



(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 201718942 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105131640

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C23F1/12 (2006.01) H01L21/311 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/10 美國 62/253,507

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：蘭薩洛 馬特拉斯 克雷門 (FR)；李柱浩 LEE, JOOHO (KR)；吉拉德 珍 馬克 GIRARD, JEAN-MARC (FR)；布拉斯寇 尼可拉斯 BLASCO, NICOLAS (FR)；加提紐諭子 GATINEAU, SATOKO (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：12 共 66 頁

(54)名稱

蝕刻反應物及使用其之無電漿之蝕刻方法

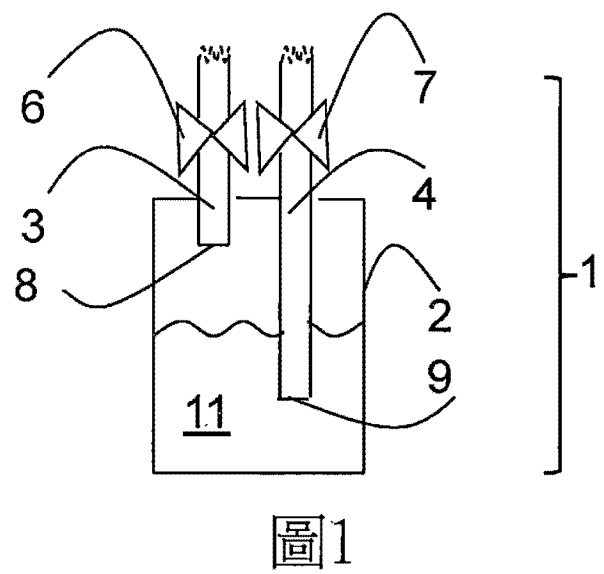
ETCHING REACTANTS AND PLASMA-FREE ETCHING PROCESSES USING THE SAME

(57)摘要

本發明揭示使用具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ 之氟化反應物自基板移除層之方法，其中 x 在 2 至 6 範圍內(包括端點)； n 在 0 至 5 範圍內(包括端點)； M 係選自由以下組成之群：P、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo 及 W；且該加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。該等氟化反應物無需利用任何電漿即可乾式蝕刻氮化物層。

Disclosed are processes of removing layers from substrates using fluorinated reactants having the formula $MF_x(\text{adduct})_n$, wherein x ranges from 2 to 6 inclusive; n ranges from 0 to 5 inclusive; M is selected from the group consisting of P, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W; and the adduct is a neutral organic molecule selected from THF, dimethylether, diethylether, glyme, diglyme, triglyme, polyglyme, dimethylsulphide, diethylsulphide, or methylcyanide. The fluorinated reactants dry etch the nitride layers without utilizing any plasma.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 氟化反應物遞送裝置
 - 2 . . . 容器
 - 3 . . . 入口導管
 - 4 . . . 出口導管
 - 6 . . . 閥門
 - 7 . . . 閥門
 - 8 . . . 入口導管之端部
 - 9 . . . 出口導管之端部
 - 11 . . . 氟化反應物

201718942

發明摘要

※ 申請案號：

105131640

※ 申請日：

105.9.30

※IPC 分類：

C23F1/12 (2006.01)

H01L 31/11 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

蝕刻反應物及使用其之無電漿之蝕刻方法

ETCHING REACTANTS AND PLASMA-FREE ETCHING PROCESSES
USING THE SAME

【中文】

本發明揭示使用具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ 之氟化反應物自基板移除層之方法，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）； n 在 0 至 5 範圍內（包括端點）； M 係選自由以下組成之群：P、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo 及 W；且該加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。該等氟化反應物無需利用任何電漿即可乾式蝕刻氮化物層。

【英文】

Disclosed are processes of removing layers from substrates using fluorinated reactants having the formula $MF_x(\text{adduct})_n$, wherein x ranges from 2 to 6 inclusive; n ranges from 0 to 5 inclusive; M is selected from the group consisting of P, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W; and the adduct is a neutral organic molecule selected from THF, dimethylether, diethylether, glyme, diglyme, triglyme, polyglyme, dimethylsulphide, diethylsulphide, or methylcyanide. The fluorinated reactants dry etch the nitride layers without utilizing any plasma.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：氟化反應物遞送裝置

2：容器

3：入口導管

4：出口導管

6：閥門

7：閥門

8：入口導管之端部

9：出口導管之端部

11：氟化反應物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

蝕刻反應物及使用其之無電漿之蝕刻方法

ETCHING REACTANTS AND PLASMA-FREE ETCHING PROCESSES
USING THE SAME

【相關申請案之交叉引用】

【0001】 本申請案主張 2015 年 11 月 10 日申請之美國臨時申請案第 62/253,507 號之權益，該申請案出於所有目的以全文引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明揭示使用具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ 之氟化反應物自基板移除層之熱法，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）； n 在 0 至 5 範圍內（包括端點）； M 為選自由以下組成之群的元素：P、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo 及 W；且加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。該等氟化反應物乾式蝕刻各層而無需利用任何電漿。

【先前技術】

【0003】 隨著在 CMOS 閘極堆疊中引入新型材料，諸如金屬及高 k 材料，蝕刻必須面臨全新挑戰。一些挑戰包括避免形成矽凹陷且獲得低表面粗糙度之方法選擇性、閘極蝕刻各向異性、蝕刻速率之原子層或多重原子層尺度控制、缺乏殘留物及方法之後反應器壁之清洗。

【0004】 高級閘極堆疊中之臨界尺寸必須得到嚴格控制。此控制需要很好的晶圓至晶圓再現性。然而，通常會在前端蝕刻方法中觀測到方法變

動，其可在蝕刻速率、蝕刻輪廓、蝕刻選擇性、蝕刻均勻度，且更一般而言，方法效能方面產生變化。此等方法變動可通常歸因於反應器壁條件，例如，反應器壁之化學組成之變化。舉例而言，在基板上沈積金屬閘極堆疊（Si/TiN/HfO₂）之後，氧化鈣及氧化鈦殘留物亦可塗佈腔室壁。F₂、NF₃及其他鹵素典型地用於移除腔室壁上所沈積之任何該等塗層。參見例如，Kimura 等人之美國專利申請公開案第 2005/082002 號，其使用 F₂ 及 NO 清洗來自成膜設備之含 Si 膜。

【0005】 基於電漿之方法為典型地用於蝕刻金屬或金屬氧化物材料或自反應器移除其不合需要之沈積物的方法。參見例如，使用含氟蝕刻流體（諸如 PF₃）及不飽和含氫聚合物沈積流體之循環電漿波希法（L'Air Liquide, S.A.之 WO2015/194178）；使用 PF₅ 或 F₂ 電漿蝕刻 Si（Matsushita Electric Ind. Co. Ltd.之 JP2007141918）；展現有前景的電漿化學反應以蝕刻高 k 材料，且具體而言，HfO₂的基於 BCl₃之電漿，其在 SiO₂ 及 Si 基板上具有高選擇性（Sungauer 等人, J. Vac. Sci. Technol. B 25 (2007) 1640-1646）；發現氯電漿會在電子迴旋共振反應器中化學蝕刻 ZrO₂ 薄膜（Sha 等人, J. Vac. Sci. Technol., A 20 (2002) 1525）；為改良 ZrO₂ 之蝕刻選擇性，將 BCl₃ 添加至 Cl₂ 電漿中以提昇 ZrO₂ 蝕刻速率同時抑制矽蝕刻速率（Sha 等人, J. Vac. Sci. Technol., A 21 (2003) 1915）；及 HBr/SF₆ 高密度電漿系統中的 ZrO₂ 薄膜之蝕刻特徵（蝕刻速率、對 Si 之選擇性）之研究（Woo 等人, Thin Solid Films 517 (2009) 4246-4250）。

【0006】 乾式電漿蝕刻法具有諸如設備成本、使用毒性或腐蝕性氣體及對底層基板之潛在破壞的一些缺陷。

【0007】 H. Schafer (Z. Anorg. Allg. Chem. 1960, 305, 341) 及 W. A.

Jenkins (J. Inorg. Nucl. Chem. 1959, 11, 163) 描述了在 200°C 與 350°C 之間的溫度下根據反應式 $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{s}) + 3\text{TaCl}_5(\text{g}) \rightarrow 5 \text{TaOCl}_3(\text{g})$ 的五氧化二鉭(Ta_2O_5) 之熱蝕刻方法。觀測到該反應為吸熱的(約 35 kcal/mol) 且蝕刻速率隨溫度而增加。然而，蝕刻速率過於緩慢(約 6×10^{-2} A/Cy) 而不適合於替代現有基於電漿之方法。Knapas 等人 (Chem. Vap. Deposition 2009, 15,第 269-273 頁) 發現， NbCl_5 蝕刻 Nb_2O_5 膜而產生揮發性 NbOCl_3 。Mercier 等人報導 NbCl_5 亦與反應器之二氧化矽側壁反應 (Surface and Coatings Technology, 260, 2014,第 126-132 頁)。

【0008】 US6143191 描述了一種用於將 XeF_2 用作蝕刻共反應物來熱蝕刻含鉍材料之方法。US6284052 描述了一種藉由向化學氣相沈積(chemical vapor deposition ; CVD) 腔室中引入水解六氟乙醯基丙酮酸鹽 (hexafluoroacetylacetone ; Hhfac) 蒸氣以使經氧化之金屬沈積副產物揮發而自該腔室內表面清洗金屬沈積副產物的方法。

【0009】 US6077451 描述了一種藉由使用氟化氙(如 XeF_4 、 XeF_6)、 OF_2 、 O_2F_2 及 IF_6 蝕刻二氧化矽(SiO_2) 之方法。

【0010】 Lam Research 公司之 US9130158 及 US9391267 揭示了一種在一或多個循環中蝕刻具有至少一個金屬層之堆疊的方法，該方法係藉由將該金屬層之一部分轉化成金屬氧化物、金屬鹵化物或經晶格破壞之金屬位點，且提供有機溶劑蒸氣及有機配位體溶劑以形成揮發性有機金屬化合物。

【0011】 仍需要改良的氣態熱蝕刻方法及腔室清洗方法。

符號及命名法

【0012】 在以下說明書及申請專利範圍通篇中使用某些縮寫、符號及

術語，且包括：

如本文所使用，術語「移除 (remove/removing)」、「清洗 (cleaning)」、「蝕刻 (etch/etching)」係指一種藉由使非電漿蒸氣與待自底層基板移除之層接觸而形成揮發性反應產物的方法（亦即，乾式非電漿蝕刻方法）。

術語「選擇性 (selectivity)」意謂一種材料之蝕刻速率與另一種材料之蝕刻速率之比。術語「選擇性蝕刻 (selective etch)」或「選擇性地蝕刻 (selectively etch)」意謂蝕刻一種材料多於另一種材料，或換言之在兩種材料之間具有大於或小於 1:1 之蝕刻選擇性。

如本文所用，不定冠詞「一 (a/an)」意謂一或多個。

如本文所用，術語「大約 (approximately)」或「約 (about)」意謂所述值之 $\pm 10\%$ 。

如本文所用，術語「在……範圍內（包括端點） (ranges from...inclusive/inclusively ranges from...)」意謂該範圍包括端點。換言之，「x 在 2 至 6 範圍內（包括端點） (x ranges from 2 to 6 inclusive)」意謂 x 可為 2 或 6 以及兩者之間的全部點。

如本文所用，縮寫 Å 係指埃 (Angstrom)，其為相當於 0.1 nm 之長度單位。

如本文所用，1 托為相當於 133.3 Pa 之壓力單位。

本文使用元素週期表之元素的標準縮寫。應理解，元素可藉由此等縮寫來指代（例如，S 係指硫、Si 係指矽、H 係指氫等）。

【0013】 請注意，經沈積之膜或層，諸如氧化釩列於整個說明書及申請專利範圍中而無需提及其恰當化學計算量（亦即 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 ）。各

層可包括純(M)層、碳化物(M_kC_p)層、氮化物(M_kN_l)層、氧化物(M_kO_m)層或其混合物，其中 M 為元素且 k、l、m、n、o 及 p 在 1 至 6 範圍內(包括端點)。例如，氧化釩為 V_kO_l ，其中 k 及 l 各在 0.5 至 5 範圍內(包括端點)。更佳地，氧化釩為 VO_2 、 V_2O_3 或 V_2O_5 。氧化物層可為不同二元或三元氧化物層之混合物。舉例而言，氧化物層可為 $SrTiO_x$ 、 $BaTiO_x$ 、 $HfZrO_x$ 、 $HfTiO_x$ 、 $HfYO_x$ 、 $ZrYO_x$ 、 $TiAlO_x$ 、 $ZrErO_x$ 、 $ZrLaO_x$ 、 $ZrDyO_x$ 、 $HfDyO_x$ 、 $HfLaO_x$ 、 $TiErO_x$ 、 $TiYO_x$ ，其中 x 在 1 至 6 範圍內(包括端點)。氧化物層可為不同氧化物層之堆疊，諸如 ZrO_2/Al_2O_3 奈米層合物。所提及之任何層亦可包括氧化矽層 Si_nO_m ，其中 n 在 0.5 至 1.5 之範圍內(包括端點)且 m 在 1.5 至 3.5 之範圍內(包括端點)。氧化矽層更佳為 SiO_2 或 SiO_3 。氧化矽層可為基於氧化矽之介電材料，諸如基於有機物或基於氧化矽之低 k 介電材料，諸如 Applied Materials 公司之 Black Diamond II 或 III 材料。或者，所提及之任何含矽層可為純矽。任何含矽層亦可包括摻雜劑，諸如 B、C、P、As 及/或 Ge。

【發明內容】

【0014】 本發明揭示使用氟化反應物自基板移除層之蝕刻方法。將氟化反應物之蒸氣引入至含有位於基板上之層的反應器中且與該層之至少一部分反應以形成揮發性氟化物質。自反應器移除揮發性氟化物質。所揭示之方法可包括以下態樣中之一或多者：

- 具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ 之氟化反應物，其中 M 為週期表之元素；x 在 2 至 6 範圍內(包括端點)；n 在 0 至 5 範圍內(包括端點)；且加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰；

- M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Ta、Mo 及 W；
- M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Mo 及 W；
- M 為 P；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為週期表之第 IV 族元素（亦即，Ti、Zr 或 Hf），且 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為週期表第 V 族元素（亦即，V、Nb 或 Ta），且 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為 Mo 或 W，且 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）；
- 氟化反應物為 TiF_4 ；
- 氟化反應物為 ZrF_4 ；
- 氟化反應物為 HfF_4 ；
- 氟化反應物為 VF_5 ；
- 氟化反應物為 NbF_5 ；
- 氟化反應物為 TaF_5 ；
- 氟化反應物為 MoF_6 ；
- 氟化反應物為 WF_6 ；
- 氟化反應物為 PF_3 ；
- 氟化反應物為 PF_5 ；
- 氟化反應物進一步包含選自由以下組成之群的溶劑：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰；

- 氟化反應物具有式 $\text{MF}_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之元素，x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物具有式 $\text{MF}_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之第 IV 族元素（亦即，Ti、Zr 或 Hf），x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物具有式 $\text{MF}_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之第 V 族元素（亦即，V、Nb 或 Ta），x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物具有式 $\text{MF}_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為 Mo 或 W，x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{TiF}_4(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、

乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $ZrF_4(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $NbF_5(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $TaF_5(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $NbF_5(SET_2)$ ；

- 氟化反應物為 $NbF_4(SET_2)$ ；

- 氟化反應物為 $TaF_5(SET_2)$ ；

- 氟化反應物為 $TaF_4(SET_2)_2$ ；

- 基板為氧化矽；

- 基板為矽晶圓；

- 基板為不鏽鋼；

- 基板為氧化鋁；

- [illegible]

氧化鎵 (Ga_2O_3 、 GeO 、 GeO_2)、氧化鍺 (GeO_2)、氧化鋇 (SrO)、氧化釔 (Y_2O_3)、氧化鋯 (ZrO_2)、氧化鈮 (Nb_2O_5)、氧化鉬 (MoO_2 、 MoO_3)、氧化鈳 (RuO_2)、氧化銻 (Rh_2O_3)、氧化銦 (In_2O_3)、氧化錫 (SnO 、 SnO_2)、氧化銻 (Sb_2O_3)、氧化碲 (TeO_2)、氧化銫 (Cs_2O 、 Cs_2O_2 、 Cs_2O_4)、氧化鋇 (BaO)、氧化鐳 (Lu_2O_3)、氧化鈦 (HfO_2)、氧化鉭 (Ta_2O_5)、氧化鎢 (W_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 W_2O_5)、氧化銻 (Rh_2O_7 、 RhO_2 、 RhO_3)、氧化鐵 (OsO_2 、 OsO_4)、氧化銱 (IrO_2)、氧化鉑 (PtO_2)、氧化金 (Au_2O_3)、氧化鉍 (Bi_2O_3)、氧化釧 (La_2O_3)、氧化鈾 (Ce_2O_3)、氧化鐳 (Pr_2O_3)、氧化釹 (Nd_2O_3)、氧化釷 (Gd_2O_3)、氧化鐳 (Dy_2O_3)、氧化鉕 (Er_2O_3)、氧化鐳 (Yb_2O_3) 或其任何混合物；

- 氧化物層為氧化鈦 (TiO_2)；
- 氧化物層為氧化鋯 (ZrO_2)；
- 氧化物層為氧化鈦 (HfO_2)；
- 氧化物層為氧化鈮 (Nb_2O_5)；
- 氧化物層為氧化鉬 (MoO_2 、 MoO_3)；
- 氧化物層為氧化鉭 (Ta_2O_5)；
- 氧化物層為氧化鎢 (W_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 W_2O_5)；
- 藉由 CVD、ALD 或 PVD 沈積氧化物層；
- 氧化金屬層以形成氧化物層；
- 在一個步驟中完全氧化金屬層；
- 金屬層之厚度在大約 0.5 nm 至大約 200 nm 範圍內 (包括端點)；
- 氧化金屬層之頂部以使得僅該金屬層之表面得到氧化；
- 金屬層之氧化部分的厚度在大約 0.2 nm 至大約 200 nm 範圍內 (包

括端點)；

- 使用選自 O_2 、 H_2O 、 O_3 、 H_2O_2 、 N_2O 、二矽氧烷、醇、羧酸、O 電漿及其自由基或其組合之氧化劑氧化金屬層；

- 氧化金屬層以形成金屬氧化物層且依序移除同一處理裝置中之金屬氧化物層；

- 在一個處理腔室中氧化金屬層以形成金屬氧化物層且依序移除不同處理腔室中之金屬氧化物層；

- 重複氧化金屬層以形成金屬氧化物層之步驟及移除金屬氧化物層一次以上之步驟以達成目標金屬層移除厚度；

- 氧化金屬氮化物層以形成金屬氮氧化物層且依序移除同一處理裝置中之金屬氮氧化物層；

- 在一個處理腔室中氧化金屬氮化物層以形成金屬氮氧化物層且依序移除不同處理裝置中之金屬氮氧化物層；

- 重複氧化金屬氮化物層以形成金屬氮氧化物層之步驟及移除金屬氮氧化物層一次以上之步驟以達成目標金屬層移除厚度；

- 自金屬基板選擇性蝕刻氧化物層；

- 自 Al_2O_3 基板選擇性蝕刻 Nb_2O_5 層；

- 自 Al_2O_3 基板選擇性蝕刻 Ta_2O_5 層；

- 自 Al_2O_3 基板選擇性蝕刻 TiO_2 層；

- 自 Al_2O_3 基板選擇性蝕刻 ZrO_2 層；

- 自 Al_2O_3 基板選擇性蝕刻 HfO_2 層；

- 自 SiO_2 基板選擇性蝕刻 Nb_2O_5 層；

- 自 SiO_2 基板選擇性蝕刻 Ta_2O_5 層；
- 自 SiO_2 基板選擇性蝕刻 TiO_2 層；
- 自 SiO_2 基板選擇性蝕刻 ZrO_2 層；
- 自 SiO_2 基板選擇性蝕刻 ZrO_2 層；
- 自鎢基板選擇性蝕刻氧化鎢層；
- 自鉬基板選擇性蝕刻氧化鉬層；
- 一種鉭基板選擇性蝕刻氧化鉭層；
- 自鈮基板選擇性蝕刻氧化鈮層；
- 自釩基板選擇性蝕刻氧化釩層；
- 自鈐基板選擇性蝕刻氧化鈐層；
- 自鈳基板選擇性蝕刻氧化鈳層；
- 自鈦基板選擇性蝕刻氧化鈦層；
- 自氮化物基板選擇性蝕刻氧化物或氮氧化物層；
- 自氮化鎢基板選擇性蝕刻氧化鎢或氮氧化鎢層；
- 自氮化鉬基板選擇性蝕刻氧化鉬或氮氧化鉬層；
- 自氮化鉭基板選擇性蝕刻氧化鉭或氮氧化鉭層；
- 自氮化鈮基板選擇性蝕刻氧化鈮或氮氧化鈮層；
- 自氮化釩基板選擇性蝕刻氧化釩或氮氧化釩層；
- 自氮化鈐基板選擇性蝕刻氧化鈐或氮氧化鈐層；
- 自氮化鈳基板選擇性蝕刻氧化鈳或氮氧化鈳層；
- 自鈦基板選擇性蝕刻氧化鈦層；
- 自基板熱蝕刻層之至少一部分；

- 在方法期間不利用任何電漿；
 - 將惰性氣體引入至反應器中；
 - 惰性氣體選自由以下組成之群： N_2 、He、Ar、Xe、Kr 及 Ne；
 - 惰性氣體為 Ar；
 - 使氟化反應物與惰性氣體混合以產生混合物，之後引入至反應器中；
 - 獨立於惰性氣體將氟化反應物引入至反應器中；
 - 將惰性氣體連續引入至反應器中且以脈衝方式將氟化反應物引入至反應器中；
 - 將佔氟化反應物與惰性氣體之總體積的大約 25% v/v 至大約 95% v/v 之惰性氣體引入至反應器中；
 - 整個方法中將氟化反應物之蒸氣連續引入至反應器中；
 - 在方法期間將氟化反應物之蒸氣脈衝至反應器中；
 - 分析自反應器移除之揮發性氟化物質；
 - 藉由四極質譜儀（Quadrupole mass spectrometer）量測揮發性氟化物質之排氣；
 - 腔室之壓力在大約 0 托至大約 500 托範圍內（包括端點）；
 - 腔室之壓力在大約 50 毫托至大約 20 托範圍內（包括端點）；
 - 以在大約 0.1 sccm 至大約 1 slm 範圍內（包括端點）之流動速率將蝕刻氣體引入至腔室；
 - 將基板維持在大約 50°C 至大約 500°C 範圍內（包括端點）之溫度下；
- 且

- 將基板維持在大約 100°C 至大約 400°C 範圍內(包括端點)之溫度下。

【0015】 亦揭示包含具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ 之氟化反應物的蝕刻組成物，其中 M 為週期表之元素；x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）；n 在 0 至 5 範圍內（包括端點）；且加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。所揭示之氧化物層蝕刻組成物可包括以下態樣中之一或多者：

- N 為 0；
- M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo 及 W；
- M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Ta、Mo 及 W；
- M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Mo 及 W；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為週期表之第 IV 族元素（亦即，Ti、Zr 或 Hf）且 x 為 4；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為週期表之第 V 族元素（亦即，V、Nb 或 Ta）且 x 為 5；
- 氟化反應物具有式 MF_x ，其中 M 為 Mo 或 W 且 x 為 6；
- 氟化反應物為 TiF_4 ；
- 氟化反應物為 ZrF_4 ；
- 氟化反應物為 HfF_4 ；
- 氟化反應物為 VF_5 ；
- 氟化反應物為 NbF_5 ；

- 氟化反應物為 TaF_5 ；
- 氟化反應物為 MoF_6 ；
- 氟化反應物為 WF_6 ；
- 蝕刻組成物進一步包含選自由以下組成之群的溶劑：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰；
- 氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之元素，x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；
- 氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之第 IV 族元素（亦即，Ti、Zr 或 Hf），x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；
- 氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之第 V 族元素（亦即，V、Nb 或 Ta），x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；
- 氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為 Mo 或 W，x 在 2 至 6

範圍內（包括端點）， n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{TiF}_4(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{ZrF}_4(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{NbF}_5(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{TaF}_5(\text{加合物})_n$ ，其中 n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為選自由以下組成之群的中性有機分子：THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫及甲基氰；

- 氟化反應物為 $\text{NbF}_5(\text{SEt}_2)$ ；

- 氟化反應物為 $\text{NbF}_4(\text{SEt}_2)_2$ ；

- 氟化反應物為 $\text{TaF}_5(\text{SEt}_2)$ ；
- 氟化反應物為 $\text{TaF}_4(\text{SEt}_2)_2$ ；
- 蝕刻組成物包含在大約 95 w/w%與大約 100 w/w%之間的氟化反應物；
- 蝕刻組成物包含在大約 5 w/w%與大約 50 w/w%之間的氟化反應物；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Al ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 As ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ba ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Be ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Bi ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cd ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ca ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cr ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Co ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Cu ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ga ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ge ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Hf ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Zr ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 In ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Fe ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Pb ；

- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Li ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Mg ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Mn ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ni ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 K ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Na ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Sr ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Th ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Sn ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Ti ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 U ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppbw 與大約 500 ppbw 之間的 Zn ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 Cl ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 Br ；
- 蝕刻組成物包含在大約 0 ppmw 與大約 500 ppmw 之間的 I ；且
- 蝕刻組成物包含在大約 0.0 w/w%與 0.1 w/w%之間的 Cl_2 。

【圖式簡單說明】

【0016】 為進一步理解本發明之性質及目的，應結合隨附圖式參考以下【實施方式】，其中相同要素給出相同或類似參考編號且其中：

圖 1 為本文所揭示之氟化反應物遞送裝置之一個具體實例之側視圖；

圖 2 為本文所揭示之氟化反應物遞送裝置之第二具體實例之側視圖；

圖 3 為用於昇華固態氟化反應物之固態前驅體昇華器之一例示性具體

實例；

圖 4 為實施例 1-6 中所用設備之示意圖；

圖 5 為顯示不同氧化物層之厚度隨 NbF_5 引入處於 5-7 托下之熱反應器中的時間而變化的圖；

圖 6 為顯示不同氧化物層及氮化物層之厚度隨 VF_5 引入處於 5-7 托下之熱反應器中的時間而變化的圖；

圖 7 為顯示不同氧化物層及氮化物層之厚度隨 MoF_6 引入處於 5-7 托下之熱反應器中的時間而變化的圖；

圖 8 為提供藉由依序氧化金屬膜且選擇性移除該膜之氧化部分來依序蝕刻金屬膜之順序的流程圖；

圖 9a 為由 Ti/TiN 層上之鎢層形成的大約 120 nm 厚之氧化鎢層的掃描電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope；SEM）影像；

圖 9b 為相同的由 Ti/TiN 層上之鎢層形成的大約 120 nm 厚之氧化鎢層的能量色散 X 射線（Energy Dispersive X-ray；EDX）圖；

圖 9c 為顯示鎢強度的圖 9b 之 EDX 圖；

圖 9d 為顯示氧強度的圖 9b 之 EDX 圖；

圖 10 為在 300°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 200 秒之後殘留的 FIG9a 之大約 100 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像；

圖 11a 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 5 秒之後殘留的 FIG9a 之大約 52 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像；

圖 11b 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 10 秒之後殘留的 FIG9a 之大約 45 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像；

圖 11c 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 15 秒之後殘留的 FIG9a 之大約 25 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像；

圖 12a 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 1 秒之後殘留的 FIG9a 之氧化鎢層的 SEM 影像；

圖 12b 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 2 秒之後殘留的 FIG9a 之氧化鎢層的 SEM 影像；且

圖 12c 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻氧化鎢層 3 秒之後殘留的鎢層之 SEM 影像，該蝕刻使得氧化鎢層得到完全移除。

【實施方式】

【0017】 本發明揭示在不使用電漿之情況下使用氟化反應物移除層之方法。將氟化反應物之蒸氣引入至含有安置於基板上之層的反應器中。氟化反應物之蒸氣與層反應且形成揮發性氟化物質。因此，自基板移除層之至少一部分。

【0018】 所揭示之方法使得無需利用任何電漿即可移除層。舉例而言，所揭示之方法可自不同層對一個層進行選擇性地蝕刻。更特定言之，所揭示之方法可適用於在縱橫比在大約 1:1 至 60:1 範圍內的 DRAM 溝槽中自 Al_2O_3 層乾式蝕刻 ZrO_2 層。或者，所揭示之方法可用作自沈積反應器表面，諸如 Al_2O_3 、 SiO_2 、或不鏽鋼移除殘留物之清洗方法。在另一替代方案中，所揭示之方法可自來自電晶體裝置之閘極堆疊的底層摻雜多晶矽層選擇性地蝕刻 SiO_2 硬式光罩頂蓋層。

【0019】 電漿可導致在移除具有高縱橫比之結構中的任何層期間對自其中移除層之基板，尤其任何側壁造成破壞。此破壞亦可導致基板受到

污染。尤其對於腔室清洗應用及高縱橫比結構之蝕刻而言，電漿亦可遭遇不均勻性，在電漿無法到達處產生死空間（dead space）。因此，電漿蝕刻方法可能無法自經清潔或經蝕刻之結構成功地移除整個層。因此，在不使用電漿方法之情況下移除層之能力提供優於使用電漿之方法的顯著優點。

【0020】 氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之元素，x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），且 n 在 0 至 5 範圍內（包括端點）。其中 n = 0 之例示性氟化反應物包括 PF_3 、 PF_5 、 TiF_4 、 ZrF_4 、 HfF_4 、 VF_5 、 NbF_5 、 TaF_5 、 MoF_6 、 WF_6 或其組合。當 M 為第 IV 族元素（亦即，Ti、Zr 或 Hf）時，所得氟化反應物（亦即， TiF_4 、 ZrF_4 或 HfF_4 ）在標準溫度及壓力下為固體。當 M 為第 V 族元素（亦即，V、Nb 或 Ta）時，所得氟化反應物為 VF_5 、 NbF_5 或 TaF_5 。 VF_5 在標準溫度及壓力下為液體，而 NbF_5 及 TaF_5 為固體。M 亦可為來自週期表之第 VI 族的 Mo 或 W。所得氟化反應物（亦即， MoF_6 及 WF_6 ）在標準溫度及壓力下為液體。一般技術者將認識到液態反應物之蒸氣遞送要比固態反應物之蒸氣遞送容易，使得使用 VF_5 、 MoF_6 及 WF_6 之方法為本申請案所關注的。

【0021】 或者，氟化反應物具有式 $MF_x(\text{加合物})_n$ ，其中 M 為週期表之元素，x 在 2 至 6 範圍內（包括端點），n 在 1 至 5 範圍內（包括端點），且加合物為中性有機分子，其選自 THF、二甲醚、二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。例示性氟化反應物包括 $TiF_4(\text{加合物})_n$ 、 $ZrF_4(\text{加合物})_n$ 、 $NbF_{5-n}(\text{加合物})_n$ 或 $TaF_{5-n}(\text{加合物})_n$ ，諸如 $NbF_5(SET_2)$ 、 $NbF_4(SET_2)_2$ 、 $TaF_5(SET_2)$ 及 $TaF_4(SET_2)_2$ 。對於固態氟化反應物，添加加合物可幫助在標準溫度及壓力下將反應物相自

固相改變成液相，如上文所論述，其有益於蒸氣遞送，使得加合氟化反應物良好適用於腔室清洗應用。然而，證實到對於高縱橫比結構之蝕刻而言，使用加合反應物可能會產生污染問題。

【0022】 所揭示的具有式 MF_x ，其中 M 為週期表之元素且 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）之氟化反應物可在市面上購得。舉例而言，Sigma-Aldrich 目前出售 TiF_4 、 ZrF_4 、 HfF_4 、 NbF_5 、 TaF_5 及 WF_6 ，且 Advance Research Chemicals 公司目前出售 VF_5 及 MoF_6 。所揭示之氟化反應物 MF_x (加合物)_n 可根據稀有金屬雜誌 (Journal of the Less-Common Metals), 61 (1978) 1-30 中所述之程序，藉由在合適之加合物溶劑中混合相應氟化反應物 MF_x 來製備。一般技術者將認識到，在溶劑中混合氟化反應物 MF_x 可產生加合物或溶液，其視反應物及溶劑而定。

【0023】 較佳氟化反應物具有弱 M-F 鍵，其使得 F 自由基較容易解離且容易與基板反應以產生可自反應器移除之揮發性氟化物質。固態 NbF_5 、 TaF_5 、 TiF_4 、 ZrF_4 或 HfF_4 反應物可在高溫（在大約 30°C 至大約 150°C 範圍內（包括端點））下用於所揭示之方法中以遞送蒸氣。液態 VF_5 、 MoF_6 及 WF_6 可在低溫（在反應物之冰點至大約 150°C 範圍內（包括端點））下使用。較佳地，氟化反應物為 VF_5 、 NbF_5 、 TaF_5 、 MoF_6 、 WF_6 、 $NbF_5(SEt_2)$ 或 $TaF_5(SEt_2)$ ，且更佳為 NbF_5 或 TaF_5 。

【0024】 所揭示之氟化反應物之純度較佳高於 90 w/w%。對於蝕刻應用，尤其高縱橫比蝕刻應用而言，所揭示之氟化反應物之純度可高於 99.9 w/w% 以防止污染問題，且較佳高於 99.99 w/w%。所揭示之蝕刻氟化反應物可含有以下雜質中之任一者：氯、溴、碘、水分 (H_2O)、氟化氫 (hydrogen

fluoride ; HF)、氯化氫 (hydrogen chloride ; HF)、溴化氫 (hydrogen bromide ; HF)、碘化氫 (hydrogen iodide ; HF) 或其他有機及無機雜質。此等雜質中之每一者之總量較佳低於 0.1 w/w%。該等雜質可藉由在適合溶劑中昇華、蒸餾或再結晶或以任何其他適合之純化方法移除。用於再結晶之適合溶劑可選自 THF、苯、甲苯、二甲苯、二甲醚、二乙醚、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、聚乙二醇二甲醚、二甲硫、二乙硫或甲基氰。

【0025】 所揭示之氟化反應物亦可包括 ppbw (十億分之一重量) 含量之金屬或類金屬雜質。此等金屬或類金屬雜質包括 (但不限於) 鋰 (Li)、鈹 (Be)、鈉 (Na)、鎂 (Mg)、鋁 (Al)、矽 (Si)、鉀 (K)、鈣 (Ca)、釷 (Sc)、鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鎳 (Ga)、鍺 (Ge)、砷 (As)、銦 (Sr)、釔 (Y)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈦 (Ru)、銠 (Rh)、鈀 (Pd)、銀 (Ag)、鎘 (Cd)、銦 (In)、錫 (Sn)、銻 (Sb)、碲 (Te)、銫 (Cs)、鋇 (Ba)、鐳 (Lu)、鈦 (Hf)、鉭 (Ta)、鎢 (W)、銼 (Re)、銱 (Os)、銲 (Ir)、鉑 (Pt)、金 (Au)、汞 (Hg)、銻 (Tl)、鉛 (Pb)、鉍 (Bi)、鐳 (La)、鈾 (Ce)、鐳 (Pr)、釹 (Nd)、釷 (Sm)、鎳 (Eu)、釷 (Gd)、鐳 (Dy)、鉕 (Er) 及/或鐳 (Yb)。

【0026】 所揭示之氟化反應物之蒸氣用於無需利用任何電漿方法即自基板移除層。此等方法可適用於製造半導體裝置、光伏打裝置、LCD-TFT 裝置或平板裝置。可使用熟習此項技術者已知的任何乾式蝕刻方法將所揭示之氟化反應物用於移除層。舉例而言，蝕刻方法可在裏面安置有基板的低壓熱反應器中進行。或者，所揭示之氟化反應物可用於以原子標度控制

蝕刻速率之原子層蝕刻法（不同於原子層沈積，原子層蝕刻並非自限制反應）中。在任一替代方案中，底層基板可為反應器材料，諸如反應器壁，或上面具有一或多個層之晶圓。

【0027】 基板一般定義為在上面實施方法之材料。基板可為反應器之內部零件，諸如反應器壁。或者，基板可為晶圓，諸如矽晶圓、碳化矽晶圓、二氧化矽晶圓、玻璃晶圓、GaAs 晶圓或 GaN 晶圓。反應器可含有 1 至 200 個直徑為 25.4 mm 至 450 mm 之矽晶圓。晶圓可具有一或多個自先前製造步驟沈積於上面的不同材料之層，包括待移除之層。舉例而言，晶圓可包括矽層（結晶、非晶形、多孔等）、碳化矽層、氧化矽層、氮化矽層、氧氮化矽層、經碳摻雜之氧化矽（SiCOH）層或其組合。另外，晶圓可包括 GaN 層、鋁層、銅層、鎢層或貴金屬層（例如鉑、鈀、銻或金）。亦可使用諸如聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸)[PEDOT:PSS]之塑膠層。該等層可為平面或經圖案化的。所揭示之方法可直接蝕刻單層或蝕刻超過一個（當自基板使層圖案化時）位於晶圓之頂部上的層。此外，一般技術者將認識到，本文中所用之術語「膜（film）或「層（layer）」係指鋪設在表面上或鋪展在表面上方的一些一定厚度之材料，且該表面可為不罩蓋整個晶圓或反應器表面之溝槽或管線。在本說明書及申請專利範圍通篇中，反應器或晶圓及上面之任何締合層稱為基板。舉例而言，矽晶圓之頂部上之 SiO₂ 層。

【0028】 層可為金屬層、氮化物層、氧化物層或其組合。

【0029】 例示性金屬層包括鈦（Sc）、鈦（Ti）、釩（V）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鐵（Fe）、鈷（Co）、鎳（Ni）、銅（Cu）、鋅（Zn）、鎵（Ga）、鍺（Ge）、砷（As）、硒（Se）、銦（Sr）、鉕（Y）、鋯（Zr）、鈮（Nb）、鉬

(Mo)、鈳 (Ru)、銻 (Rh)、鈀 (Pd)、銀 (Ag)、鎘 (Cd)、銦 (In)、錫 (Sn)、銻 (Sb)、碲 (Te)、銫 (Cs)、鋇 (Ba)、鈦 (Hf)、鉭 (Ta)、鎢 (W)、錳 (Re)、銱 (Os)、銱 (Ir)、鉑 (Pt)、金 (Au)、汞 (Hg)、銻 (Tl)、鉛 (Pb)、鉍 (Bi)、鐳 (La)、鈰 (Ce)、鐳 (Pr)、釹 (Nd)、釷 (Sm)、鎔 (Eu)、釷 (Gd)、鐳 (Dy)、鉕 (Er) 鐳 (Yb) 及/或鐳 (Lu)。

【0030】 例示性氧化物層包括氧化釷 (Sc_2O_3)、氧化鈦 (TiO_2)、氧化鈾 (VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5)、氧化鉻 (CrO 、 CrO_2 、 CrO_3 、 CrO_5 、 Cr_8O_{21})、氧化錳 (MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_2O_7)、氧化鐵 (FeO_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Fe_4O_5)、氧化鈷 (CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4)、氧化鎳 (NiO 、 Ni_2O_3)、氧化銅 (CuO 、 Cu_2O)、氧化鋅 (ZnO)、氧化鎵 (Ga_2O_3 、 GaO 、 GaO_2)、氧化鍺 (GeO_2)、氧化銦 (SrO)、氧化釷 (Y_2O_3)、氧化鋯 (ZrO_2)、氧化鈮 (Nb_2O_5)、氧化鉬 (MoO_2 、 MoO_3)、氧化鈳 (RuO_2)、氧化銻 (Rh_2O_3)、氧化鈀 (PdO)、氧化銀 (Ag_2O)、氧化鎘 (CdO)、氧化銦 (In_2O_3)、氧化錫 (SnO 、 SnO_2)、氧化銻 (Sb_2O_3)、氧化碲 (TeO_2)、氧化銫 (Cs_{11}O_3 、 Cs_4O 、 Cs_7O 、 Cs_2O)、氧化鋇 (BaO)、氧化鐳 (Lu_2O_3)、氧化鈦 (HfO_2)、氧化鉭 (Ta_2O_5)、氧化鎢 (W_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 W_2O_5)、氧化錳 (Rh_2O_7 、 RhO_2 、 RhO_3)、氧化銱 (OsO_2 、 OsO_4)、氧化銱 (IrO_2)、氧化鉑 (PtO_2)、氧化金 (Au_2O_3)、氧化鉍 (Bi_2O_3)、氧化鐳 (La_2O_3)、氧化鈰 (Ce_2O_3)、氧化鐳 (Pr_2O_3)、氧化釹 (Nd_2O_3)、氧化釷 (Gd_2O_3)、氧化鐳 (Dy_2O_3)、氧化鉕 (Er_2O_3) 或氧化鐳 (Yb_2O_3)。

【0031】 例示性氮化物層包括氮化鈦 (TiN_x)、氮化鉭 (TaN_x)、氮化矽 (SiN_x)、氮化鈾 (VN_x)、氮化鎢 (WN_x)、氮化鉬 (MoN_x)、氮化鉻 (CrN_x)、氮化鈦 (HfN_x)、氮化鋯 (ZrN_x)、氮化鍺 (GeN_x)、氮化錳 (MnN_x)、氮化

鎳 (NiN_x)。熟習此項技術者將認識到，氮化物涵蓋碳氮化物，其具有式 MC_xN_y ，其中 M 為 Si、Ge 或過渡金屬元素，且 x 及 y 包含於 0 與 12 之間；及矽碳氮化物，其具有式 $\text{MSi}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ，其中 M 為 Ge 或過渡金屬，且 x 、 y 及 z 包含於 0 與 12 之間（包括端點）。

【0032】 氧化物層亦可為二元或三元氧化物層。舉例而言，氧化物層可為鈦酸鋇 (SrTiO_x)、鈦酸鋇 (BaTiO_x)、氧化鈦鎢 (HfZrO_x)、鈦酸鈦 (HfTiO_x)、氧化鈦釷 (HfYO_x)、氧化鈦釷 (ZrYO_x)、鋁酸鈦 (TiAlO_x)、氧化鈦鎢 (ZrErO_x)、氧化鈦釷 (ZrLaO_x)、氧化鈦鎢 (ZrDyO_x)、氧化鈦鎢 (HfDyO_x)、氧化鈦釷 (HfLaO_x)、氧化鈦鎢 (TiErO_x) 或氧化鈦釷 (TiYO_x)，其中 x 如上文所定義。

【0033】 層亦可為不同層之堆疊，諸如 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 奈米層合物。更佳地，氧化物層係選自由以下組成之群：氧化鈦 (TiO_2)、氧化鈦 (ZrO_2)、氧化鈦 (HfO_2)、氧化鈦 (Nb_2O_5)、氧化鈦 (MoO_2 、 MoO_3) 及氧化鈦 (Ta_2O_5)。

【0034】 將氟化反應物之蒸氣引入至含有基板之反應器中，該基板具有位於其上之層。可以在大約 0.1 sccm 至大約 1 slm 範圍內之流動速率將氟化反應物之蒸氣引入至反應器中以在反應器中產生在大約 0 托至大約 500 托範圍內之總壓力。蒸氣可藉由載體氣體，諸如 N_2 、Ar 或 Kr 稀釋。舉例而言，對於 200 mm 晶圓大小而言，可以在大約 0.1 sccm 至大約 200 sccm 範圍內（包括端點）之流動速率將氟化反應物蒸氣引入至腔室中。或者，對於 450 mm 晶圓大小而言，可以在大約 100 sccm 至大約 600 sccm 範圍內（包括端點）之流動速率將氟化反應物蒸氣引入至腔室中。一般技術者將認識到，流動速率將根據工具不同而改變。在一個替代方案中，可將氟化反應

物蒸氣連續引入至腔室中。在另一替代方案中，將氟化反應物蒸氣依序引入至腔室中，亦即藉由脈衝與吹掃交替之順序（其有時稱為原子層蝕刻（Atomic Layer Etching））引入。

【0035】 藉由習知手段，諸如管路及/或流量計將氟化反應物以蒸氣形式引入至反應器中。可藉由經由習知蒸發步驟（諸如直接蒸發、蒸餾、直接液體注射、藉由鼓泡或藉由使用昇華器（諸如 Xu 等人之 PCT 公開案 WO2009/087609 中所揭示之昇華器））蒸發反應物來產生呈蒸氣形式之反應物。反應物可以液態饋入蒸發器中，其中在將其引入至反應器中之前使其蒸發。或者，可藉由將載體氣體傳送至含有反應物之容器中或藉由使載體氣體鼓泡至反應物中以使反應物蒸發。載體氣體可包括（但不限於）Ar、He、N₂ 及其混合物。用載體氣體進行鼓泡亦可移除反應物中所存在之任何溶解氧。載體氣體及反應物隨後以蒸氣形式引入至反應器中。

【0036】 若需要，可將所揭示之氟化反應物之容器加熱至准許反應物呈其液相及/或使該容器具有足夠蒸氣壓之溫度。容器可維持在（例如）大約 0°C 至大約 150°C 範圍內（包括端點）之溫度下。熟習此項技術者認識到，可以已知方式調整容器之溫度以控制反應物之蒸發量。

【0037】 可藉由圖 1 至圖 3 之氟化反應物遞送裝置將氟化反應物遞送至反應器中，該等圖顯示氟化反應物遞送裝置之三個例示性具體實例。

【0038】 圖 1 為氟化反應物遞送裝置 1 之一個具體實例之側視圖。在圖 1 中，所揭示之氟化反應物 11 含於容器 2 內，該容器 2 具有兩個導管，入口導管 3 及出口導管 4。一般熟習此反應物技術者將認識到，容器 2、入口導管 3 及出口導管 4 經製造以防止氣態形式之氟化反應物 11 逸出，甚至

在高溫及高壓下。

【0039】 遞送裝置 1 經由閥門 6 及 7 以非固定方式連接至反應器(未圖示)或遞送裝置與反應器之間的其他組件，諸如氣箱。較佳地，容器 2、入口導管 3、閥門 6、出口導管 4 及閥門 7 由 316L EP 或 304 不鏽鋼製成。然而，一般技術者將認識到，亦可將其他非反應性材料用於本文中之教示中且任何腐蝕性氟化反應物 11 可需要使用較具耐腐蝕性之材料，諸如例如由 Haynes International 公司以商標 Hastelloy®或由 Huntington Alloys 公司以商標 Inconel®出售的基於鎳之合金。或者，暴露於氟化反應物 11，且尤其暴露於含有氟化反應物 11 之儲存容器之零件可塗佈有耐氟化性塗層，諸如(但不限於)鎳、類金剛石碳、全氟碳、氧化鋁、碳化矽及碳氮化矽、金屬碳化物等及其多層。

【0040】 在圖 1 中，入口導管 3 之端部 8 位於氟化反應物 11 之表面的上方，而出口導管 4 之端部 9 位於氟化反應物 11 之表面的下方。在此具體實例中，氟化反應物 11 較佳呈液體形式。惰性氣體，包括(但不限於)氦氣、氬氣、氮氣及其混合物，可引入至入口導管 3 中。惰性氣體對遞送裝置 2 進行加壓，以迫使液態氟化反應物 11 通過出口導管 4 且到達反應器(未圖示)。反應器可包括在使用或不使用載體氣體，諸如氦氣、氬氣、氮氣或其混合物的情況下將液態氟化反應物 11 轉換成蒸氣之蒸發器，以將蒸氣遞送至氧化膜所位於之基板。

【0041】 圖 2 為氟化反應物遞送裝置 1 之第二具體實例之側視圖。在圖 2 中，入口導管 3 之端部 8 位於氟化反應物 11 之表面的下方，而出口導管 4 之端部 9 位於氟化反應物 11 之表面的上方。圖 2 亦包括視情況選用之

加熱元件 14，其可增加氟化反應物 11 之溫度。在此具體實例中，氟化反應物 11 可呈固體或液體形式。惰性氣體，包括（但不限於）氮氣、氬氣、氦氣及其混合物，可引入至入口導管 3 中。惰性氣體鼓泡通過氟化反應物 11 且將惰性氣體與蒸發氟化反應物 11 之混合物攜載至出口導管 4 及反應器上。

【0042】 圖 1 及圖 2 包括閥門 6 及 7。一般技術者將認識到，閥門 6 及 7 可置於打開或閉合位置以允許分別流過導管 3 及 4。若氟化反應物 11 呈蒸氣形式或若固相/液相之上存在足夠蒸氣壓，則可使用圖 1 或圖 2 中之遞送裝置 1，或具有端接於所存在之任何固體或液體表面上方之單一導管的較簡單遞送裝置。在此情況下，僅藉由打開圖 1 中之閥門 6 或圖 2 中之閥門 7 使氟化反應物 11 以蒸氣形式遞送通過導管 3 或 4。遞送裝置 1 可維持於適合溫度下以向待以蒸氣形式遞送之氟化反應物 11 提供足夠蒸氣壓，例如藉由使用視情況選用之加熱元件 14 來維持。

【0043】 儘管圖 1 及圖 2 揭示氟化反應物遞送裝置 1 之兩個具體實例，但一般技術者將認識到，在不偏離本文中之揭示內容的情況下，入口導管 3 及出口導管 4 亦可位於氟化反應物 11 之表面的上方或下方。此外，入口導管 3 可為填充口。舉例而言，對於以下固體 NbF_5 研發實施例而言，遞送裝置 1 包括位於氟化反應物 11 之表面上方的入口導管 3 及出口導管 4。載體氣體流經固體氟化反應物 11 之表面上方的入口導管 3，且氟化反應物 11 之蒸氣與載體氣體的混合物經由出口導管 4 離開遞送裝置 1。對比而言，使用真空及位於液態氟化反應物 11 之表面上方的單一出口導管 4 製造液態 VF_5 及 MoF_6 之蒸氣。

【0044】 亦可使用昇華器將氟化反應物之固體形式遞送至反應器。圖 3 顯示例示性昇華器 100 之一個具體實例。昇華器 100 包含容器 33。容器 33 可為圓柱形容器，或者可謂可為任何形狀而不加以限制。容器 33 由諸如下之材料構成而不加以限制：不鏽鋼、鎳及其合金、石英、玻璃及其他可化學相容之材料。在某些情況下，容器 33 由另一金屬或金屬合金構成而不加以限制。在某些情況下，容器 33 之內徑為約 8 公分至約 55 公分，且或者，內徑為約 8 公分至約 30 公分。如由熟習此項技術者所理解，替代性配置可具有不同尺寸。

【0045】 容器 33 包含可密封頂部 15、密封部件 18 及墊片 20。可密封頂部 15 經配置以密封容器 33 而與外部環境隔開。可密封頂部 15 經配置以允許進入容器 33。另外，可密封頂部 15 經配置以用於使導管穿入容器 33 中。或者，可密封頂部 15 經配置以准許流體流入容器 33 中。可密封頂部 15 經配置以接受且使包含汲取管 92 之導管穿過以保持與容器 33 以非固定方式接觸。汲取管 92 具有控制閥 90 及經配置以使載體氣體流入容器 33 中之配件 95。在某些情況下，汲取管 92 沿容器 33 之中心軸線向下延伸。此外，可密封頂部 15 經配置以接受且使包含出口管 12 之導管穿過。經由出口管 12 自容器 33 移除載體氣體及氟化反應物之蒸氣。出口管 12 包含控制閥 10 及配件 5。在某些情況下，出口管 12 以非固定方式耦接至氣體遞送歧管，以將來自昇華器 100 之載體氣體傳導至反應器。

【0046】 容器 33 及可密封頂部 15 藉由至少兩個密封部件 18；或者藉由至少約四個密封部件密封。在某些情況下，藉由至少約 8 個密封部件 18 使可密封頂部 15 密封容器 33。如由熟習此項技術者所理解，密封部件

18 以可移除方式使可密封頂部 15 耦接至容器 33，且與墊片 20 形成耐氣體密封件。密封構件 18 可包含熟習此項技術者已知的用於密封容器 33 之任何適合構件。在某些情況下，密封部件 18 包含指撚螺釘（thumbscrew）。

【0047】 如圖 3 中所示，容器 33 進一步包含至少一個安置於其中之盤片。對於固體材料而言，盤片包含擱架或水平支架。在某些具體實例中，內部盤片 30 環狀安置在容器 33 中，使得盤片 30 包括小於容器 33 之內徑或圓周的外徑或圓周，形成開口 31。外部盤片 86 周向性地安置在容器 33 中，使得盤片 86 包含與容器 33 之內徑相同、大致相同或通常一致之外徑或圓周。外部盤片 86 形成安置於盤片中心處之開口 87。複數個盤片安置於容器 33 中。盤片以交替方式堆疊，其中內部盤片 30、34、36、44 垂直堆疊在容器中，同時與外部盤片 62、78、82、86 交替。在具體實例中，內部盤片 30、34、36、44 向外環狀延伸，且外部盤片 62、78、82、86 朝向容器 33 之中心環狀延伸。如圖 3 之具體實例中所示，內部盤片 30、34、36、44 不與外部盤片 62、78、82、86 實體接觸。

【0048】 經組裝之昇華器 100 包含內部盤片 30、34、36、44（其包含經對準且耦接之支腳 50）、內部通道 51、同心壁 40、41、42 及同心槽 47、48、49。內部盤片 30、34、36、44 垂直堆疊，且圍繞汲取管 92 環狀定向。另外，昇華器包含外部盤片 62、78、82、86。如圖 3 中所示，外部盤片 62、78、82、86 應緊緊地裝配在容器 33 中以提供良好接觸以使熱量自容器 33 傳導至盤片 62、78、82、86。較佳地，外部盤片 62、78、82、86 耦接至容器 33 之內壁或與該內壁實體接觸。

【0049】 如所示，外部盤片 62、78、82、86 及內部盤片 30、34、36、

44 堆疊於容器 33 內部。當組裝於容器 33 中以形成昇華器 100 時，內部盤片 30、34、36、44 在經組裝之外部盤片 62、78、82、86 之間形成外部氣體通道 31、35、37、45。此外，外部盤片 62、78、82、86 與內部盤片 30、34、36、44 之支腳形成內部氣體通道 56、79、83、87。內部盤片 30、34、36、44 之壁 40、41、42 形成用於容納固態前驅體之溝槽。外部盤片 62、78、82、86 包含用於容納固態前驅體之壁 68、69、70。在裝配期間，將固態前驅體裝入內部盤片 30、34、36、44 之環形槽 47、48、49 及外部盤片 62、78、82、86 之環形槽 64、65、66 中。

【0050】 將大小小於約 1 公分，或者小於約 0.5 公分，及或者小於約 0.1 公分之固態粉末及/或粒狀顆粒裝入內部盤片 30、34、36、44 之環形槽 47、48、49 及外部盤片 62、78、82、86 之環形槽 64、65、66 中。藉由適用於將固體均勻分佈於環形槽中的任何方法將固態前驅體裝入各盤片之環形槽中。適合之方法包括（但不限於）直接傾倒、使用勺、使用漏斗、自動量測遞送及加壓遞送。視固態前驅體材料之化學特性而定，可在密封環境中進行裝載。另外，可針對彼等毒性、揮發性、可氧化性及/或空氣敏感性固體在密封盒中實現惰性氣體氛圍及/或加壓。可在將盤片設定於容器 33 之後，對各盤片進行裝載。更佳程序為在將盤片設定於容器 33 中之前裝載固體。可藉由在裝載過程之前及之後稱重昇華器來記錄裝入昇華器中的固態前驅體之總重量。此外，可藉由在蒸發及沈積過程之後稱重昇華器來計算所消耗之固態前驅體。

【0051】 具有控制閥 90 及配件 95 之汲取管 92 定位於內部盤片 30、34、36、44 之經對準及耦接之支腳的中心通道 51 中。因此，汲取管 92 垂

直朝向容器 33 之底部 58 穿過內部通道 51。汲取管端部 55 安置於位於氣窗 52 處或氣窗 52 上方的容器之底部 58 的鄰近處。氣窗 52 安置於底部內部盤片 44 之中。氣窗 52 經配置以允許載體氣體流動至汲取管 92 以外。在經組裝之昇華器 100 中，氣體通道 59 由容器 33 之底表面 58 及底部內部盤片 44 形成。在某些情況下，氣體通道 59 經配置以加熱載體氣體。

【0052】 在操作中，在經由汲取管 92 引入至容器 33 中之前對載體氣體進行預加熱。或者，可加熱載體氣體，同時藉由底表面 58 使其流經氣體通道 59。根據本文中之教示藉由外部加熱器熱耦接及/或不斷加熱底表面 58。載體氣體隨後穿過氣體通道 45，該氣體通道 45 由內部盤片 44 之外壁 42 及外部盤片 62 之外壁 61 形成。氣體通道 45 通向內部盤片 44 之頂部。載體氣體持續流動到裝入環形槽 47、48 及 49 中的固態前驅體之上方。使來自環形槽 47、48 及 49 之經固體昇華之蒸氣與載體氣體混合且垂直朝上流經容器 33。

【0053】 儘管圖 3 揭示能夠將任何固態氟化反應物之蒸氣遞送至反應器的昇華器之一個具體實例，但一般技術者將認識到，在不偏離本文中之教示的情況下，其他昇華器設計亦可為適合的。最後，一般技術者將認識到，在不偏離本文中之教示的情況下，可使用其他遞送裝置，諸如 Jurcik 等人之 WO 2006/059187 中所揭示之安瓿將所揭示之氟化反應物遞送至半導體處理工具。

【0054】 反應器可為其中進行沈積法之裝置中的任何封閉體或腔室，諸如（但不限於）熔爐、平行板型反應器、冷壁型反應器、熱壁型反應器、單晶圓反應器、多晶圓反應器（亦即，熔爐）或處於適合於引起反

應物與氧化物層反應且形成揮發性氟化物質之條件下的其他類型之沈積系統。

【0055】 材料相容性測試對於確定氟化反應物中之任一者是否將與腔室材料反應且在短期或長期使用情況下降低其效能而言至關重要。腔室、閥門等之零件中所涉及之關鍵材料包括不鏽鋼、鋁、鎳、PCTFE、PVDF、PTFE 及其他金屬以及聚合物。有時此等材料暴露於較高溫度及壓力，其可促進其降解。計量方法可包括目視檢驗、重量量測、量測 SEM 中奈米尺度變化、拉伸強度、硬度等。如以下實施例中所示， NbF_5 不會蝕刻典型的腔室材料，諸如 Al_2O_3 及 SiO_2 。此為出人意料的，因為如先前技術中所論述，熟知 NbCl_5 會與反應器之二氧化矽側壁反應 (Surface and Coatings Technology, 260, 2014, 第 126-132 頁)。

【0056】 反應器內之溫度及壓力保持在適合於熱蝕刻之條件下。換言之，在將氟化反應物之蒸氣引入至腔室中之後，腔室內之條件要使得層之至少一部分得到蝕刻。一般技術者將認識到，「層之至少一部分得到蝕刻 (at least part of the layer is etched)」意謂層中之一些或全部與氟化反應物反應以形成揮發性氟化物質。舉例而言，根據每個蝕刻參數需要，反應器中之壓力可保持在約 1 Pa 與約 10^5 Pa 之間，更佳在約 25 Pa 與約 10^3 Pa 之間。同樣，反應器中之溫度可保持在約 50°C 與約 500°C 之間，較佳在約 100°C 與約 400°C 之間。一般技術者將認識到，「層之至少一部分得到蝕刻」意謂移除層中之一些或全部。

【0057】 可藉由控制基板固持器之溫度或控制反應器壁之溫度來控制反應器溫度。用於加熱基板之裝置為此項技術中已知。將反應器壁加熱

至足夠溫度來以足夠蝕刻速率及所需選擇性進行蝕刻。反應器壁可加熱至的非限制性例示性溫度範圍包括大約 100°C 至大約 500°C。當進行熱法時，蝕刻溫度可在大約 100°C 至大約 500°C 範圍內。

【0058】 亦可將惰性氣體引入至反應器中。惰性氣體可為 He、Ar、Xe、Kr、Ne 或其組合。在引入至腔室之前可混合氟化反應物之蒸氣與惰性氣體，其中惰性氣體佔所得混合物之大約 50% v/v 與大約 95% v/v 之間。或者，可將惰性氣體持續引入至反應器，同時以脈衝方式將氟化反應物之蒸氣引入至反應器。

【0059】 反應器內之蝕刻條件允許所揭示之氟化反應物與層反應且形成揮發性氟化物質。申請者咸信氟化物質具有自反應器排空之足夠揮發性。舉例而言，根據反應式 $3\text{NbF}_5 (\text{氣體}) + \text{Nb}_2\text{O}_5 (\text{固體}) \rightarrow \text{Nb(=O)F}_3 (\text{氣體})$ ，氟化鈮 (NbF_5) 可與氧化鈮 (Nb_2O_5) 反應以形成揮發性氧氟化鈮 (Nb(=O)F_3)。在另一實例中，根據反應式 $2\text{NbF}_5 (\text{氣體}) + \text{ZrO}_2 (\text{固體}) \rightarrow \text{ZrF}_4 (\text{氣體}) + 2\text{Nb(=O)F}_3 (\text{氣體})$ ，氟化鈮 (NbF_5) 可與氧化鋯 (ZrO_2) 反應以形成揮發性氟化鋯 (ZrF_4)。氟化鈮亦可與氧化鋯 (ZrO_2) 反應以形成揮發性氧氟化鋯 (ZrO_xF_y ，其中 $x = 0$ 至 2 (包括端點) 且 $y = 0$ 至 4 (包括端點))。申請者咸信其他氟化前驅體將以相同或相似方式反應。

【0060】 一般技術者將認識到，當層得到完全蝕刻時，本文所揭示之蝕刻方法進行到末尾。此可藉由在待蝕刻之層下置放蝕刻終止層或藉由對蝕刻方法進行計時來確定。或者或另外，亦可使用四極質譜法 (quadrupole mass spectrometry; QMS) 監測揮發性氟化物質之量的排氣。QMS 分析中揮發性氟化物質之數量的降低表明氟化反應物與層之間的反應減緩且接近方

法之末尾。

【0061】 視待移除之層而定，可將額外氟化反應物之蒸氣引入至反應器中。額外反應物可用於提供額外特定蝕刻特性，諸如選擇性蝕刻。額外氟化反應物可包括所揭示之反應物之組合或其他已知氟化蝕刻氣體之添加物，諸如 XeF_2 。

【0062】 可將氟化反應物循環地引入至反應器中。更特定言之，可在引入惰性氣體同時或之前遞送氟化反應物之蒸氣之脈衝，引起反應物-惰性氣體 2 步驟循環。此類型之引入允許控制蝕刻層之每一循環蝕刻厚度，有時被稱作原子層蝕刻。

【0063】 或者，可依序引入不同氟化反應物之蒸氣。舉例而言，在第一步驟中，引入 NbF_5 之蒸氣且與層反應。在第二步驟中，使用惰性氣體，諸如 N_2 或 Ar 吹掃任何過量 NbF_5 及反應物質。在第三步驟中，引入另一氟化反應物，諸如 ZrF_4 之脈衝。在第四步驟中，使用載體氣體，諸如 N_2 或 Ar 吹掃任何過量 ZrF_4 及反應物質。隨後重複步驟 1 至 4 以使得對蝕刻厚度進行精確控制。

【0064】 所揭示之方法可用於移除邏輯裝置、閃存裝置及 DRAM 裝置中之犧牲金屬氧化物硬式光罩；邏輯裝置中之閘極氧化物；閃存裝置中之阻擋氧化物；微影光罩；邏輯中之 MIM 電容器結構；及腔室壁上之氧化物沈積物。

【0065】 對於金屬層，諸如鎢、鉬、鈮、鈮、鈮、鈮、鈮、鈮、鈮或其組合，所揭示之蝕刻方法可放在氧化步驟之前。圖 8 為提供藉由依序氧化/氮化金屬膜且選擇性移除該膜之氧化/氮化部分來依序蝕刻金屬膜之順序的流

程圖。更特定言之，如圖 8 中所示，可對基板上之金屬層 (metallic/metal layer) 進行氧化或氮化以在金屬層之頂部上形成金屬氧化物層或金屬氮化物層。一般技術者將認識到，分別需要含氧或含氮反應物以進行氧化或氮化方法。舉例而言，可使用 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 、 N_2O 、 NO_2 、其自由基物質或其混合物來氧化金屬層。或者，可使用 NH_3 、 N_2H_4 、 $N(SiH_3)_3$ 、 $N(CH_3)H_2$ 、 $N(C_2H_5)H_2$ 、 $N(CH_3)_2H$ 、 $N(C_2H_5)_2H$ 、 $N(CH_3)_3$ 、 $N(C_2H_5)_3$ 、 $(SiMe_3)_2NH$ 、 $(CH_3)HNNH_2$ 、 $(CH_3)_2NNH_2$ 、其含氮自由基物質及其混合物來氮化金屬層。氧化或氮化步驟可使得整個金屬層得到氧化或氮化，尤其當該金屬層之厚度在大約 0.2 nm 至大約 200 nm 範圍內（包括端點）時。或者，氧化或氮化步驟可僅氧化或氮化金屬層之頂部表面。可隨後使用所揭示之氟化反應物移除金屬氧化物層或金屬氮化物層。可重複氧化/氮化步驟及蝕刻方法直到移除整個金屬層為止。

實施例

【0066】 提供以下非限制性實施例以進一步說明本發明之具體實施例。然而，該等實施例並不意欲包括所有在內且並不意欲限制本文所述之發明範圍。

【0067】 圖 4 為用於測試實施例 1-6 之設備的示意圖。該設備包括含有晶圓載物台 101 之反應器 400。將反應器 400 之壁加熱至 $120^\circ C$ 。將晶圓載物台 101 加熱至以下實施例中所指定之溫度。藉由裝載鎖定腔室 102 將晶圓轉移至晶圓載物台 101，該裝載鎖定腔室 102 連接至泵 108。簇射頭 103 位於反應器 400 之頂部中，且可藉由 RF 產生器 106 產生電漿。然而，實施例 1-6 中不使用電漿。乾燥泵 105 移除反應器 400 之內含物。

【0068】 經由管線 201 將氟化反應物自遞送裝置 200 引入至反應器 400。一般技術者將認識到，遞送裝置 200 可為圖 1 至圖 3 之裝置中之任一者或其變化形式。若需要，可加熱管線 201 以維持氟化反應物呈蒸氣形式。可經由管線 301 將惰性氣體 300，諸如 Ar 遞送至遞送裝置 200。亦可經由管線 302 將惰性氣體 300 遞送至反應器 400。

【0069】 一般技術者將認識到，管線 201、301 及 302 可包括諸多壓力計、止回閥、閥門及壓力調節器，且為了簡化圖式，並未將用於壓力調節之額外管線或旁通流包括在內。

實施例 1：藉由 NbF_5 蝕刻氧化物層之測試

【0070】 藉由原子層沈積將 336 Å、288 Å、364 Å、344 Å、337 Å 及 253 Å 厚之 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 及 Al_2O_3 層分別沈積於矽基板上。使用橢圓偏振儀測定各層之厚度。一般技術者將認識到，亦可使用掃描電子顯微術 (scanning electron microscopy; SEM)、透射電子顯微術 (transmission electron microscopy; TEM)、X 射線光電子光譜 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)、次級離子質譜分析 (secondary ionization mass spectroscopy; SIMS) 或歐傑電子光譜 (Auger Electron Spectroscopy; AES) 來量測層在蝕刻之前及之後的厚度。

【0071】 經由裝載鎖定腔室 102 將 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 TiO_2 及 Al_2O_3 基板及 1974 Å 厚之 SiO_2 基板引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於加熱至 200°C、300°C、350°C 或 400°C 之晶圓載物台 101 上。反應器 400 壓力維持在 5 托至 6 托下。將 NbF_5 置放於加熱至 74°C 之昇華器容器 200 中且以 255 sccm 用 Ar 載體氣體 300 將其蒸氣持續引入至反應器 400 中。在 30

秒及 60 秒 (200°C 及 300°C 下之實驗); 5 秒、10 秒、20 秒、30 秒及 60 秒 (350°C 下之實驗); 及 1 秒、3 秒、5 秒、10 秒、20 秒、30 秒及 60 秒 (400°C 下之實驗) 之後量測氧化物層之厚度。在 200°C 下, 在 30 秒及 60 秒之後氧化物層中無一者有所降低。

【0072】 在 300°C 下, Nb_2O_5 在 30 秒之後降低至 123 Å 且在 60 秒之後降低至 33 Å, Ta_2O_5 在 30 秒之後降低至 106 Å 且在 60 秒之後降低至 14 Å, TiO_2 在 30 秒之後降低至 261 Å 且在 60 秒之後降低至 216 Å。

【0073】 在 350°C 下, Nb_2O_5 在 5 秒之後降低至 218 Å 且在 10 秒之後降低至 31 Å; Ta_2O_5 在 5 秒之後降低至 174 Å 且在 10 秒之後降低至 55 Å; ZrO_2 在 10 秒之後降低至 344 Å, 在 20 秒之後降低至 337 Å, 在 30 秒之後降低至 329 Å 且在 60 秒之後降低至 305 Å; HfO_2 在 10 秒之後降低至 340 Å, 在 20 秒之後降低至 339 Å, 在 30 秒之後降低至 337 Å 且在 60 秒之後降低至 334 Å; 且 TiO_2 在 5 秒之後降低至 276 Å, 在 10 秒之後降低至 257 Å, 在 20 秒之後降低至 96 Å 且在 30 秒之後降低至 57 Å。

【0074】 申請者在 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 及 TiO_2 層在 350°C 及 400°C 下完全蝕刻之後及 ZrO_2 層在 400°C 下完全蝕刻之後觀測到含氟層沈積。當形成沈積物時, 沈積速率隨時間降低。換言之, 蝕刻方法開始時之蝕刻速率要比蝕刻方法即將結束之際的蝕刻速率快。此效應可能夠藉由控制蝕刻劑引入時間來加以控制。

【0075】 在 400°C 下, Nb_2O_5 在 1 秒之後降低至 254 Å, 在 3 秒之後降低至 142 Å 且在 5 秒之後降低至 43 Å; Ta_2O_5 在 1 秒之後降低至 217 Å, 在 3 秒之後降低至 89 Å, 在 5 秒之後降低至 73 Å 且在 10 秒之後降低至 53 Å;

ZrO₂ 在 5 秒之後降低至 217 Å 且在 10 秒之後降低至 120 Å；HfO₂ 在 10 秒之後降低至 336 Å，在 20 秒之後降低至 298 Å，在 30 秒之後降低至 292 Å 且在 60 秒之後降低至 291 Å；且 TiO₂ 在 5 秒之後降低至 270 Å 在 10 秒之後降低至 157 Å。

【0076】 圖 5 顯示隨 NbF₅ 引入時間及溫度而變化之此等蝕刻速率(埃/秒)。

【0077】 表 1 顯示隨溫度而變化之膜蝕刻速率（埃/秒）。

表 1 藉由 NbF₅ 之氧化物蝕刻速率之彙總

NbF ₅	200°C	300°C	350°C	400°C
層				
Nb ₂ O ₅	0	5	30.1 /D	63.4 /D
Ta ₂ O ₅	0	4.5	23.1 /D	65.6 /D
ZrO ₂	0	0	0.9	24.2 /D
HfO ₂	0	0	0.12	2.4
TiO ₂	0	2	11.7 /D	18.1 /D
Al ₂ O ₃	0	0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0

^a 蝕刻速率提供為各時間段各溫度下的蝕刻速率（etch rate；ER）之平均值（例如，對於 200°C 及 300°C，=[(30 秒時之 ER + 60 秒時之 ER)/2]；對於 350°C，=[(5 秒時之 ER + 10 秒時之 ER + 20 秒時之 ER + 30 秒時之 ER + 60 秒時之 ER)/5]；等）。

D 初始層完全蝕刻之後觀測到膜沈積

實施例 2：藉由 NbF₅ 蝕刻氮化物層之測試

【0078】 製備 TiN（200 Å）、TaN（280 Å）及 SiN（500 Å）層。經由裝載鎖定腔室 102 將含有氮化物層之基板引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於加熱至 350°C、400°C 或 425°C 之晶圓載物台 101 上。反應器 400 壓力固定在 5 托至 6 托下。將 NbF₅ 置放於加熱至 74°C 之容器 200 中且以 255 sccm 用 Ar 載體氣體 300 將其蒸氣引入至反應器 400 中。在 5 秒、10 秒、15 秒、30 秒之後使用掃描電子顯微鏡（SEM）量測 TiN 及 TaN 層之厚度。在 30 秒

及 90 秒之後使用橢圓偏光計量測 SiN 層之厚度。氮化物膜中之任一者的膜厚度未發生變化且在任何溫度下未觀測到蝕刻。表 2 顯示隨 NbF₅ 引入時間及溫度而變化之膜蝕刻速率（埃/秒）之彙總。

表 2 藉由 NbF₅ 之氮化物蝕刻速率之彙總

NbF ₅	350°C	400°C	425°C
層	蝕刻速率[Å /sec] ^a		
TiN	0	0	-
TaN	0	0	-
SiN	-	-	0

^a 蝕刻速率提供為各時間段的蝕刻速率（ER）之平均值（亦即，對於 TiN 及 TaN，=[(5 秒時之 ER + 10 秒時之 ER + 15 秒時之 ER + 30 秒時之 ER)/4]或對於 SiN，=[(30 秒時之 ER + 90 秒時之 ER)/2]）。

- 未進行實驗

實施例 3：藉由 VF₅ 蝕刻氧化物及氮化物層之測試

【0079】 經由鎖定鎖定腔室 102 將 Nb₂O₅、Ta₂O₅、ZrO₂、HfO₂、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、TiN 及 TaN 基板引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於加熱至 150°C、200°C、300°C、350°C 或 400°C 之晶圓載物台 101 上。

【0080】 反應器 400 壓力維持在 5 托至 6 托下。將 VF₅ 置放於室溫下之容器 200 中。在無任何載體氣體之情況下，將蒸氣持續引入至反應器 400 中。

【0081】 圖 6 顯示隨 VF₅ 引入時間及溫度而變化的不同氧化物層之厚度。在 150°C 下引入總 VF₅ 30 秒及 90 秒之後；在 200°C 下 10 秒及 30 秒之後；在 300°C 下 3 秒、5 秒、6 秒、8 秒及 30 秒之後；在 350°C 下 2 秒、3 秒、5 秒、10 秒及 30 秒之後；且在 400°C 下 1 秒、2 秒、3 秒、5 秒、10 秒及 30 秒之後藉由橢圓偏光計量測氧化物層之厚度。

【0082】 表 3 顯示隨 VF₅ 引入時間及溫度而變化之膜蝕刻速率（埃/

秒)之彙總。藉由橢圓偏光計量測氧化物層及 SiN 且藉由 SEM 觀測 TiN 及 TaN。

表 3 藉由 VF5 之蝕刻速率之彙總

VF ₅	150°C	200°C	300°C	350°C	400°C
層	蝕刻速率[Å /sec] ^a				
Nb ₂ O ₅	1.6	24.0	64.4 /D	60.6 /D	137.7 /D
Ta ₂ O ₅	0.15	1.3	36.9 /D	89.3 /D	102.6 /D
ZrO ₂	0	0	0	0	6.6
HfO ₂	0	0	0	0	0
TiO ₂	0.13	2.7	50.7 /D	90.7 /D	137.5 /D
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0
TiN	E	E	E	E	14.4
TaN	-	E	E/D	E/D	E/D

^a 蝕刻速率提供為各時間段各溫度下的蝕刻速率(ER)之平均值(例如,在 150°C 下,=[(30 秒時之 ER + 90 秒時之 ER)/2];在 200°C 下,=[(10 秒時之 ER + 30 秒時之 ER)/2];等)。

- 未進行實驗
- E 經蝕刻
- D 初始層完全蝕刻之後觀測到膜沈積
- E/D 觀測到蝕刻及沈積

實施例 4：藉由 MoF₆蝕刻氧化物及氮化物層之測試

【0083】 經由鎖定鎖定腔室 102 將 Nb₂O₅、Ta₂O₅、ZrO₂、HfO₂、TiO₂、Al₂O₃、SiO₂、TiN、TaN 及 SiN 基板引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於加熱至 150°C、200°C、300°C、350°C、400°C 或 425°C 之晶圓載物台 101 上。

【0084】 反應器 400 壓力維持在 5 托至 6 托下。將 MoF₆置放於室溫下之容器 200 中。在無任何載體氣體之情況下，將 MoF₆蒸氣持續引入至反應器 400 中。

【0085】 圖 7 顯示隨 MoF₆引入時間及溫度而變化的不同氧化物層之厚度。在 150°C 下引入總 MoF₆ 10 秒、20 秒及 30 秒之後；在 200°C 下 1 秒、3 秒、10 秒及 30 秒之後；在 300°C 下 1 秒、3 秒、10 秒、20 秒及 30 秒之後；

在 350℃ 下 1 秒、3 秒、5 秒、10 秒、20 秒及 30 秒之後；且在 400℃ 下 1 秒、2 秒、10 秒及 30 秒之後藉由橢圓偏光計量測氧化物層及 SiN。藉由 SEM 量測 TiN 及 TaN。表 4 顯示隨 MoF₆ 引入時間及溫度而變化之膜蝕刻速率（埃/秒）之彙總。

表 4 藉由 MoF₆ 之蝕刻速率之彙總

MoF ₆	150℃	200℃	300℃	350℃	400℃	425℃
層	蝕刻速率[Å/sec]					
Nb ₂ O ₅	13.5	90.0	185	>330	>330	>330
Ta ₂ O ₅	0	67.7	247	>287	>287	>287
ZrO ₂	0	0	0.46	6.7	~370	>370
HfO ₂	0	0	0	1.9	76.1	E/D
TiO ₂	0	1.7	153	>315	>315	>315
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0	0
TiN	0	E	E	E	E	E
TaN	0	0	E/D	E/D	E/D	E/D
SiN	-	-	0.46	3.8	5.1	12.8

^a 蝕刻速率提供為各時間段各溫度下的蝕刻速率（ER）之平均值（亦即，對於 150℃，=[(10 秒時之 ER + 20 秒時之 ER+ 30 秒時之 ER)/3]；對於 200℃，=[(1 秒時之 ER + 3 秒時之 ER + 10 秒時之 ER + 30 秒時之 ER)/4]；等）。

- 未進行實驗

E 經蝕刻

E/D 初始層完全蝕刻之後觀測到蝕刻及沈積

實施例 5：藉由 VF₅藉由脈衝模式蝕刻氧化物層之測試

【0086】 經由鎖定鎖定腔室 102 將 ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、HfO₂ 及 TiO₂ 基板引入至圖 4 之熱反應器 100 中且置放於加熱至 300℃、350℃、400℃之晶圓載物台 101 上。

【0087】 反應器 100 壓力維持在 1 托下。將 VF₅置放於 74℃溫度下之容器 200 中。藉由脈衝模式（1 秒引入/5 秒吹掃作為 1 次循環）將其蒸氣引入至反應器 100 中。在 5 次、10 次、20 次、30 次及 60 次循環之後藉由橢圓偏光計量測膜厚度且估算蝕刻速率。每一溫度（℃）之蝕刻速率（埃/循環）

彙總在表 5 中：

表 5 藉由 VF5 之蝕刻速率 a 之彙總

溫度 (°C)	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ZrO ₂	HfO ₂	TiO ₂
300	7.73	2.86	0.2	0	1.15
350	20.1	9.5	3.6	0.67	-
400	69.1	20.9	12.2	2.6	-

^a 蝕刻速率提供為各循環各溫度下的蝕刻速率 (ER) 之平均值 (亦即，對於 300°C，=[(5 次循環之後之 ER + 10 次循環之後之 ER + 20 次循環之後之 ER + 30 次循環之後之 ER + 60 次循環之後之 ER)/5]；等)。
- 未進行實驗。

實施例 1-5 之彙總

【0088】 如可見，在 150°C 至 425°C 範圍內之溫度下自 NbF₅、VF₅ 及 MoF₆ 蝕刻劑幾乎未出現乃至未出現 Al₂O₃ (○) 及 SiO₂ (⊕) 層之蝕刻。因此，Al₂O₃ 及 SiO₂ 可用作蝕刻終止層或當使用 NbF₅、VF₅ 及 MoF₆ 作為蝕刻劑時，可將其用作基板。

【0089】 對比而言，Nb₂O₅ (◆)、Ta₂O₅ (□) 及 TiO₂ (⋈) 層在大於 300°C 之溫度下經 NbF₅ 蝕刻且蝕刻量隨溫度增加而增加。因此，可視所需控制而調整 NbF₅ 蝕刻法之溫度。換言之，對於需要高精度之方法，可進行具有較低蝕刻速率 (大約 5 Å/sec) 之低溫方法 (亦即，低於 300°C)。對於不需要如此高之精確度的方法，諸如自腔室壁移除氧化物，溫度可有所增加。

【0090】 在 300°C 下幾乎未出現乃至未出現 ZrO₂ (▲)、HfO₂ (×) 及 TiO₂ (⋈) 之蝕刻。在 350°C 下，ZrO₂ 蝕刻最小且 HfO₂ 以小於 5 Å/sec 得到蝕刻。對比而言，在 350°C 下 TiO₂ 以近似 20 Å/sec 被附接。因此，350°C 提供自 HfO₂ 及/或 ZrO₂ 基板選擇性蝕刻 TiO₂ 之良好溫度。在 400°C 下 HfO₂ 之蝕刻保持小於 5 Å/sec。然而，在 400°C 下 TiO₂ 及 ZrO₂ 均以大約 20 Å/sec 得到蝕刻。因此，400°C 提供自 HfO₂ 基板選擇性蝕刻 TiO₂ 及/或 ZrO₂ 之良好溫度。

【0091】 對比而言，藉由使用 VF_5 ， TiN 及 TaN 在低溫 ($< 200^\circ\text{C}$) 下得到蝕刻。藉由使用 MoF_6 ， SiN 自 300°C 得到蝕刻。

【0092】 一般技術者將認識到，溫度及蝕刻速率可自不同反應器而有所變化。同樣，替代氟化反應物之反應性可自 NbF_5 、 VF_5 及 MoF_6 蝕刻劑之反應性而有所變化。然而，上述結果表明，所揭示之反應物可用於自不同基板且以不同蝕刻速率選擇性蝕刻氧化物及氮化物層，使得其成為未來氧化物及氮化物移除方法，諸如 CMOS 閘極堆疊之極佳候選物。

實施例 6：經由氧化隨後蝕刻進行金屬層蝕刻

【0093】 (金屬氧化物形成) 經由裝載鎖定腔室 102 將 W 金屬基板引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於在 350°C 下加熱之晶圓載物台 101 上。將 300 sccm 之臭氧氣體引入至反應器持續 10 分鐘且氧化 W 晶圓之表面以形成大約 120 nm 厚之氧化鎢 (WO_x , $x=1$ 至 4) 層。如圖 9A 中所示，藉由掃描電子顯微術，且如圖 9b、圖 9c 及圖 9d 中所示，藉由能量色散 X 射線 (EDX) 映射確認形成氧化鎢。圖 9b 為用於圖 9c 及圖 9d 之基本映射的 EDX 基底影像。圖 9c 顯示 W 之強度：其中底層 TiN/SiO_2 層中未顯著可見 W 且上部 WO_x 層中 W 濃度較低。基於 W 信號，圖 9c 中 TiN/Ti 及 SiO_2 層之間的區別並不可能。圖 9d 顯示 O 之強度：其中 O 顯示在 WO_x 層及 SiO_2 層中且 W 及 TiN/Ti 層中沒有氧。基於鄰信號，圖 9d 中 W 及 TiN/Ti 層之間的區別並不可能。

【0094】 (金屬氧化物蝕刻) 量測氧化鎢厚度之後，經由裝載鎖定腔室 102 將 WO_x 基板重新引入至圖 4 之熱反應器 400 中且置放於加熱至 300°C 、 350°C 或 400°C 之晶圓載物台 101 上。一般技術者將認識到，出於量測

目的移除基板且在正常處理期間不需要自熱反應器 400 移除基板。換言之，可自金屬基板形成氧化物層且在不自腔室移除之情況下進行蝕刻。

【0095】 反應器 400 壓力維持在 5 托至 7 托下。將 NbF_5 之固體形式置放於 74°C 溫度下之昇華器容器 200 中。將其蒸氣引入至反應器 400 中。在 300°C 下在 200 秒之後；在 350°C 下在 5 秒、10 秒及 15 秒之後；且在 400°C 下在 1 秒、2 秒及 3 秒之後進行 SEM 量測。

【0096】 圖 10 至圖 12 顯示在不同溫度下進行氧化物移除方法的金屬膜之厚度演變。更特定言之，圖 10 為在 300°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 200 秒之後殘留的大約 100 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像。圖 11a 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 5 秒之後殘留的大約 52 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像。圖 11b 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 10 秒之後殘留的大約 45 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像。圖 11c 為在 350°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 15 秒之後殘留的大約 25 nm 厚之氧化鎢層的 SEM 影像。圖 12a 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 1 秒之後殘留的氧化鎢層之 SEM 影像。圖 12b 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻 2 秒之後殘留的氧化鎢層之 SEM 影像。圖 12c 為在 400°C 下藉由 NbF_5 蝕刻氧化鎢層 3 秒之後殘留的鎢層之 SEM 影像，該蝕刻使得氧化鎢層得到完全移除。同樣，蝕刻速率隨溫度增加而增加。因此，可視所需控制而調整 NbF_5 蝕刻法之溫度。換言之，對於需要高精度之方法，可進行具有較低蝕刻速率之低溫方法（亦即，低於 300°C）。對於不需要如此高之精確度的方法，諸如自腔室壁移除氧化物，溫度可有所增加。

【0097】 儘管已以兩步驟方法形式在研發設施中進行，但上述測試結果表明，可進行循環的金屬氧化及金屬氧化物蝕刻方法以移除較厚金屬層

(例如，厚度為大於 200 nm 之金屬層)。申請者咸信，厚度在大約 0.2 nm 至大約 200 nm 範圍內（包括端點）之金屬氧化物層可在一個步驟中得到氧化或氮化，其理所當然視金屬及氧化/氮化條件而定。

【0098】 雖然已展示且描述本發明之具體實例，但熟習此項技術者可在不偏離本發明之精神或教示之情況下對其進行修改。本文所述之具體實例僅具例示性而無限制性。可對組成物及方法進行諸多變更及修改且此等變更及修改屬於本發明之範圍內。因此，保護範圍不限於本文所述之具體實例，而僅受隨附申請專利範圍限制，該範圍應包括申請專利範圍之標的物之所有等效物。

【符號說明】

【0099】

- 1：氟化反應物遞送裝置
- 2：容器
- 3：入口導管
- 4：出口導管
- 5：配件
- 6：閥門
- 7：閥門
- 8：入口導管之端部
- 9：出口導管之端部
- 10：控制閥
- 11：氟化反應物

- 12：出口管
- 14：視情況選用之加熱元件
- 15：可密封頂部
- 18：密封部件
- 20：墊片
- 30：內部盤片
- 31：開口/外部氣體通道
- 33：容器
- 34：內部盤片
- 35：外部氣體通道
- 36：內部盤片
- 37：外部氣體通道
- 40：同心壁
- 41：同心壁
- 42：同心壁
- 44：內部盤片
- 45：外部氣體通道
- 47：同心槽/環形槽
- 48：同心槽/環形槽
- 49：同心槽/環形槽
- 50：支腳
- 51：內部通道

- 52：氣窗
- 55：汲取管端部
- 56：內部氣體通道
- 58：容器 33 之底部
- 59：氣體通道
- 61：外部盤片 62 之外壁
- 62：外部盤片
- 64：環形槽
- 65：環形槽
- 66：環形槽
- 68：壁
- 69：壁
- 70：壁
- 78：外部盤片
- 79：內部氣體通道
- 82：外部盤片
- 83：內部氣體通道
- 86：外部盤片
- 87：開口/內部氣體通道
- 90：控制閥
- 92：汲取管
- 95：配件

- 100：昇華器
- 101：晶圓載物台
- 102：裝載鎖定腔室
- 103：簇射頭
- 105：乾燥泵
- 106：RF 產生器
- 108：泵
- 200：遞送裝置
- 201：管線
- 300：惰性氣體
- 301：管線
- 302：管線
- 400：反應器

申請專利範圍

1. 一種使用氟化反應物自基板移除層之方法，該方法包含以下步驟：(a) 將該氟化反應物之蒸氣引入至裏面安置有基板之反應器中，該基板上具有層，及 (b) 自該基板蝕刻該層之至少一部分，該氟化反應物具有式 MF_x ，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）且 M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo 及 W。
2. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該氟化反應物係選自由以下組成之群： VF_5 、 NbF_5 、 MoF_6 、 WF_6 、 $NbF_5(SET)$ 及 $NbF_4(SET)_2$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基板為矽晶圓、氧化矽、不鏽鋼、氮化鋁或氧化鋁。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中該層為金屬層，該方法進一步包含 (c) 在步驟 (a) 引入該氟化反應物之蒸氣之前氧化或氮化該金屬層。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該金屬層係選自由以下組成之群：鎢層、鉬層、鉭層、鈮層、釩層、鈐層、鈳層、鈦層及其組合。
6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其進一步包含重複步驟 (c)、(a) 及 (b)。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中該基板為氧化矽、氧化鋁、或矽晶圓，且該層係選自由以下組成之群：氧化鈦、氧化鈳、氧化鈐、氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉬、氧化鎢及其組合。
8. 一種用於自基板選擇性蝕刻層之乾式蝕刻方法，其藉由使氟化反應物之蒸氣與該層反應以形成揮發性氟化物質，該氟化反應物具有式 MF_x ，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）且 M 為選自由以下組成之群的元

素：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo 及 W。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氟化反應物係選自由以下組成之群：VF₅、NbF₅、MoF₆、WF₆、NbF₅(SEt)及 NbF₄(SEt)₂。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該基板為不鏽鋼、氧化矽、氧化鋁、矽晶圓或氮化鋁。
11. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項之方法，其中該層為金屬層，該方法進一步包含在使該氟化反應物之蒸氣與該層反應之前氧化或氮化該金屬層。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該金屬層係選自由以下組成之群：鎢層、鉬層、鉭層、鈮層、釩層、鈐層、鈳層、鈦層及其組合。
13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，該方法進一步包含重複該等氧化或氮化及反應步驟。
14. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項之方法，其中該基板為氧化矽、氧化鋁、或矽晶圓，且該層係選自由以下組成之群：氧化鈦、氧化鈳、氧化鈐、氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉬、氧化鎢及其組合。

圖式

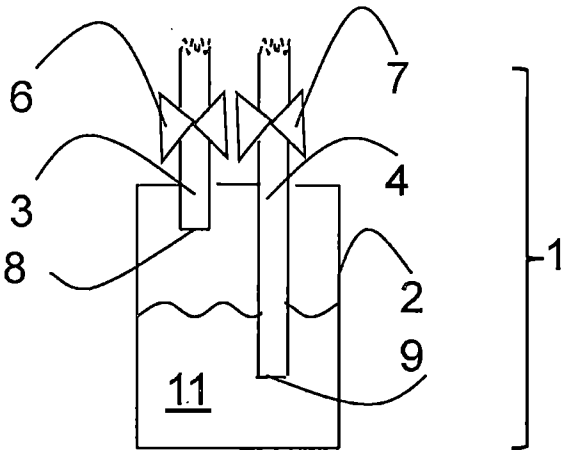


圖1

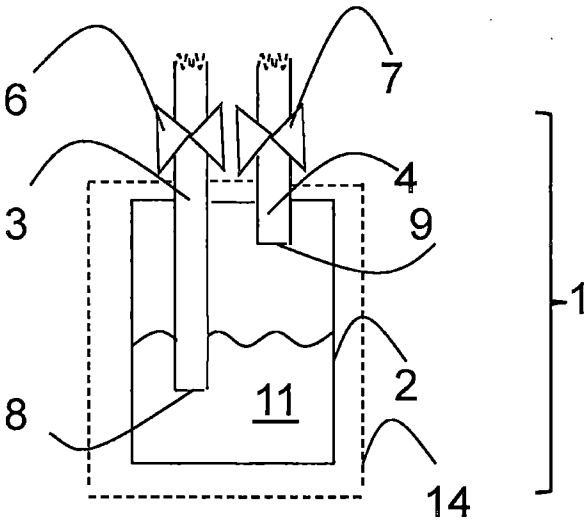


圖2

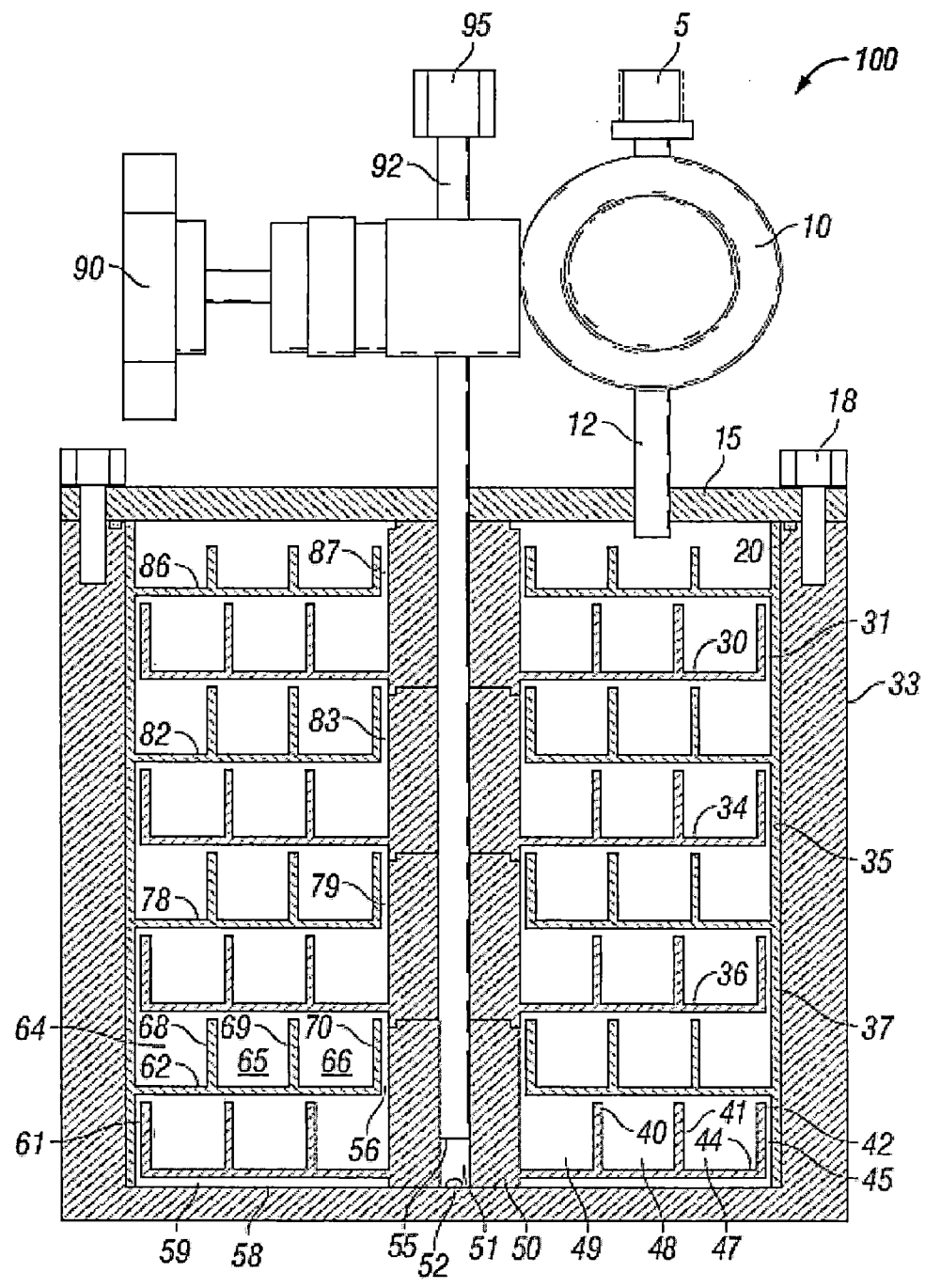


圖3

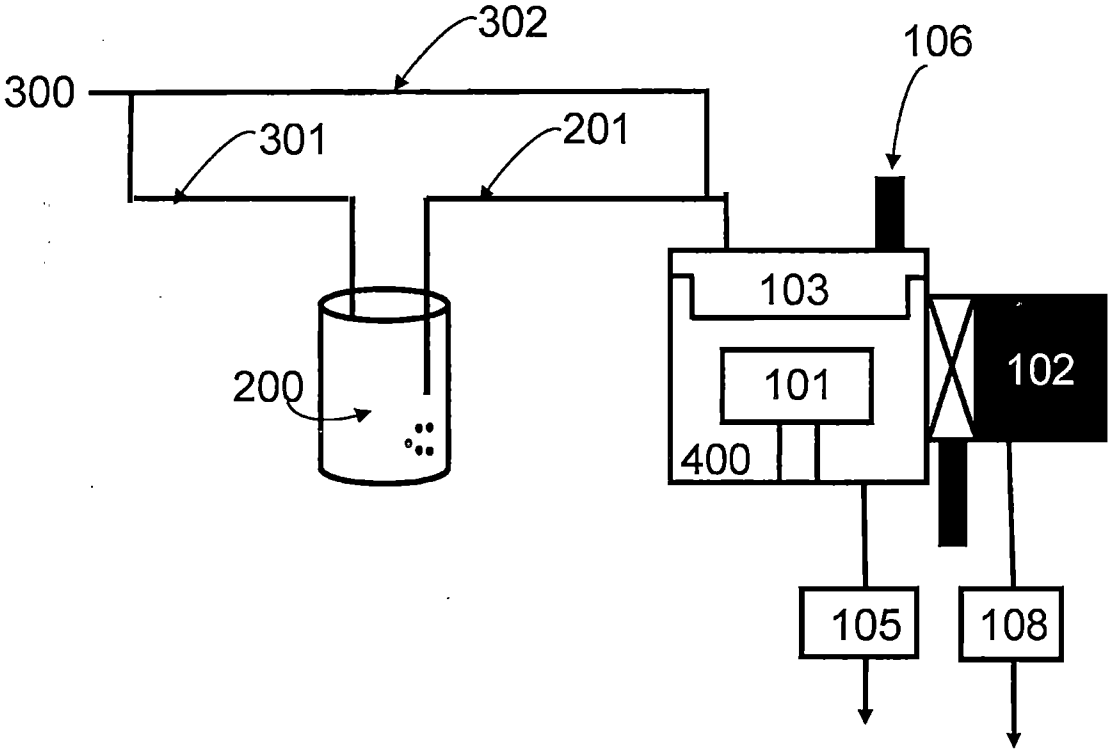


圖4

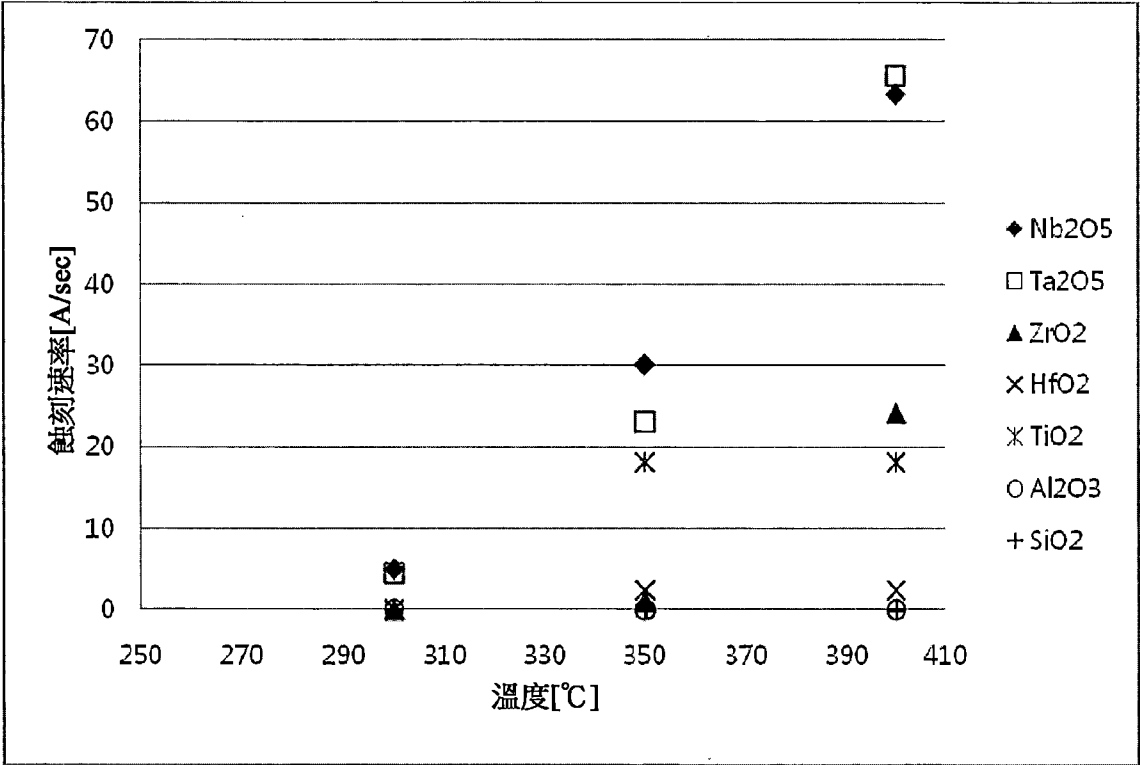


圖5

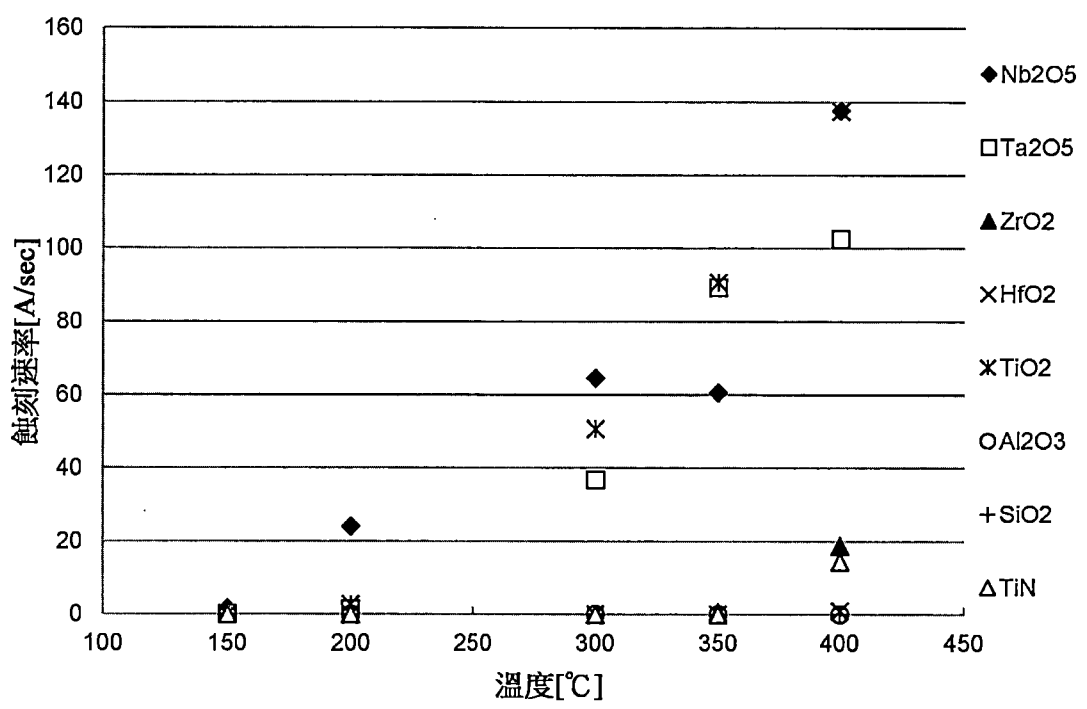


圖6

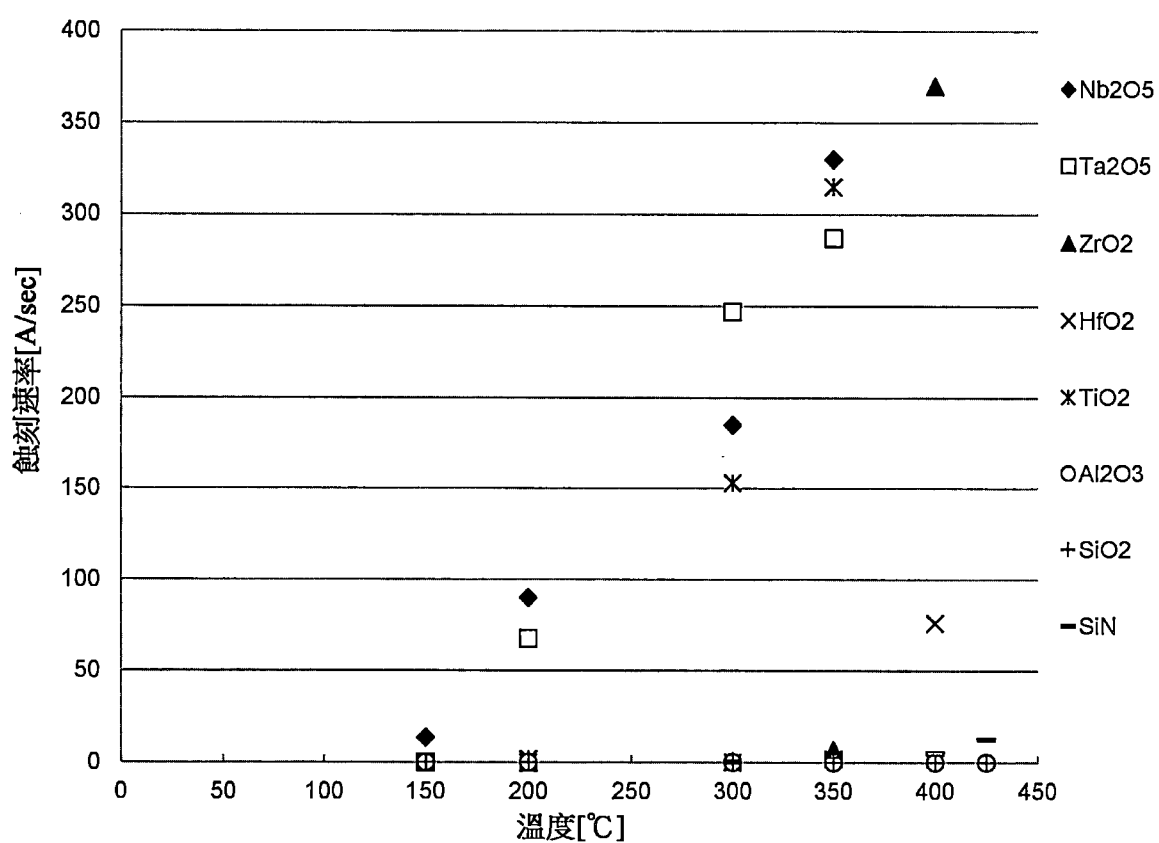


圖7

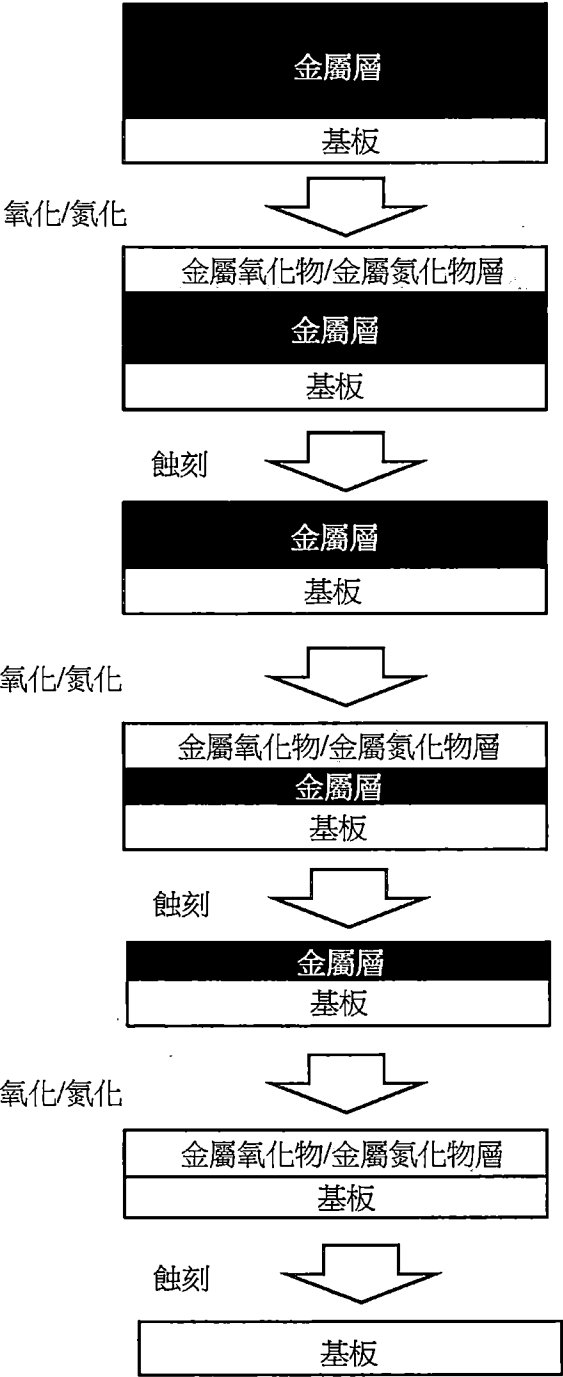


圖8

申請專利範圍

1. 一種使用氟化反應物自基板移除層之方法，該方法包含以下步驟：(a) 將該氟化反應物之蒸氣引入至裏面安置有基板之反應器中，該基板上具有層，及 (b) 自該基板蝕刻該層之至少一部分，該氟化反應物具有式 MF_x ，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）且 M 為選自由以下組成之群的元素：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo 及 W。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氟化反應物係選自由以下組成之群： VF_5 、 NbF_5 、 MoF_6 、 WF_6 、 $NbF_5(SET)$ 及 $NbF_4(SET)_2$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基板為矽晶圓、氧化矽、不鏽鋼、氮化鋁或氧化鋁。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中該層為金屬層，該方法進一步包含 (c) 在步驟 (a) 引入該氟化反應物之蒸氣之前氧化或氮化該金屬層。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該金屬層係選自由以下組成之群：鎢層、鉬層、鉭層、鈮層、釩層、鈐層、銨層、鈦層及其組合。
6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其進一步包含重複步驟 (c)、(a) 及 (b)。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之方法，其中該基板為氧化矽、氧化鋁、或矽晶圓，且該層係選自由以下組成之群：氧化鈦、氧化銨、氧化鈐、氧化釩、氧化鉭、氧化鉬、氧化鎢及其組合。
8. 一種用於自基板選擇性蝕刻層之乾式蝕刻方法，其藉由使氟化反應物之蒸氣與該層反應以形成揮發性氟化物質，該氟化反應物具有式 MF_x ，其中 x 在 2 至 6 範圍內（包括端點）且 M 為選自由以下組成之群的元

素：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo 及 W。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氟化反應物係選自由以下組成之群： VF_5 、 NbF_5 、 MoF_6 、 WF_6 、 $\text{NbF}_5(\text{SEt})$ 及 $\text{NbF}_4(\text{SEt})_2$ 。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該基板為不鏽鋼、氧化矽、氧化鋁、矽晶圓或氮化鋁。
11. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項之方法，其中該層為金屬層，該方法進一步包含在使該氟化反應物之蒸氣與該層反應之前氧化或氮化該金屬層。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該金屬層係選自由以下組成之群：鎢層、鉬層、鉭層、鈮層、釩層、鈐層、鈳層、鈦層及其組合。
13. 如申請專利範圍第 11 項之方法，該方法進一步包含重複該等氧化或氮化及反應步驟。
14. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項中任一項之方法，其中該基板為氧化矽、氧化鋁、或矽晶圓，且該層係選自由以下組成之群：氧化鈦、氧化鈳、氧化鈐、氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉬、氧化鎢及其組合。