m 相同。在一個實施例中， n 不同於 m 。

【0073】 在一個實施例中， $n=1$ 。在一個實施例中， $n=2$ 。在一個實施例中， $n=3$ 。在一個實施例中， $n=4$ 。在一個實施例中， $n=5$ 。在一個實施例中， $n=6$ 。在一個實施例中， $n=7$ 。在一個實施例中， $n=8$ 。在一個實施例中， $n=9$ 。在一個實施例中， $n=10$ 。在一個實施例中， $n=11$ 。在一個實施例中， $n=12$ 。在一個實施例中， $n=13$ 。在一個實施例中， $n=14$ 。在一個實施例中， $n=15$ 。在一個實施例中， $n=16$ 。在一個實施例中， $n=17$ 。在一個實施例中， $n=18$ 。在一個實施例中， $n=19$ 。在一個實施例中， $n=20$ 。

【0074】 在一個實施例中， $m=1$ 。在一個實施例中， $m=2$ 。在一個實施例中， $m=3$ 。在一個實施例中， $m=4$ 。在一個實施例中， $m=5$ 。在一個實施例中， $m=6$ 。在一個實施例中， $m=7$ 。在一個實施例中， $m=8$ 。在一個實施例中， $m=9$ 。在一個實施例中， $m=10$ 。在一個實施例中， $m=11$ 。在一個實施例中， $m=12$ 。在一個實施例中， $m=13$ 。在一個實施例中， $m=14$ 。在一個實施例中， $m=15$ 。在一個實施例中， $m=16$ 。在一個實施例中， $m=17$ 。在一個實施例中， $m=18$ 。在一個實施例中， $m=19$ 。在一個實施例中， $m=20$ 。

【0075】 在一個實施例中， $m=1$ 且 $m=1$ 。在一個實施例中， $m=2$ 且 $m=2$ 。在一個實施例中， $m=3$ 且 $m=3$ 。在一個實施例中， $m=4$ 且 $m=4$ 。在

一個實施例中， $m=5$ 且 $m=5$ 。在一個實施例中， $m=6$ 且 $m=6$ 。在一個實施例中， $m=7$ 且 $m=7$ 。在一個實施例中， $m=8$ 且 $m=8$ 。在一個實施例中， $m=9$ 且 $m=9$ 。在一個實施例中， $m=10$ 且 $m=10$ 。在一個實施例中， $m=11$ 且 $m=11$ 。在一個實施例中， $m=12$ 且 $m=12$ 。在一個實施例中， $m=13$ 且 $m=13$ 。在一個實施例中， $m=14$ 且 $m=14$ 。在一個實施例中， $m=15$ 且 $m=15$ 。在一個實施例中， $m=16$ 且 $m=16$ 。在一個實施例中， $m=17$ 且 $m=17$ 。在一個實施例中， $m=18$ 且 $m=18$ 。在一個實施例中， $m=19$ 且 $m=19$ 。在一個實施例中， $m=20$ 且 $m=20$ 。

【0076】 在一個實施例中，在各次循環內步驟(i)之各次迭代與步驟(iii)之迭代交替(亦即，在步驟(i)之各次迭代與步驟(iii)之迭代之間交替)。在另一實施例中，步驟(i)之所有迭代在步驟(iii)之迭代開始之前開始及完成且在每次循環內完成。

【0077】 循環次數

【0078】 所揭示及主張之方法可包括所需循環之任何次數。在一個實施例中，循環次數為約10至約5000。在一個實施例中，循環次數為約10至約1000。在一個實施例中，循環次數為約50至約2500。在一個實施例中，循環次數為約50至約1500。在一個實施例中，循環次數為約50至約1000。在一個實施例中，循環次數為約50至約750。在一個實施例中，循環次數為約50至約500。在一個實施例中，循環次數為約50至約300。在一個實施例中，循環次數為約50至約200。在一個實施例中，循環次數為約10至約50。在一個實施例中，循環次數為約150至約4000。在一個實施例中，循環次數為約200至約3000。在一個實施例中，循環次數為約250至約2500。在一個實施例中，循環次數為約350至約2000。在一個實

施例中，循環次數為約450至約1700。在一個實施例中，循環次數為約500至約1500。在一個實施例中，循環次數為約750至約1250。在一個實施例中，循環次數為約250至約1000。在一個實施例中，循環次數為約500至約1000。在一個實施例中，循環次數為約750至約1000。

【0079】 在一個實施例中，循環次數為約10。在一個實施例中，循環次數為約20。在一個實施例中，循環次數為約30。在一個實施例中，循環次數為約40。在一個實施例中，循環次數為約50。在一個實施例中，循環次數為約100。在一個實施例中，循環次數為約125。在一個實施例中，循環次數為約150。在一個實施例中，循環次數為約175。在一個實施例中，循環次數為約200。在一個實施例中，循環次數為約250。在一個實施例中，循環次數為約300。在一個實施例中，循環次數為約350。在一個實施例中，循環次數為約400。在一個實施例中，循環次數為約450。在一個實施例中，循環次數為約500。在一個實施例中，循環次數為約750。在一個實施例中，循環次數為約1000。在一個實施例中，循環次數為約1250。在一個實施例中，循環次數為約1500。在一個實施例中，循環次數為約1750。在一個實施例中，循環次數為約2000。在一個實施例中，循環次數為約2250。在一個實施例中，循環次數為約2500。在一個實施例中，循環次數為約2750。在一個實施例中，循環次數為約3000。在一個實施例中，循環次數為約3250。在一個實施例中，循環次數為約3500。在一個實施例中，循環次數為約4000。在一個實施例中，循環次數為約4500。在一個實施例中，循環次數為約5000。

【0080】 時間

【0081】 在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(i)之各次迭

代所花時間可介於約0.1秒與約60秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約20秒與約60秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約5秒與約20秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約1秒與約5秒之間。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約0.2秒與約0.9秒之間。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約0.3秒與約0.8秒之間。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代所花時間可介於約0.4秒與約0.7秒之間。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.1秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.2秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.3秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.4秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.5秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.6秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.7秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.8秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約0.9秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約1秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約2秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約3秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約4秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約5秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約7秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約10秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約15秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約20秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約30秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約40秒。在一個實施例中，步驟(i)之各次迭代花費約50秒。在一個實施例中，步驟(i)

之各次迭代花費約60秒。

【0082】 在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代的所花時間可介於約0.1秒與約60秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代的所花時間可介於約20秒與約60秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代的所花時間可介於約5秒與約20秒之間。在所揭示及主張之主題之一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代的所花時間可介於約1秒與約5秒之間。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代所花時間可介於約0.2秒與約0.9秒之間。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代所花時間可介於約0.3秒與約0.8秒之間。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代所花時間可介於約0.4秒與約0.7秒之間。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.1秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.2秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.3秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.4秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.5秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.6秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.7秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.8秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約0.9秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約1秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約2秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約3秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約4秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約5秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約7秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約10秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約15秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花

費約20秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約30秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約40秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約50秒。在一個實施例中，步驟(iii)之各次迭代花費約60秒。

【0083】 在一個實施例中，循環中步驟(i)之各次迭代花費約相同時間量。在一個實施例中，循環中步驟(i)之一或多次迭代與該循環中步驟(i)之另一次迭代花費不同時間量。

【0084】 在一個實施例中，循環中步驟(iii)之各次迭代花費約相同時間量。在一個實施例中，循環中步驟(iii)之一或多次迭代與該循環中步驟(iii)之另一次迭代花費不同時間量。

【0085】 在一個實施例中，循環中步驟(i)之各次迭代與該循環中步驟(iii)之各次迭代花費約相同時間量。在一個實施例中，循環中步驟(i)之各次迭代與該循環中步驟(iii)之各次迭代花費不同時間量。

【0086】 循環之例示性描述

【0087】 在一個實施例中，舉例而言，一次循環將包括六個(6) 0.4秒步驟(i)劑量之 SOCl_2 及吡啶，接著六個(6) 0.2秒步驟(iii)劑量之Hhfac。此循環可描述為「6(0.4s SOCl_2 -Py)/6(0.2s Hhfac)」。

【0088】 在一個實施例中，舉例而言，一次循環將包括步驟(i)一定量 SOCl_2 蒸氣之脈衝、步驟(iA)一定量吡啶蒸氣之脈衝及步驟(iii)一定量Hhfac蒸氣之脈衝。

【0089】 金屬

【0090】 依上文所提及，所揭示及主張之方法在某些金屬基板上提供選擇性熱蝕刻。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括以下中

之一或多者之基板：鈷、鎳、銅、鋁、鈦及鎢。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括鈷之基板。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括鎳之基板。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括銅之基板。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括鋁之基板。在一個實施例中，所揭示及主張之方法蝕刻包括鈦之基板。在一個實施例中，所揭示及主張之製程蝕刻包括鎢之基板。

【0091】 腔室(反應器)壓力

【0092】 SOCl_2 壓力

【0093】 在一個實施例中， SOCl_2 自一個端口遞送至腔室中，而惰性氣體經由同一端口遞送至腔室中。在一個實施例中， SOCl_2 自一個端口遞送至腔室中，而惰性氣體自另一個端口遞送至腔室中。在一個實施例中，藉由使惰性氣體流過鹵化劑來遞送 SOCl_2 ，從而形成混合蒸氣。在一個實施例中，遞送純 SOCl_2 。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約0.1托至約1.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約0.5托至約5.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約0.5托至約2.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約0.5托至約1.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約0.5托至約0.75托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約1.0托至約5.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約1.0托至約10.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約2.0托至約10.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約10.0托至約25.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約10.0托至約50.0托。在一個實

施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約25.0托至約50.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約50.0托至約75.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約75.0托至約100.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約1.0托至約100.0托。在一個實施例中，在 SOCl_2 遞送期間腔室中之總壓力為約10.0托至約100.0托。

【0094】 遞送方法

【0095】 在一個實施例中， SOCl_2 藉由蒸氣遞送。在一個實施例中， SOCl_2 藉由使惰性氣體流過 SOCl_2 之容器來遞送。

【0096】 步驟(ii)及(iv)吹掃

【0097】 吹掃氣體

【0098】 當進行步驟(ii)及/或步驟(iv)時，可使用任何適合的惰性吹掃氣體。在一個實施例中，吹掃氣體包含氫氣。在一個實施例中，吹掃氣體包含氮氣。

【0099】 在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體相同。在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體不同。

【0100】 時間

【0101】 在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間為約0.5秒至約10秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約1秒至約7秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約7秒至約10秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約10秒至約20秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約20秒至約30秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露

為約30秒至約60秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約0.25秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約0.5秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約1秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約2秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約3秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約4秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約5秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約6秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約7秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約8秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約9秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約10秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約12秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約15秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約17秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約20秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約25秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約30秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約40秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約50秒。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃時間暴露為約60秒。

【0102】 在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體流動相同時間量。在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體流動不同時間量。

【0103】 流動速率

【0104】 當進行步驟(ii)及/或步驟(iv)時，吹掃氣體以約1 sccm至約2000 sccm之間的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約3 sccm至約8 sccm之間的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約50 sccm至約500 sccm之間的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約500 sccm至約2000 sccm之間的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約1 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約2 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約3 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約4 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約5 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約6 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約7 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約8 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約9 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約10 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約9 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約10 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約50 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約100 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約200 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約300 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或

步驟(iv)吹掃氣體以約500 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約750 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約1000 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約1250 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約1500 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約1750 sccm的速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及/或步驟(iv)吹掃氣體以約2000 sccm的速率流動。

【0105】 在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體以相同速率流動。在一個實施例中，步驟(ii)及步驟(iv)中之吹掃氣體以不同速率流動。

【0106】 膜

【0107】 所揭示及主張之主題進一步包括藉由本文所描述之方法製備之膜。

【0108】 在一個實施例中，藉由本文所描述之方法蝕刻之膜具有溝槽、通孔或其他形貌特徵，其中縱橫比為約0至約60。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0至約0.5。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.5至約1。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1至約50。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1至約40。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1至約30。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1至約20。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1至約10。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.1。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.2。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.3。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.4。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.5。在此實施例之另一態樣

中，縱橫比為約0.6。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約0.8。在此實施例之另一態樣中，縱橫比為約1。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約1。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約2。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約5。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約10。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約15。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約20。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約30。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約40。在此實施例之另一態樣中，縱橫比大於約50。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鈷、鎳、銅、鋁、鈉及鎢。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鈷。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鎳。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括銅。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鋁。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鈉。在前述實施例及其態樣之另一態樣中，金屬包括鎢。

【0109】 在另一實施例中，藉由本文所描述之方法蝕刻之膜的電阻率介於約1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 之間。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 至約250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，

膜之電阻率為約4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約7.5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約15 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約30 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約40 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約80 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。在此實施例之另一態樣中，膜之電阻率為約250 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

【0110】 實例

【0111】 現將參照本發明的更特定實施例及對此等實施例提供支持之實驗結果。下文給出實例以更全面地說明所揭示之主題且不應解釋為以任何方式限制所揭示之主題。

【0112】 熟習此項技術者將顯而易見，可在不脫離所揭示之主題之精神或範圍的情況下在所揭示之主題及本文所提供之特定實例中進行各種修改及變化。因此，所揭示之主題(包括由以下實例提供之描述)意欲涵蓋出現在任何申請專利範圍及其等效者之範疇內的所揭示主題之修改及變化。

【0113】 材料及方法：

【0114】 對於實例1至5，在溫熱壁腔室系統中進行蝕刻方法。系統

包括配備有原位多波長橢圓儀的處理腔室、裝載鎖及配備有俄歇電子分光鏡(Auger electron spectroscope, AES)之超高度真空分析腔室。將樣品引入至系統中2吋不鏽鋼圓盤(puck)上，該圓盤可使用直線式轉移臂在腔室之間轉移。在處理期間，使用兩個經PID控制之鹵素燈將樣品加熱至恆定溫度。經質量流量控制器設定，氫氣(99.999%純度，Arc3氣體)以95 sccm之流動速率用作載氣及吹掃氣體。處理腔室使用渦輪泵(Seiko-Seiki STP-300C)及預抽泵(Alcatel 2021a)抽空，位於渦輪泵之前有用以控制操作壓力的節流閥，該操作壓力設定在400毫托。亞硫醯氯(SOCl_2)及吡啶係獲自Millipore Sigma。

【0115】 對於實例6至10，在ALD系統中利用加熱至 130°C 之噴頭蓋進行ALE方法。此ALD系統具有容納直徑至多300 mm晶圓尺寸之能力。此ALD系統具有經加熱基座，其上安置晶圓。對於各實驗， $44\text{mm}\times 44\text{mm}$ 測試基板安置於300 mm矽載體晶圓上。將基座加熱至高於預期樣品溫度約 $10\text{-}20^\circ\text{C}$ 之溫度以提供貫穿載體晶圓之溫度梯度。亞硫醯氯(SOCl_2)、吡啶及六氟乙醯丙酮(Hhfac)係獲自Millipore Sigma。所有化學物質藉由來自設定成 30°C 之安瓿的蒸氣脈衝來投配。所有化學物質一次一種地投配至ALD系統中，亦即無化學物質同時投配。在化學物質投配期間，將化學物質稀釋於400-600 sccm之氫氣吹掃流中，且使ALD腔室壓力維持在2000毫托下。在各次化學物質投配之後，用約2000 sccm氫氣吹掃腔室60秒。膜厚度使用X射線螢光量測。

【0116】 實例1：SOCl₂ (單獨)相對於吡啶(單獨)相對於SOCl₂+吡啶

【0117】 在 250°C 下在 SOCl_2 及吡啶之共投配與各自單獨的 SOCl_2 或

吡啶暴露之間比較Co之表面變化。藉由追蹤根據原位光譜橢圓偏振法在635 nm下量測之 δ 參數來監測反應物暴露下Co之表面變化。測試Co基板具有濺鍍於Si上之3 nm TaN黏著層上之30 nm Co層。約1.5 cm×1.5 cm Co基板在不進行表面清潔之情況下用於實驗。使用亞劑量之0.4 s SOCl₂及吡啶共投配(SOCl₂-Py)。

【0118】 Co基板之起始 δ 參數在約135與約142之間變化，其可歸因於雜質及表面氧化鈷層之存在。依圖1中所示， δ 參數(Δ ；在635 nm下量測)在僅SOCl₂ (30個亞劑量)或吡啶(320個亞劑量)暴露之後未改變，而SOCl₂及吡啶之共投配(20個亞劑量)引起 δ 參數自約135顯著降低至約120。此等結果指示當單獨投配SOCl₂或吡啶時，Co基板上不發生反應。另一方面，此資料確定，在共投配SOCl₂及吡啶後， δ 參數出現出乎意料地大的降低(亦即，Co表面對SOCl₂及吡啶之共投配具有反應性，儘管對SOCl₂或吡啶個別地無反應性)。

【0119】 實例2：其他氯化劑

【0120】 依圖2中所示，在類似條件下(例如在250°C下)分析其他已知氯化劑以確定其是否將對Co表面進行表面氯化。測試劑包括：BCl₃、TiCl₄、AlCl₃及Al(CH₃)₂Cl。在圖2中可見，在BCl₃、TiCl₄、Al(CH₃)₂Cl及AlCl₃中之各者分別30個劑量之後， δ 參數(Δ ；在635 nm下量測)無顯著變化。此資料指示Co表面對BCl₃、TiCl₄、AlCl₃及Al(CH₃)₂Cl無反應性。

【0121】 實例3：藉由SOCl₂+吡啶進行之鈷氯化

【0122】 使用原位俄歇電子光譜測定(AES)分析在SOCl₂及吡啶在250°C下共投配之後的表面化學變化。針對在SOCl₂-Py暴露之前及之後的Co，根據原位AES以原子百分比(at.%)量測元素組成(表1)。在表1中，原

始Co表面展示約36 at.%之Co及歸因於存在表面氧化鈷的38 at.%之氧(O)，來源於外源碳或雜質的21 at.%之碳(C)，以及5 at.%之氯(Cl)。在10個亞劑量之SOCl₂-Py之後，Cl at.%展示5 at.%至32 at.%之顯著增加。Cl含量增加確認了在暴露於SOCl₂-Py後Co之氯化。

	Co (at.%)	Cl (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Ta (at.%)
原始Co	36	5	38	21	0
10 (SOCl ₂ -py)	29	34	24	13	0

表1.展示在250°C下原始Co及暴露於十(10)個0.4秒亞劑量之SOCl₂-Py之後的Co的Co、Cl、O、C及Ta之原子百分比(at.%)的根據原位AES之元素組成。

【0123】 實例4：使用SOCl₂+吡啶及Hhfac之鈷ALE

【0124】 使用異位X射線光電子光譜(XPS)進行化學分析以測定在250°C下不同蝕刻循環之後Co的蝕刻。蝕刻循環將進行六(6)個0.4秒亞劑量之SOCl₂及吡啶共投配(SOCl₂-Py)，接著六(6)個0.2秒亞劑量之Hhfac(蝕刻循環暴露次序6(0.4s SOCl₂-Py)/6(0.2s Hhfac))。圖3中顯示在250°C下2、4、6及8次蝕刻循環後Co 2p及Ta 4f之高解析度掃描。所有Co樣品展示集中於約797及781 eV之Co峰，其來源於CoO_x (圖3a)。隨著蝕刻循環之次數增加，Co峰強度降低。另外，在施加6次或更多次蝕刻循環之後，出現位於26.5及28.2 eV處之Ta峰(圖3b)。伴隨著Ta信號之出現的Co信號之減少證實Co膜因蝕刻而移除。

【0125】 實例5：使用SOCl₂+吡啶及Hhfac之鈷ALE

【0126】 表2概述使用原位AES的Co蝕刻之溫度的量測影響/依賴性。分析Co基板分別在140°C、170°C、250°C及275°C下的6次蝕刻循環後的元素組成(蝕刻循環暴露次序6(0.4s SOCl₂-Py)/6(0.2s Hhfac))。在250

℃及275℃下，樣品在6次蝕刻循環之後展示約2 at.%至0 at.% Co，指示Co膜大部分被移除，而Ta強度為約18 at.%至約19 at.%。然而，隨著溫度降低至140℃，剩餘Co量增加至24 at.%。此指示在低溫下移除的Co較少，且因此蝕刻方法具有溫度依賴性。

溫度	Co (at.%)	Cl (at.%)	O (at.%)	C (at.%)	Ta (at.%)
140℃	24	62	8	6	0
170℃	21	55	13	10	0
250℃	2	8	13	43	19
275℃	0	6	19	46	18

表2.展示在140℃至275℃之溫度下的6次蝕刻循環後的Co、Cl、O、C及Ta之原子百分比(at.%)的根據原位AES之元素組成。

【0127】 實例6：使用SOCl₂、吡啶及/或Hhfac之鈷ALE

【0128】 在此實例中之各實驗中，樣品係藉由物理氣相沈積(PVD)塗佈有大致166-182 Å Co的44 mm×44 mm矽樣品。Co之初始電阻率為大致28-33 μohm-cm。在此實例中，針對大致260℃之樣品溫度，基座溫度設定在270℃。

【0129】 將各Co樣品裝載至ALD系統中300 mm矽載體晶圓上且對其進行20次ALE循環。各次循環由兩種或三種以下化學物質之依序投配組成：亞硫醯氯、吡啶及/或Hhfac。在各次投配後，用氬氣吹掃ALD系統。使用與3步法相同之方法進行額外實驗，不同之處在於僅將氬載氣投配至ALD系統中，以評定方法條件(亦即溫度)對Co膜之影響。結果概述於下文表3中。對於不包括SOCl₂及Hhfac兩者之方法，未觀測到蝕刻。SOCl₂/吡啶/Hhfac方法產生最大蝕刻，而吡啶/SOCl₂/Hhfac方法展示與SOCl₂/Hhfac方法類似的結果。相對於僅在氬氣中處理之樣品，暴露於任

何蝕刻化學物質之樣品之電阻率無顯著差異。然而，所有方法展示相對於未經處理的Co的電阻率顯著降低。

第一次投配	第二次投配	第三次投配	Co厚度變化(Å)	Co處理後電阻率($\mu\text{ohm-cm}$)
吡啶	SOCl ₂	Hhfac	-11 ± 2	23.2 ± 3.4
SOCl ₂	吡啶	Hhfac	-15 ± 2	19.7 ± 0.5
SOCl ₂	Hhfac	無	-10 ± 2	19.8 ± 1.2
吡啶	Hhfac	無	無變化	20.2 ± 0.5
SOCl ₂	吡啶	無	無變化	21.0 ± 0.3
氫氣	氫氣	氫氣	無變化	20.9 ± 2.1

表3.根據Co ALE實驗之結果。各實驗由重複20次的第一次投配、第二次投配且在一些情況下以及第三次投配組成，且在各次投配之間進行吹掃。

【0130】 實例7：使用SOCl₂及Hhfac之鈷ALE

【0131】 在此實例中之各實驗中，樣品係藉由物理氣相沈積(PVD)塗佈有大致169-209 Å Co的44 mm×44 mm矽樣品。Co之初始電阻率為大致28-33 $\mu\text{ohm-cm}$ 。在此實例中，針對大致為200、230或260°C之樣品溫度，基座溫度分別設定在210、240或270°C。

【0132】 將各Co樣品裝載至ALD系統中300 mm矽載體晶圓上且對其進行20、40或60次ALE循環。各次循環由亞硫醯氯及Hhfac之依序投配組成。在各次投配後，用氫氣吹掃ALD系統。結果概述於下表4中。對於低至200°C之樣品溫度，觀測到顯著Co蝕刻。Co蝕刻量隨溫度及循環計數而增加。Co厚度變化相對於循環計數的線性擬合得到的每循環蝕刻為在230°C下約32次循環延遲之後約1.2 Å/循環及在260°C下約16次循環延遲之後約3.0 Å/循環。對於蝕刻直至約13 Å之樣品，電阻率小於ALE前值。然而，具有更大蝕刻之樣品展示隨蝕刻量增加之電阻率。在260°C下處理60

次循環之樣品展示最大蝕刻(129 ± 2 Å)，以及相對於表4中之其他樣品無可比擬的高電阻率。

樣品溫度(°C)	ALE循環次數	Co厚度變化(Å)	Co處理後電阻率($\mu\text{ohm-cm}$)
200	40	-8 ± 2	24.8 ± 0.1
230	40	-11 ± 2	20.9 ± 0.1
230	60	-32 ± 2	27.6 ± 5.0
230	80	-59 ± 2	33.6 ± 8.5
260	20	-10 ± 2	19.8 ± 1.2
260	40	-79 ± 2	49.8 ± 9.9
260	60	-129 ± 2	$>1,000$

表4.根據Co ALE實驗之結果。各實驗由第一次投配 SOCl_2 及第二次投配Hhfac以及在各次投配之間的吹掃組成。

【0133】 實例8：使用 SOCl_2 、吡啶及Hhfac之鈷ALE

【0134】 在此實例中之各實驗中，樣品係藉由物理氣相沈積(PVD)塗佈有大致 $169\text{-}207$ Å Co的大致 $44\text{ mm} \times 44\text{ mm}$ 矽樣品。Co之初始電阻率為大致 $28\text{-}33$ $\mu\text{ohm-cm}$ 。在此實例中，為了大致為 200 、 230 或 260°C 之樣品溫度，基座溫度分別設定在 210 、 240 或 270°C 。

【0135】 將各Co樣品裝載至ALD系統中 300 mm 矽載體晶圓上且對其進行 20 、 40 或 60 次ALE循環。各次循環由亞硫醯氯，接著吡啶，接著Hhfac之依序投配組成。在各次投配後，用氬氣吹掃ALD系統。結果概述於下表5中。對於低至 230°C 之樣品溫度，觀測到顯著Co蝕刻。Co蝕刻量通常隨溫度及循環計數而增加。對於在 230°C 下藉由 40 或 60 次ALE循環蝕刻之樣品，蝕刻量相同；此可歸因於與Co表面上之原生氧化物或樣品之間的不均勻性相關的影響。Co厚度變化相對於循環計數的線性擬合得到的每循環蝕刻度為在 230°C 下延遲約 26 次循環之後約 1.2 Å/循環及在 260°C

下延遲約15次循環之後約3.7 Å/循環。對於蝕刻直至約25 Å之樣品，電阻率小於預計ALE值。然而，具有較大蝕刻之樣品展示隨蝕刻量增加之電阻率。在260°C下處理40次循環或60次循環之樣品展示最大蝕刻(分別為97±2 Å或163±2 Å)，具有相對於表5中之其他樣品無可比擬的高電阻率。

樣品溫度(°C)	ALE循環次數	Co厚度變化(Å)	Co處理後電阻率(μohm-cm)
200	40	-3 ± 2	23.4 ± 0.2
230	40	-25 ± 2	20.9 ± 0.8
230	60	-25 ± 2	23.0 ± 0.5
230	80	-73 ± 2	43.1 ± 22.4
260	20	-15 ± 2	19.7 ± 0.5
260	40	-97 ± 2	>1,000
260	60	-163 ± 2	>1,000

表5.根據Co ALE實驗之結果。各實驗由第一次投配SOCl₂、第二次投配吡啶及第三次投配Hhfac以及在各次投配之間的吹掃組成。

【0136】 實例9：使用SOCl₂及Hhfac之鉬ALE

【0137】 在此實例中之各實驗中，樣品係藉由物理氣相沈積(PVD)塗佈有大致200 Å Mo之44 mm×44 mm矽樣品。Mo之初始電阻率為大致21-22 μohm-cm。在此實例中，為了大致為210或270°C之樣品溫度，基座溫度分別設定在200或260°C。將各Mo樣品裝載至ALD系統中300 mm矽載體晶圓上且對其進行40次ALE循環。各次循環由亞硫醯氯及Hhfac之依序投配組成。在各次投配後，用氫氣吹掃ALD系統。

【0138】 在200°C下之ALE之後，Mo厚度或電阻率無顯著變化。

【0139】 在260°C下ALE之後，大致移除9 Å Mo，且Mo電阻率無顯著變化。

【0140】 實例10：使用SOCl₂、吡啶及Hhfac之鉬ALE

【0141】 在此實例中之各實驗中，樣品係藉由物理氣相沈積(PVD)塗佈有大致200 Å Mo之44 mm×44 mm矽樣品。Mo之初始電阻率為大致21-22 μohm-cm。在此實例中，為了大致為210或270°C之樣品溫度，基座溫度分別設定在200或260°C。

【0142】 將各Mo樣品裝載至ALD系統中300 mm矽載體晶圓上且對其進行40次ALE循環。各次循環由亞硫醯氯，接著吡啶，接著Hhfac之依序投配組成。在各次投配後，用氬氣吹掃ALD系統。

【0143】 在200°C下之ALE之後，Mo厚度或電阻率無顯著變化。

【0144】 在260°C下ALE之後，大致移除11 Å Mo，且Mo電阻率無顯著變化。

【0145】 實例之概述

【0146】 在實施例1-5中已證實，亞硫醯氯(SOCl₂)及吡啶之組合用作Co之熱ALE的表面氯化劑。非真空AES揭露用吡啶-SOCl₂共投配在Co表面上產生約30 at.% Cl。具體言之，在250°C下在SOCl₂及吡啶之共投配與各次單獨暴露於SOCl₂、吡啶及其他已知氯化劑之間比較Co之表面變化。藉由追蹤根據原位光譜橢圓偏振法在635 nm下量測之δ參數來監測反應物暴露後Co之表面變化。SOCl₂及吡啶之共投配展示δ值顯著降低，而對於其他測試材料未觀測到此類變化。

【0147】 此外，原位AES分析揭露歸因於共投配發生表面變化，而在單獨使用SOCl₂、吡啶或其他已知氯化劑之比較性投配下無變化。用原位XPS確認Co之移除，其中隨著在SOCl₂-py/Hhfac之依序暴露後來自下層Ta₂N層之Ta信號增加，Co含量降低。此外，使用SOCl₂-py/Hhfac之蝕刻狀態展示為可控制的，即其溫度依賴性。

【0148】 使用300mm ALD反應器之實驗(實例6-10)展示可藉由使SOCl₂及Hhfac循環或藉由使SOCl₂、吡啶及Hhfac循環而可控制地蝕刻Co。若SOCl₂或Hhfac不包括於ALE循環中，則不會發生蝕刻。對於約200°C至約260°C之樣品溫度，達成約1 Å/循環至約4 Å/循環之間的每循環蝕刻度值。藉由此方法在Co電阻率無顯著變化之情況下移除至多約25 Å Co。Mo亦可在260°C下蝕刻而Mo電阻率無顯著變化。在大多數情況下，使用SOCl₂、吡啶及Hhfac之製程比在其他類似蝕刻條件下使用SOCl₂及Hhfac之製程展現更多的蝕刻。

【0149】 儘管已以一定程度之特殊性描述且說明所揭示及主張之主題，但應理解本發明僅藉助於實例來進行，且熟習此項技術者可在不脫離所揭示及主張之主題之精神及範疇的情況下對條件及步驟次序進行多種改變。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種熱ALE方法，其在反應器中進行以用於選擇性地蝕刻金屬基板，該方法包含以下步驟：

- (i)藉由使金屬之表面暴露於氯化劑而在該表面上形成含氯化金屬層，
- (ii)進行第一次吹掃以移除任何過量氯化劑及/或反應產物，
- (iii)藉由使該含氯化金屬層暴露於至少一種揮發劑來在該金屬之該表面上形成揮發性蝕刻產物；及
- (iv)進行第二次吹掃以移除該揮發性蝕刻產物。

【請求項2】

一種熱ALE方法，其在反應器中進行以用於選擇性地蝕刻金屬基板，該方法基本上由以下步驟組成：

- (i)藉由使金屬之表面暴露於氯化劑而在該表面上形成含氯化金屬層，
- (ii)進行第一次吹掃以移除任何過量氯化劑及/或反應產物，
- (iii)藉由使該含氯化金屬層暴露於至少一種揮發劑來在該金屬之該表面上形成揮發性蝕刻產物；及
- (iv)進行第二次吹掃以移除該揮發性蝕刻產物。

【請求項3】

一種熱ALE方法，其在反應器中進行以用於選擇性地蝕刻金屬基板，該方法由以下步驟組成：

- (i)藉由使金屬之表面暴露於氯化劑而在該表面上形成含氯化金屬

層，

(ii) 進行第一次吹掃以移除任何過量氯化劑及/或反應產物，

(iii) 藉由使該含氯化金屬層暴露於至少一種揮發劑來在該金屬之該表面上形成揮發性蝕刻產物；及

(iv) 進行第二次吹掃以移除該揮發性蝕刻產物。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之方法，其進一步包含步驟(iA)藉由將亞硫醯氯(SOCl_2)與吡啶混合而形成用於步驟(i)中之氯化劑。

【請求項5】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑係藉由將亞硫醯氯(SOCl_2)與吡啶混合而形成。

【請求項6】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑係藉由在用於步驟(i)之前將亞硫醯氯(SOCl_2)與吡啶混合而形成。

【請求項7】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑係藉由以下方式形成：依序將該金屬之該表面暴露於亞硫醯氯(SOCl_2)及吡啶中之一者，隨後將該金屬之該表面暴露於亞硫醯氯(SOCl_2)及吡啶中之另一者。

【請求項8】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑包含亞硫醯氯(SOCl_2)。

【請求項9】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑基本上由亞硫醯氯

(SOCl₂)組成。

【請求項10】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該氯化劑由亞硫醯氯(SOCl₂)組成。

【請求項11】

如請求項1至3中任一項之方法，其中該方法之一次循環藉由公式(步驟i)_n + (步驟iii)_m確定，其中n及m各自獨立地=1-20。

【請求項12】

如請求項11之方法，其中n與m相同。

【請求項13】

如請求項11之方法，其中n與m不同。

【請求項14】

如請求項11之方法，其中n=1。

【請求項15】

如請求項11之方法，其中n=2。

【請求項16】

如請求項11之方法，其中n=3。

【請求項17】

如請求項11之方法，其中n=4。

【請求項18】

如請求項11之方法，其中n=5。

【請求項19】

如請求項11之方法，其中n=10。

【請求項20】

如請求項11之方法，其中 $n=15$ 。

【請求項21】

如請求項11之方法，其中 $n=20$ 。

【請求項22】

如請求項11之方法，其中 $m=1$ 。

【請求項23】

如請求項11之方法，其中 $m=2$ 。

【請求項24】

如請求項11之方法，其中 $m=3$ 。

【請求項25】

如請求項11之方法，其中 $m=4$ 。

【請求項26】

如請求項11之方法，其中 $m=5$ 。

【請求項27】

如請求項11之方法，其中 $m=10$ 。

【請求項28】

如請求項11之方法，其中 $m=15$ 。

【請求項29】

如請求項11之方法，其中 $m=20$ 。

【請求項30】

如請求項11之方法，其中 $n=1$ 且 $m=1$ 。

【請求項31】

如請求項11之方法，其中 $n=2$ 且 $m=2$ 。

【請求項32】

如請求項11之方法，其中 $n=3$ 且 $m=3$ 。

【請求項33】

如請求項11之方法，其中 $n=4$ 且 $m=4$ 。

【請求項34】

如請求項11之方法，其中 $n=5$ 且 $m=5$ 。

【請求項35】

如請求項11之方法，其中 $n=10$ 且 $m=10$ 。

【請求項36】

如請求項11之方法，其中 $n=15$ 且 $m=15$ 。

【請求項37】

如請求項11之方法，其中 $n=20$ 且 $m=20$ 。

【請求項38】

如請求項11之方法，其中該方法包含約10至約1000次循環。

【請求項39】

如請求項11之方法，其中該方法包含約10次循環。

【請求項40】

如請求項11之方法，其中該方法包含約20次循環。

【請求項41】

如請求項11之方法，其中該方法包含約300次循環。

【請求項42】

如請求項11之方法，其中該方法包含約40次循環。

【請求項43】

如請求項11之方法，其中該方法包含約50次循環。

【請求項44】

如請求項11之方法，其中該方法包含約125次循環。

【請求項45】

如請求項11之方法，其中該方法包含約150次循環。

【請求項46】

如請求項11之方法，其中該方法包含約175次循環。

【請求項47】

如請求項11之方法，其中該方法包含約200次循環。

【請求項48】

如請求項11之方法，其中該方法包含約250次循環。

【請求項49】

如請求項11之方法，其中該方法包含約300次循環。

【請求項50】

如請求項11之方法，其中該方法包含約350次循環。

【請求項51】

如請求項11之方法，其中該方法包含約400次循環。

【請求項52】

如請求項11之方法，其中該方法包含約450次循環。

【請求項53】

如請求項11之方法，其中該方法包含約500次循環。

【請求項54】

如請求項11之方法，其中該方法包含約750次循環。

【請求項55】

如請求項11之方法，其中該方法包含約1000次循環。

【請求項56】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約100°C 與約350°C 之間的溫度下進行。

【請求項57】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約100°C 與約200°C 之間的溫度下進行。

【請求項58】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約140°C 與約325°C 之間的溫度下進行。

【請求項59】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約140°C 與約300°C 之間的溫度下進行。

【請求項60】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約140°C 與約275°C 之間的溫度下進行。

【請求項61】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約150°C 與約300°C 之間的溫度下進行。

【請求項62】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約150°C 與約275°C

之間的溫度下進行。

【請求項63】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約175°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項64】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約200°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項65】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約225°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項66】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約200°C與約250°C之間的溫度下進行。

【請求項67】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約100°C的溫度下進行。

【請求項68】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約110°C的溫度下進行。

【請求項69】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約120°C的溫度下進行。

【請求項70】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約130°C的溫度下進行。

【請求項71】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約140°C的溫度下進行。

【請求項72】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約150°C的溫度下進行。

【請求項73】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約160°C的溫度下進行。

【請求項74】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約170°C的溫度下進行。

【請求項75】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約180°C的溫度下進行。

【請求項76】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約190°C的溫度下進行。

【請求項77】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約200°C的溫度下進行。

【請求項78】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約210°C的溫度下進行。

【請求項79】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約220°C的溫度下進行。

【請求項80】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約230°C的溫度下進行。

【請求項81】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約240°C的溫度下進行。

【請求項82】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約250°C的溫度下進行。

【請求項83】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約260°C的溫度下進行。

【請求項84】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約270°C的溫度下進行。

【請求項85】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約280°C的溫度下進行。

行。

【請求項86】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約290°C的溫度下進行。

【請求項87】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約300°C的溫度下進行。

【請求項88】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約310°C的溫度下進行。

【請求項89】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約320°C的溫度下進行。

【請求項90】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約325°C的溫度下進行。

【請求項91】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)係在約350°C的溫度下進行。

【請求項92】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約100°C與約350°C之間的溫度下進行。

【請求項93】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約100°C與約200°C之間的溫度下進行。

【請求項94】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約140°C與約325°C之間的溫度下進行。

【請求項95】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約140°C與約300°C之間的溫度下進行。

【請求項96】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約140°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項97】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約150°C與約300°C之間的溫度下進行。

【請求項98】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約150°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項99】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約175°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項100】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約200°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項101】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約225°C與約275°C之間的溫度下進行。

【請求項102】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約200°C與約250°C之間的溫度下進行。

【請求項103】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約100°C的溫度下進行。

【請求項104】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約110°C的溫度下進行。

【請求項105】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約120°C的溫度下進行。

【請求項106】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約130°C的溫度下進行。

【請求項107】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約140°C的溫度下進行。

【請求項108】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約150°C的溫度下

進行。

【請求項109】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約160°C的溫度下進行。

【請求項110】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約170°C的溫度下進行。

【請求項111】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約180°C的溫度下進行。

【請求項112】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約190°C的溫度下進行。

【請求項113】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約200°C的溫度下進行。

【請求項114】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約210°C的溫度下進行。

【請求項115】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約220°C的溫度下進行。

【請求項116】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約230°C的溫度下進行。

【請求項117】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約240°C的溫度下進行。

【請求項118】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約250°C的溫度下進行。

【請求項119】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約260°C的溫度下進行。

【請求項120】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約270°C的溫度下進行。

【請求項121】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約280°C的溫度下進行。

【請求項122】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約290°C的溫度下進行。

【請求項123】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約300°C的溫度下進行。

【請求項124】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約310°C的溫度下進行。

【請求項125】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約320°C的溫度下進行。

【請求項126】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約325°C的溫度下進行。

【請求項127】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(iii)係在約325°C的溫度下進行。

【請求項128】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)及步驟(iii)係在大約相同溫度下進行。

【請求項129】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)及步驟(iii)係在相同溫度下進行。

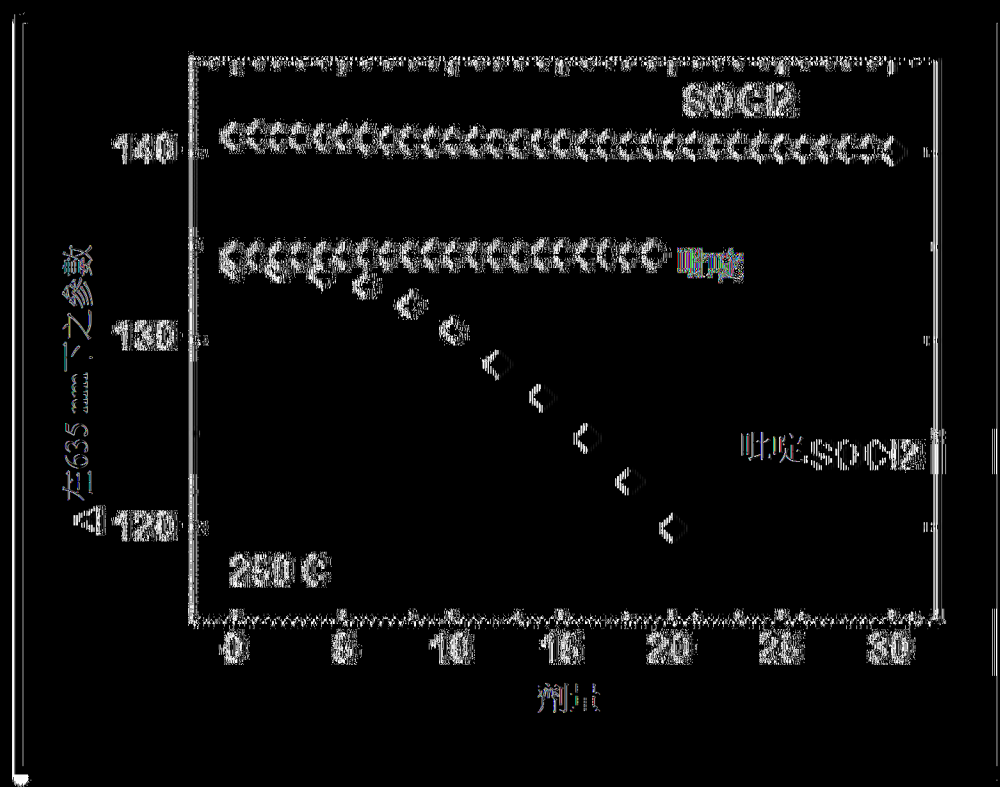
【請求項130】

如請求項1至3中任一項之方法，其中步驟(i)及步驟(iii)係在不同溫度下進行。

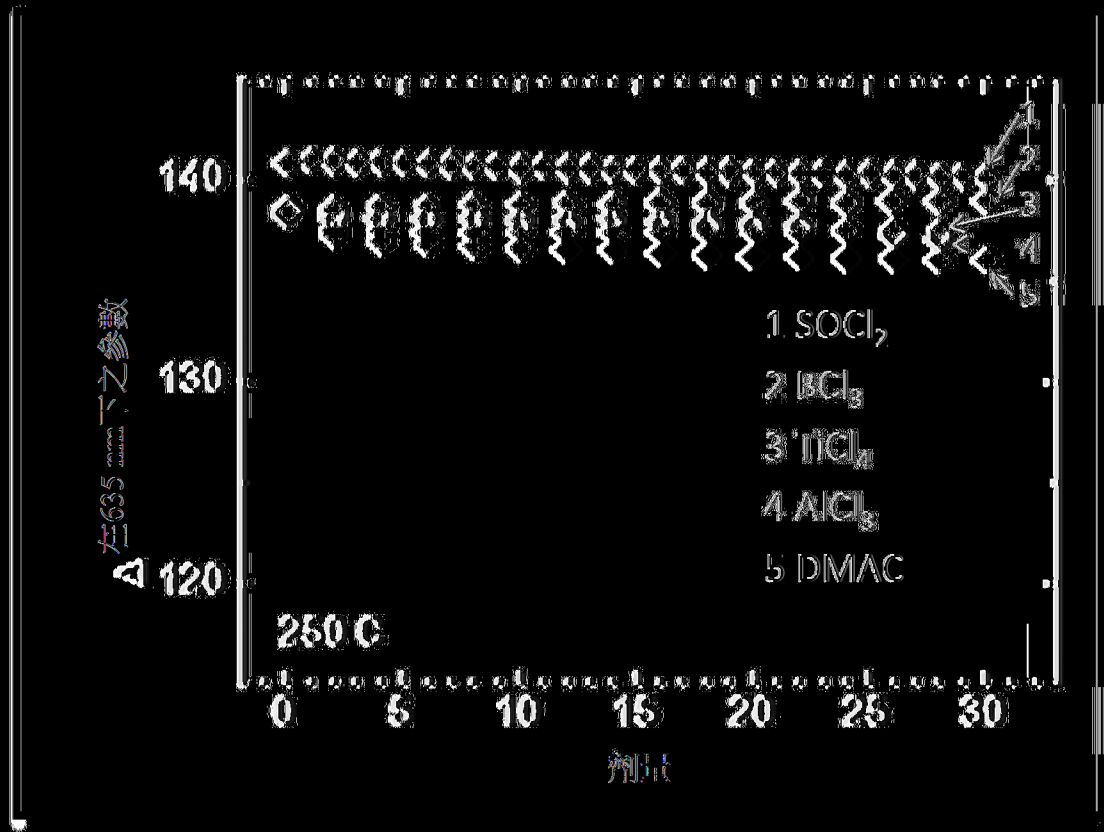
【請求項131】

一種藉由如請求項1至130中任一項之方法蝕刻之含金屬膜，其中該膜包含鈷、鎳、銅、鋁、鈦、鎢及包括該等金屬之合金中之一或多者。

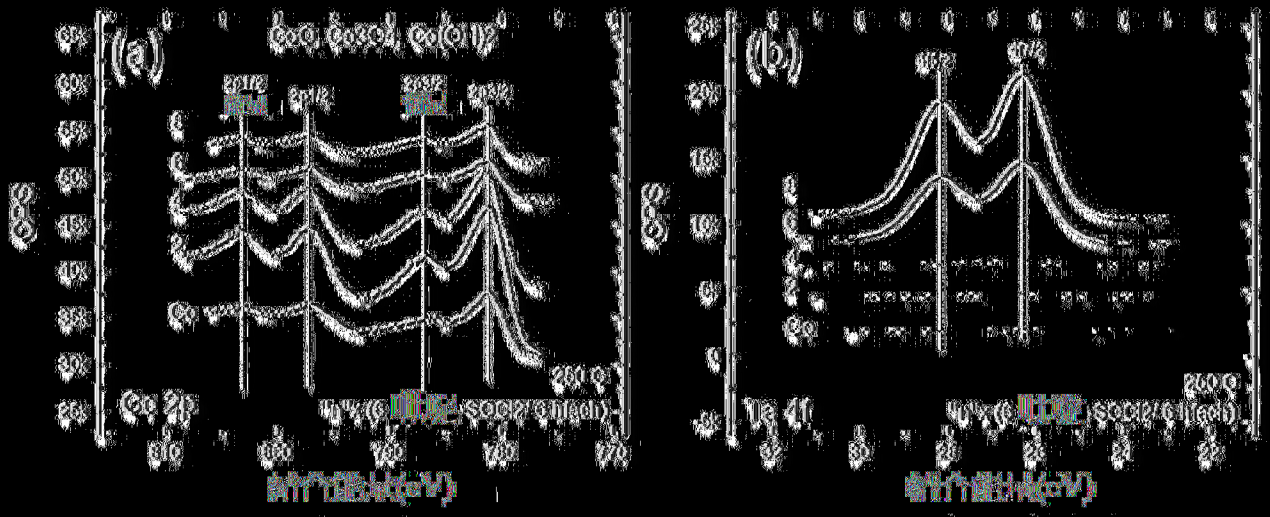
(發明圖式)



(圖1)



(圖2)



[(圖)3]