[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 16/455

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410102394.8

[43] 公开日 2005 年 6 月 8 日

[11] 公开号 CN 1624194A

[22] 申请日 2004.11.15
[21] 申请号 200410102394.8
[30] 优先权
[32] 2003.11.13 [33] US [31] 10/712,495
[71] 申请人 波克股份有限公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 F·詹森

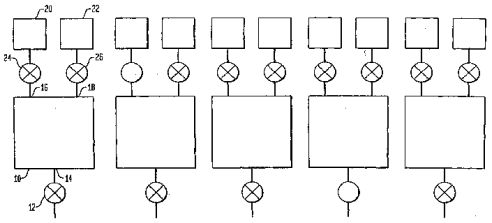
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 周承泽

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 4 页

[54] 发明名称 原子层沉积方法和设备

[57] 摘要

本发明描述了一种原子层沉积设备和方法，其中在气压梯度下而无泵送的作用下将前体气体被输送到反应室中。



ISSN1008-4274

1. 一种原子层沉积设备，包括：

有着至少一个进口(16，18)和至少一个出口(14)的工艺反应室(10)，

通过第一气流路径连接工艺反应室(10)的用来接收第一前体气体的第一辅助室(20)，

至少一个位于工艺反应室(10)的进口(16)和第一辅助室(20)之间的第一气流路径中的第一前体气体阀(24)，

通过第二气流路径连接工艺反应室(10)的用来接收第二前体气体的第二辅助室(22)，

至少一个位于工艺反应室(10)的进口(18)和第二辅助室(22)之间的第二气流路径中的第二前体气体阀(26)，和

连接工艺反应室(10)的至少一个出口(14)的排气泵，其中第一气流路径和第二气流路径没有质量流量控制器。

2. 如权利要求 1 的原子层沉积设备，其特征在于，第一辅助室(20)连接到第一前体气体供应而第二辅助室(22)连接到第二前体气体供应。

3. 如权利要求 2 的原子层沉积设备，其特征在于，第一前体气体供应和第二前体气体供应是相同或不同的，并由选自加压气体罐和加热室的来源得到。

4. 如权利要求 1 的原子层沉积设备，其特征在于，该工艺反应室(10)包括一个基体固定器(30)。

5. 如权利要求 1 的原子层沉积设备，其特征在于，所述设备进一步包括在工艺反应室(10)的出口(14)和排气泵之间的阀(12)。

6. 如权利要求 1 的原子层沉积设备，其特征在于，所述设备进一步包括一个用来接收净化气的第三辅助室(28)，连接到工艺反应室(10)的第三辅助室(38)。

7. 如权利要求 6 的原子层沉积设备，其特征在于，该第三辅助室(38)连接到净化气供应。

8. 如权利要求 6 的原子层沉积设备，其特征在于，所述设备进一步包括在第三辅助室(38)和工艺反应室(10)之间的阀。

9. 如权利要求3的原子层沉积设备，其特征在于，第一前体气体供应包含四氯化钛。

10. 如权利要求3的原子层沉积设备，其特征在于，第二前体气体供应包含氨气。

11. 一种输送前体气体的方法，包括：

关闭位于第一辅助室和工艺反应室的进口之间的第一前体气体阀，

关闭位于第二辅助室和工艺反应室的进口之间的第二前体气体阀，

降低工艺反应室中的气压，

打开第一前体气体阀，

使得只在气压梯度的作用下第一前体气体从第一辅助室流入工艺反应室进口，

关闭第一前体气体阀，

降低工艺反应室中气压，

打开第二前体气体阀，

使得只在气压梯度的作用下第二前体气体从第二辅助室流入工艺反应室的进口，并关闭第二前体气体阀。

12. 如权利要求11的输送前体气体的方法，其特征在于，所述方法进一步包括：在打开第二前体气体阀之前利用惰性气体吹扫工艺反应室，并降低工艺反应室中的气压。

13. 如权利要求12的输送前体气体的方法，其特征在于，所述方法进一步包括：在打开第一前体气体阀之前利用惰性气体吹扫工艺反应室，并降低该工艺反应室中的气压。

14. 如权利要求11的输送前体气体的方法，其特征在于，第一前体气体选自：$Zr(OC_4H_9)_4$，$ZrCl_4$，$HfCl_4$，$Hf(N(CH_3)_2)_4$，$Hf(N(CH_2CH_3)_2)_4$，$Hf(N(CH_3C_2H_5))_4$，$Y(thd)_3$，$Al(CH_3)_3$，DMAH-EPP，TDMAT，$TiCl_4$，$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$，$TaCl_5$，$Ta(OC_2H_5)_5$，$Sr(C_5iPr_3H_2)_2$和$Zn(CH_2CH_3)_2$。

15. 如权利要求11的输送前体气体的方法，其特征在于，第二前体气体选自：NH_3，O_2，H_2O，O_3，N_2和H_2。

16. 如权利要求11的输送前体气体的方法，其特征在于，所述方法进一步包括：提供一个连接到第一辅助室连接的第一前体气体供应和一个连接到第二

辅助室连接的第二前体气体供应。

17. 如权利要求 16 的输送前体气体的方法，其特征在于，所述方法进一步包括：在关闭第一前体气体阀之后第一前体气体从第一前体气体供应流向第一辅助室和在关闭第二前体气体阀之后第二前体气体从第二前体气体供应流向第二辅助室。

18. 如权利要求 11 或 16 的输送前体气体的方法，其特征在于，第一前体气体包括四氯化钛和第二前体气体包括氨气。

19. 如权利要求 13 的输送前体气体的方法，其特征在于，惰性气体是氩气。

原子层沉积方法和设备

背景技术

本发明涉及原子层沉积。更确切地说本发明提供了一种设备和方法，该设备和方法中从辅助室通过气压均衡方法将前体气体输送到工艺反应室中。只是由于两个室之间的气压梯度该前体气体从辅助室流入反应室中从而减少使用过多的前体气体并确保原子层沉积方法中产生的层的空间均匀性。

原子层沉积是一种将十分薄的膜沉积到表面的方法。按序将单个前体气体喷向表面，通常是晶片，而不是在气相中混合前体。每种前体气体以每次只在表面沉积一层的方式同该表面反应以形成原子层。

优选地，每种前体气体只是在沉积表面才同彼此反应。为了防止不同前体气体之间的直接接触，经常在引入前体气体到工艺反应室中插入净化气流。

在引入前体气体到工艺反应室的现有步骤中存在几处缺陷。吸附到目标表面上形成的前体层的厚度取决于该气体和目标表面的碰撞率，和局部气压。当前体气体沿流水线输送时，气压沿流水线变化并因此，目标表面不能均匀吸附气体。第二，被输送的前体气体的主要部分并没有形成单层，而是流过系统被浪费了。用来计量进入工艺反应室的前体气体的质量流量控制器的相对慢的反应也是促成气体利用不足的因素之一。实际上，作为原子层方法的部分步骤设定质量流量控制器以输送预定量气流到反应室之后，该气流经常保持不变并只在工艺反应室和处理泵之间转换。除前体气体的大量浪费之外，由于在前极管道，泵和废料系统中的大量反应该步骤导致了泵送问题。

发明概述

本发明的目的在于提供一种原子层沉积设备和方法，该设备和方法可避免不需要的前体气体压缩。

本发明的另一个目的在于提供一种原子层沉积设备和方法，该设备和方法使得前体气体的浪费最小。

本发明进一步目的在于提供一种原子层沉积设备和方法，该设备和方法促

进吸附层厚度的空间均匀性。

这些和其它的发明目的是通过提供一种原子层沉积设备来实现的，该设备包括：有着至少一个进口和至少一个出口的工艺反应室，连接工艺反应室的用来接收第一前体气体的第一辅助室，通过第一气流路径连接第一辅助室的第一前体气体供应，至少一个位于工艺反应室的进口和辅助室之间的第一气流路径中的前体气体阀，通过第二气流路径连接工艺反应室的用来接收第二前体气体的第二辅助室，至少一个位于工艺反应室的进口和第二辅助室之间的第二气流路径中的第二前体气体阀，连接第二辅助室的第二前体气体供应，和连接工艺反应室至少一个出口的排气泵，其中第一气流路径和第二气流路径中不包括质量流量控制器。

该发明也提供了一种输送前体气体到原子层沉积室的方法，该方法包括：关闭位于第一辅助室和工艺反应室的进口之间的第一前体气体阀，关闭位于第二辅助室和工艺反应室的进口之间的第二前体气体阀，降低工艺反应室中的气压，打开第一前体气体阀，使得只在气压梯度的作用下第一前体气体从第一辅助室流入工艺反应室中，关闭第一前体气体阀，降低工艺反应室中气压，打开第二前体气体阀，和使得只在气压梯度的作用下第二前体气体从第二辅助室流入工艺反应室的进口中。

附图简述

图 1(a)-1(e)是本发明的输送第一前体气体的方法和设备的图示；

图 2(a)-2(e)是本发明的输送第二前体气体的方法和设备的图示；

图 3 是本发明的原子层沉积设备的图解。

图 4 是本发明的包括吹扫气体的原子层沉积设备的图解。

优选实施方案的详细说明

图 1(a)中显示的是本发明的原子层沉积设备。通过一个连接工艺反应室 10 的出口 14 的真空阀 12，将工艺反应室 10 连接到排气泵(未示出)。该工艺反应室 10 通过进口 16 和 18 还连接到含有第一前体气体的体积为 V_1 的第一辅助室 20 和含有第二前体气体的体积为 V_2 的第二辅助室 22。气体阀 24 和 26 分别位于第一辅助室 20 和工艺反应室进口 16 之间，和第二辅助室 22 和工艺反应室进

口 18 之间。

在本发明方法的一个实施方案中，如图 1(a)所示，通过保持阀 24 和 26 关闭状态，打开同排气泵连接的阀 12，降低工艺反应室 10 中气压。接着，如图 1(b)所示打开阀 24，由于第一辅助室 20 和工艺反应室 10 之间的气压梯度，第一前体气体从第一辅助室 20 中排入工艺反应室 10 中。该第一前体气体将遵循各室体积而分配它在工艺反应室 10 和第一辅助室 20 中的比例，大概以下面方程分配，

$$P_1V_1 = Pr_1(V_1 + Vr)$$

其中 Vr 是工艺反应室的体积，P_1 是在气体排出前第一辅助室的气压和 Pr_1 是在气体排出后第一辅助室和工艺反应室的气压。

图 1(b)图示该第一前体气体在第一辅助室 20 和工艺反应室 10 中的按比例分配。如图 1(c)所示在第一前体气体排入到工艺反应室 10 之后阀 24 关闭。如图 1(d)所示然后阀 12 打开并降低工艺反应室 10 中的气压。如图 1(e)和图 2(a)所示在降低工艺反应室 10 中气压之后，阀 12 关闭。

接着，如图 2(b)所示，阀 26 打开，而由于第二辅助室 22 和工艺反应室 10 之间的气压梯度，第二前体气体从第二辅助室 22 排入工艺反应室 10 中。该第二前体气体将遵循各室体积而分配它在工艺反应室 10 和第二辅助室 22 中的比例，大概以下面方程分配，

$$P_2V_2 = Pr_2(V_2 + Vr)$$

其中 P_2 是在气体排出前第二辅助室 22 的气压和 Pr_2 是在气体排出后第二辅助室和工艺反应室的气压。如图 2(c)所示在第二前体气体排入到工艺反应室 10 之后，阀 26 关闭。如图 2(d)所示然后阀 12 打开并降低工艺反应室 10 中的气压。如图 2(e)所示在降低工艺反应室 10 中气压之后，阀 12 关闭。

重复上述过程，从第一辅助室 20 和第二辅助室 22 交替排出气体直到得到所需的沉积层厚度。

该第一辅助室 20 和第二辅助室 22 可通过间歇阀连接至任何合适的气体供应并在第一前体气体和第二前体气体的交替排气之间充入气体。

如那些本领域中技术人员所熟知的那样，该气体供应源可以是加压的气体源如气体钢瓶或含有固态或液态物质的室。加热该室使得物质蒸发并得到所需的气压。该第一辅助室 20 和第二辅助室 22 可本身含有固态或液态物质并加热

到预定温度使得物质蒸发并得到所需的气压。

可选地，如图 1(d)或图 2(d)所示在排气之后和如图 1(b)和图 2(b)所示在引入交替的前体气体之前可用惰性气体净化该工艺反应室 10。

本领域熟练技术人员熟知在 ALD 中使用的前体。通常使用的前体例子包括 $Zr(OC_4H_9)_4$ 和 O_2，$ZrCl_4$ 和 H_2O，$HfCl_4$ 和 H_2O，2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮 钇（“$Y(thd)_3$”）和 O_3，$Al(CH_3)_3$ 和 H_2O，$Al(CH_3)_3$ 和 O_2，二甲基氢化铝，乙烯-哌啶-焦儿茶酚（“DMAH-EPP”）和 NH_3，四-二甲基氨基钛（“TDMAT”）和 NH_3，$TiCl_4$ 和 NH_3，$TiCl_4$ 和 H_2/N_2，$TiCl_4$ 和 H_2，$TiCl_4$ 和 H_2O，$TiCl_4$ 和 O_2，$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 和 O_2，$TaCl_5$ 和 NH_3，$Ta(OC_2H_5)_5$ 和 H_2O，二(三异环戊二烯基)锶（“$Sr(C_5iPr_3H_2)_2$”）和 O_2，$Zn(CH_2CH_3)_2$ 和 H_2O，和四(有机金属-氨基)铪化合物，例如四(二甲基氨基)铪，四(二乙基氨基)铪，四(乙基甲基氨基)铪和 H_2O。

本发明用下面实施例进一步说明，这些实施例只是用来说明而不是限制本发明。

图 3 所示的是制造本发明的薄膜的实施方案。在工艺反应室 10 的内部有一基体固定器 30，可用电能加热到预定温度。该温度称为沉积温度。在基体固定器上固定基体 32，使得基体固定器 30 和基体 32 之间有着好的热力接点。通过本发明的方法，将薄膜沉积到裸露的基体 32 的表面。该工艺反应室 10 由不锈钢制成并用一个真空泵系统(未示出)抽成真空。通过高电导率的真空阀 12 将真空泵送系统连接到工艺反应室 10。真空阀 12 要么开着要么关闭，利用快速执行机构在这些状态中转变。该连接真空阀由 BOC Edwards 生产，型号是 QVA060。当真空阀 12 开着时通过排气系统将工艺反应室 10 的内部抽至基础气压 10^{-5} 乇。在真空阀 12 关闭十分钟后工艺反应室 10 的气压通常低于 10^{-3} 乇，意味着该容器密封紧密。正常操作中，对测量或控制工艺反应室 10 的气压没有规定。

该工艺反应室 10 同原材料输送系统连接，该原材料输送系统由分别通过气体阀 24 和 26 同工艺反应室 10 连接的两个容器 20 和 22 组成。容器 20 和 22 由不锈钢制成。容器 20 和它的连接阀 24 可通过电加热到 300℃。该连接高温阀由 Fujikin 提供，型号为 FWBR-71-9.52。容器 20 和 22 通过阀 34 和 36 分别同原材料在恒压下连接。当使用两种气体时，这些原材料通常是有着调整器的气体钢瓶以确保恒定的输送气压。当原材料的一种在室温下是液态或固态时，通过阀 34 或通过可密封气体的容器 20 壁的填充开口将前体材料预载到容器 20 中。

如图 3 和由实施例所示的设备及方法，阀 24，26 和 12 围绕而成的净容量是 378cc。将低气压材料，液体或是固体载入容器 20 中。该容器和阀 24 被加热到称为蒸发温度的预定温度。容器 20 的净容量是 231cc 和容器 22 的容量是 37cc。

通过一个系统控制器在预先程序设定的时刻打开和关闭系统中所有的阀，该系统控制器通常是电脑，可编程逻辑控制器(PLC)或微处理器。

实施例 1

沉积氮化钛膜时，使用的原材料之一是四氯化钛而第二气体是氨气气。在室温下将三十 cc 的四氯化钛作为液体载入容器 20。由有着调整器被设定为 30psi(标准气压)的气体钢瓶向容器 22 中供应氨气气。通过将基体 32 的硅晶片贴在基体固定器 30 上进行沉积，然后关闭阀 24 和 26 并打开真空阀 12，这样排空工艺反应室。该基体固定器 30 和，基体 32 类似(inference)，被加热到沉积温度 400℃。该含有四氯化钛和连接阀 24 的容器 20 被解热到蒸发温度约 60℃。暂时打开阀 26 以排空容器 22 并关闭。当阀 26 关闭时，打开阀 36 足够长时间在 30psi 下向容器 22 中充入氨气气。在该系统中，开启阀 26 保持 2 秒。在规律间隔的时间里打开和关闭阀 36 以保持 30psi 下向容器充气。

一旦容器 20 的气压达到 60 毛，关闭阀 12 和当它达到关闭状态时打开阀 24，并保持 1 秒种然后关闭。从前面诊断气压的测量法中，可知该工艺容器现在充满了气压为 10 到 20 毛的四氯化钛。在阀 24 到达关闭状态后 1 秒，打开阀 12 保持 15 秒然后关闭。从前面测量法可知在工艺容器中的四氯化钛的气压现在低于 10^{-4} 毛。在阀 12 关闭时，打开阀 26 保持 1 秒。从前面诊断气压的测量法，可知现在该工艺容器中存在气压为 20 毛的氨气。在阀 26 到达关闭状态 1 秒后，打开阀 12 并保持 15 秒然后关闭。从前面测量法可知在工艺容器中的氨气的气压现在低于 10^{-4} 毛。

在等压的条件下，分别按序将硅晶片 32 的表面裸露于四氯化钛和氨气中。该整个循环被认为是一个沉积循环。在该沉积循环中基本上是氮化钛被均匀地沉积到硅晶片 32 的表面上的单层膜。通过重复足够次数的沉积循环得到所需的膜厚。在 50 次沉积循环之后，关闭所有的阀，待基体温度降低到室温并将工艺反应室 10 排气到大气压。将有着氮化钛膜的硅晶片基体从系统中移出并测量覆盖硅晶片的沉积膜的厚度均匀性。发现该厚度均匀性比测量设备的测量误差更

好而且估计的不均匀性小于1%。

实施例2

在图4所示的另一个实施方案中，第三个容器38，有着不同于容器20和22的内部容量73cc，被充入150psi(标准气压)的氩气。在阀12打开使得四氯化钛和氨气被排出该系统并将充气时间由15秒减至5秒之后，该容器中气体被排入工艺反应室10中。

如上提及的，本发明具有所希望的改善通过原子层沉积方法沉积的膜的厚度均匀性的作用，其中气体在零流速下同基体表面接触。本发明的另一个优点在于设备的简单，因为该方法避免了需要使用复杂的气流和气压的测量。

本发明的原子层沉积设备和方法使前体气体的浪费最小化，降低了方法成本并使有关通过泵送将前体气体输送到工艺反应室中的问题最小化。在无泵送作用使气体流动的方法中，基体吸附该前体气体确保了沉积在基体上层的空间均匀性。

尽管上面详细地解释和说明了优选实施方案，应该理解可能在上述教导和附属权利要求书的范围内，并且不偏离本发明精神和目的范围的情况下，对本发明做各种修改和变化。

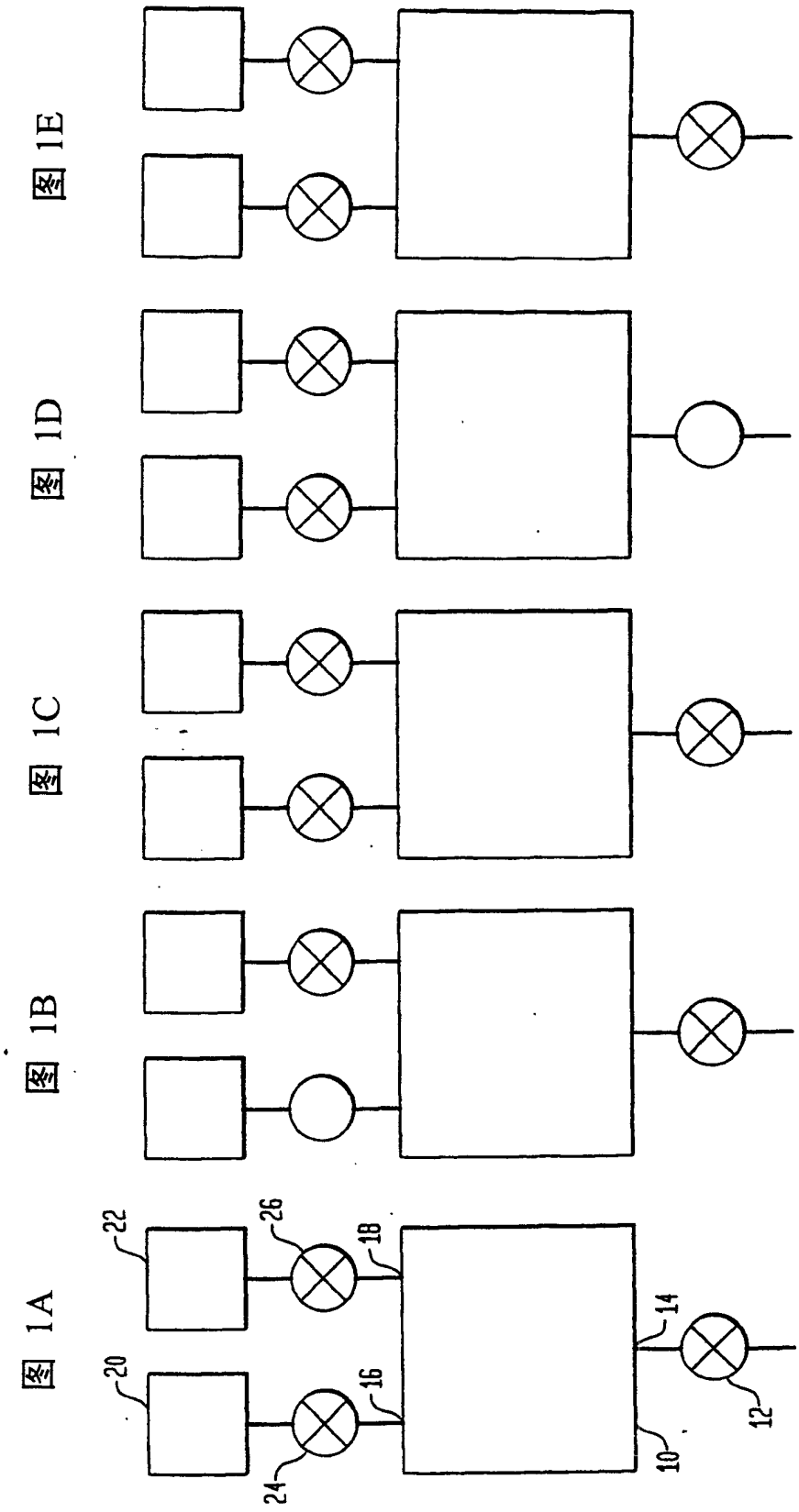


图 1

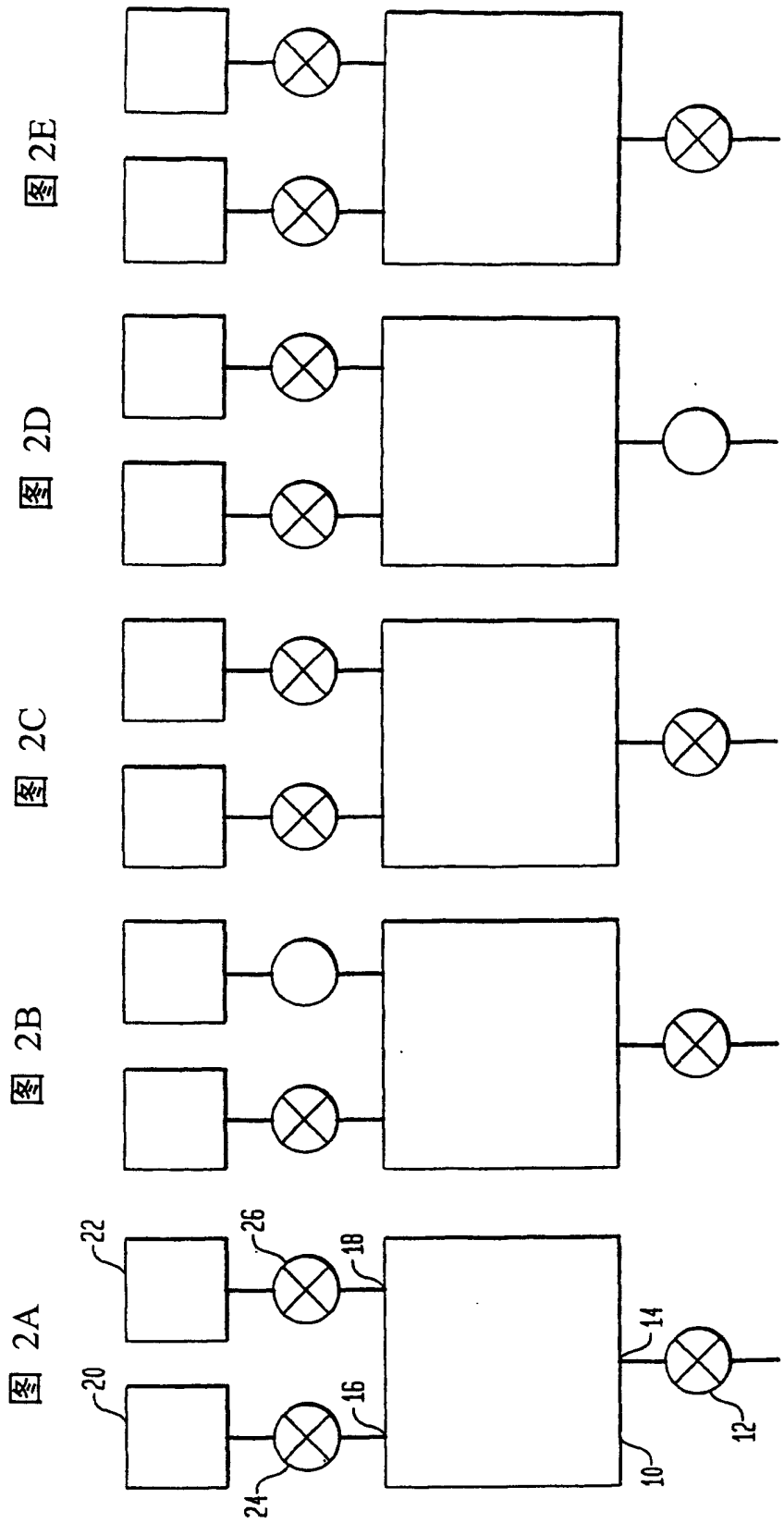


图 2

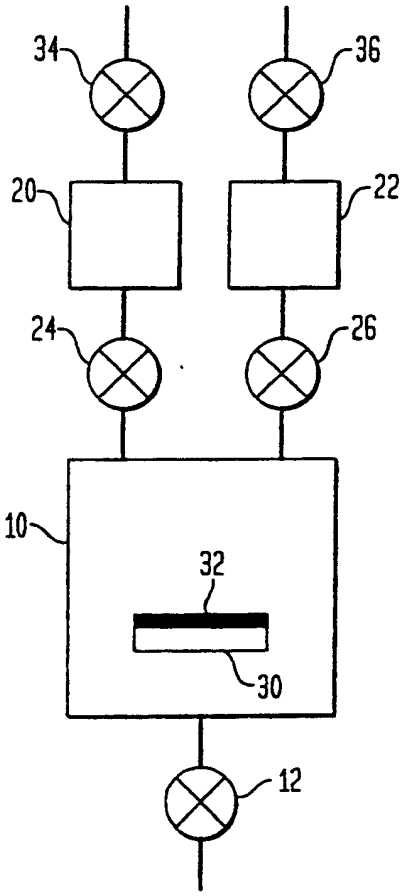


图 3

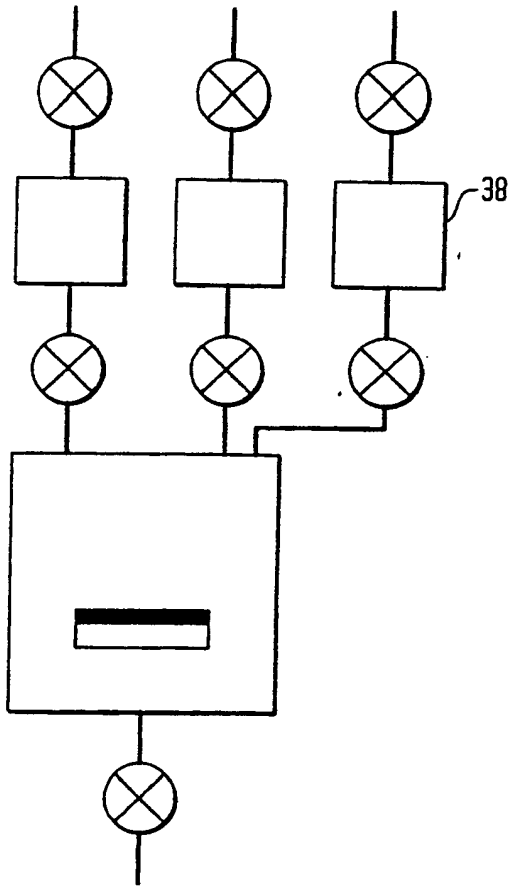


图 4