

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97116005

※ 申請日期：97.4.30

※IPC 分類：H01L 27/04 (2006.01)

H01L 21/314 (2006.01)

H01L 21/824 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

包含氧化鉭層之方法、結構與裝置

METHODS, CONSTRUCTIONS, AND DEVICES INCLUDING  
TANTALUM OXIDE LAYERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商美光科技公司  
MICRON TECHNOLOGY, INC.

代表人：(中文/英文)

羅素 史利佛  
SLIFER, RUSSELL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國愛達荷州鮑西市南菲德洛路8000號  
8000 SOUTH FEDERAL WAY, BOISE, IDAHO 83707-0006, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

微許瓦那斯 巴特  
BHAT, VISHWANATH

國 籍：(中文/英文)

印度 INDIA

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年05月02日；11/743,246

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種包含鄰近於氮化鈮的氧化鈮層之方法、結構與裝置。在某些具體實施例中，氮化鈮係結晶的並且具有六方最密堆積結構。視需要，該氮化鈮可具有包含鄰近於其至少一部分的氧化鈮之表面。在某些具體實施例中，氧化鈮層係結晶學紋理化的並具有六邊形結構。

## 六、英文發明摘要：

Methods, constructions, and devices that include tantalum oxide layers adjacent to niobium nitride are disclosed herein. In certain embodiments, the niobium nitride is crystalline and has a hexagonal close-packed structure. Optionally, the niobium nitride can have a surface that includes niobium oxide adjacent to at least a portion thereof. In certain embodiments, the tantalum oxide layer is crystallographically textured and has a hexagonal structure.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|    |           |
|----|-----------|
| 10 | 氮化鈮/氧化鈮結構 |
| 30 | 氮化鈮       |
| 35 | 表面        |
| 40 | 氧化鈮       |
| 50 | 氧化鈮層      |

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)

## 九、發明說明：

### 【先前技術】

積體電路裝置的縮小已產生將高介電常數(即，高介電容率)材料併入電容器及閘極中的需求。對新穎高介電常數材料及製程的研究隨當前技術的最小尺寸實務上受標準介電材料之使用的約束而變得更重要。

氧化鈮(例如， $Ta_2O_5$ )因其高介電常數(例如，30)及低漏電流而有益作為用於諸如DRAM電容器之應用的高介電容率材料。再進一步的益處係關於用於此類應用的結晶氧化鈮，因為結晶氧化鈮之薄膜具有60的介電常數，其約為非晶氧化鈮之薄膜之介電常數的兩倍。例如，已將氧化鈮沉積在具有六方最密堆積結構之金屬鈮上以形成結晶學紋理化氧化鈮層。然而，因為鈮表面可輕易地被氧化，而且氧化表面會抑制結晶 $Ta_2O_5$ 的形成，所以通常需要額外的措施以在沉積程序之前及/或期間控制鈮表面之性質及組成物。

一直在為當前及新生代積體電路裝置尋找製備高介電常數膜的新方法。

### 【發明內容】

鄰近於氮化鈮(例如NbN)表面的氧化鈮層可經結晶學紋理化(例如，c軸紋理化)。在某些具體實施例中，氮化鈮表面的至少一部分係結晶(例如，多晶)的並且具有六方最密堆積結構。例如，氧化鈮層可在鄰近於具有六方最密堆積結構的氮化鈮表面沉積，以在沉積時及/或退火之後形成

結晶氧化鈮層。在某些具體實施例中，氧化鈮層具有六方形結構(例如，斜方晶系六方相)。在某些具體實施例中，氧化鈮層具有至少50的介電常數。此類氮化鈮/氧化鈮構造可用作電容器(例如，DRAM應用)之一部分或製造電容器的中間物，其中一電極包含氮化鈮並且氧化鈮形成一介電層。如本文中所用的術語"或"係大致以包括"及/或"的含意使用，除非使用背景清楚地作相反指示。視需要，一第二電極可鄰近於該介電層。該第二電極可包含已知用作電極的較寬範圍之各種材料。例如，此類材料可以包含但不限於鈮、氮化鈮、氮化鈮、氮化鈮及其組合。

在某些具體實施例中，在沉積氧化鈮之前、期間及/或之後會發生氮化鈮表面之至少一部分的氧化，而鄰近於該表面的至少一部分形成氧化鈮(例如， $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )。與會在將氧化鈮層紋理化時導致困難的鈮表面之氧化相反，鄰近於氮化鈮表面的至少一部分的氧化鈮(例如，非晶、部分結晶或結晶的)之可選形成實際上可以係有利的，例如藉由降低使氧化鈮層結晶所需要的溫度。明確而言，據報告氧化鈮/氧化鈮雙層之結晶溫度較氧化鈮單層之結晶溫度低 $100^\circ\text{C}$ (參見(例如)Cho等人，微電子工程(*Microelectronic Engineering*)，80(2005)317-320)。

下列範例經提供用以進一步說明本揭示內容之各種特定具體實施例及技術。然而，應瞭解可進行熟習此項技術人士所明瞭的許多變化及修改，而同時仍保持在本揭示內容之範疇內。因此，本揭示內容之範疇並不受下列範例所限

制。

### 【實施方式】

圖1說明一示範性氮化鈮/氧化鈮結構。氮化鈮/氧化鈮結構10包含鄰近於氮化鈮30的至少一部分之氧化鈮層50。氮化鈮30可具有任何適當的厚度。在某些具體實施例中，氮化鈮30具有從100Å至300Å的厚度。在某些具體實施例中，至少氮化鈮30之表面係多晶的並且具有六方最密堆積結構。視需要，結構10可以包含鄰近於氮化鈮30之表面35的至少一部分之氧化鈮40。如本文中所用的"層"係意指包含半導體產業的特定層，例如(但清楚地不限於)阻障層、介電層(即，具有高介電常數的層)以及導電層。術語"層"係與頻繁用於半導體產業的術語"膜"為同義。術語"層"還意指包含存在於半導體技術以外之技術中的層，例如玻璃上的塗層。例如，此類層可以直接形成於為除半導體基板以外之基板的纖維、金屬絲等上。此外，該等層可形成為鄰近於該基板的最底部半導體表面上(例如，直接在其上)，或其可以形成為鄰近於各種層(例如，表面)的任一者，如在(例如)圖案化晶圓中。如本文中所用的層不必係連續的，且在某些具體實施例中係間斷的。除非另外陳述，否則如本文中所用的"鄰近於"一表面(或另一層)或"在其上"的一層或材料旨在廣義上解釋為不僅包含具有直接位在該表面上的層或材料之結構，而且包含其中由一或多個額外材料(例如，層)分離表面及層或材料之結構。

氮化鈮30可沉積為(例如)鄰近於圖1中未說明的一基板

(例如，半導體基板或基板裝配件)。如本文中所用的"半導體基板"或"基板裝配件"係指諸如基底半導體材料之一半導體基板，或具有形成於其上的一或多個材料、構造或區之一半導體基板。基底半導體材料通常係晶圓上的最底部矽材料或經沉積為鄰近於另一材料的矽材料，諸如矽/藍寶石。當提及一基板裝配件時，先前可使用各種程序步驟於形成或界定區、接面、各種構造或特徵，以及諸如電晶體之開口、作用區域、擴散區、植入區、通道、接點開口、高縱橫比開口、電容器板、用於電容器的阻障等。

本揭示內容的適當基板材料包含導電材料、半導體材料、導電金屬氮化物、導電金屬、導電金屬氧化物等。該基板可以為半導體基板或基板裝配件。涵蓋較寬範圍的各種半導體材料，例如硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)、矽(例如導電性摻雜多晶矽、單晶矽等)(對於本揭示內容而言，矽的適當形式係簡稱為"矽")，例如呈矽晶圓、四乙基正矽酸鹽(TEOS)氧化物、旋塗式玻璃(即，藉由旋塗程序沉積之視需要經摻雜的 $\text{SiO}_2$ )、TiN、TaN、W、Ru、Al、Cu、貴金屬等之形式。例如，一基板裝配件亦可包含一部分，其包含鉑、銥、氧化銥、銻、鈦、氧化鈦、鈦酸鋇、鎳酸鋇、氮化鈦、氮化鈹、氮化鈹矽、二氧化矽、鋁、砷化鎵、玻璃等，以及用於半導體結構的其他現有或待開發的材料，該等結構如動態隨機存取記憶體(DRAM)裝置、靜態隨機存取記憶體(SRAM)裝置以及鐵電記憶體(FERAM)裝置。

對於包含半導體基板或基板裝配件的基板而言，材料可

經形成為鄰近於或直接在基板的最底部半導體表面上，或其可經形成為鄰近於各種其他表面之任一者，如在(例如)圖案化晶圓中。

除半導體基板或基板裝配件以外的基板亦可用於目前揭示的方法中。可使用可在其上有利地形成氮化鈮之任何基板，此類基板包含(例如)纖維、金屬絲等。

如本文中所述的含金屬材料(例如含氮化鈮材料及/或含氧化鈮材料)可以藉由較寬範圍的各種沉積方法來形成，該等方法包含(例如)蒸鍍、物理氣相沉積(PVD或濺鍍)及/或氣相沉積方法，例如化學氣相沉積(CVD)或原子層沉積(ALD)。

含金屬先驅組成物可用以形成本揭示內容中所說明的各種具體實施例中的含金屬材料(例如，含氮化鈮材料及/或含氧化鈮材料)。如本文中所用的"含金屬"係用以指一材料(通常為化合物或層)，其可完全由一金屬組成，或可包含除一金屬以外的其他元素。通常的含金屬化合物包含但不限於金屬、金屬配位錯合物、金屬鹽、有機金屬化合物及其組合。通常的含金屬層包含但不限於金屬、金屬氧化物、金屬氮化物及其組合。

各種含金屬化合物可以視需要具有一或多種有機溶劑(尤其對於CVD程序而言)的各種組合使用，以形成一先驅組成物。本文中所揭示的某些含金屬化合物可在不添加溶劑的情況下用於ALD中。如本文中所用的"先驅物"及"先驅組成物"係指可用於在沉積程序中單獨或與其他先驅組成

物(或反應物)一起形成鄰近於基板裝配件之材料的組成物。此外，熟習此項技術人士當知曉所使用先驅物之類型及量將取決於最終待使用氣相沉積程序所形成的材料之含量。在如本文所述的方法之某些具體實施例中，先驅組成物在蒸發溫度下為液體，而且有時在室溫下為液體。

先驅組成物在室溫下可為液體或固體，且對某些具體實施例在蒸發溫度下為液體。通常其係具足夠揮發性而可使用已知氣相沉積技術加以利用的液體。然而，作為固體，其亦可具足夠揮發性，以致其可使用已知氣相沉積技術而自固態蒸發或昇華。若其為較低揮發性的固體，則其可在有機溶劑中充分溶解或具有低於其分解溫度之熔點，以致其可用於(例如)急驟蒸發、鼓泡(bubbling)、微滴形成技術等。

本文中，蒸發的含金屬化合物可單獨或視需要與其他含金屬化合物的蒸發分子或視需要與蒸發溶劑分子或惰性氣體分子(若使用)一起使用。如本文中所用的"液體"係指溶液或純淨液體(室溫下的液體或在高溫下會熔化之室溫下的固體)。如本文中所用的"溶液"並不需要固體之完全可溶性，而係可允許一些未溶解的固體，只要有足夠量的固體經有機溶劑遞送至汽相中供化學氣相沉積處理用即可。若在沉積中使用溶劑稀釋，則所產生的溶劑蒸汽之總莫耳濃度亦可被視為一惰性載體氣體。

如本文中所用的"惰性氣體"或"非反應性氣體"係一般與其所接觸的成分不起反應的任何氣體。例如，惰性氣體一

般係選自包含氮、氫、氦、氖、氬、氙、任何其他非反應性氣體及其混合物的群組。此類惰性氣體一般係用於如本文中所說明的一或多個沖洗程序中，且在某些具體實施例中亦可用以協助先驅蒸氣傳輸。

適合於如本文中所說明方法之某些具體實施例的溶劑可以為下列之一或多者：脂族烴或不飽和烴(C3-C20，並且在某些具體實施例中為C5-C10，環狀、分支鏈或直鏈)、芳族烴(C5-C20，並且在某些具體實施例中為C5-C10)、鹵代碳氫化合物、矽烷化碳氫化合物諸如烷基矽烷、烷基矽酸酯、醚、環醚(例如，四氫呋喃，THF)、聚醚、硫醚、酯、內酯、腈、聚矽氧油，或者含任何以上物質之組合之化合物或以上物質之一或多者之混合物。該等化合物一般亦可彼此相容，以致不同量的含金屬化合物之混合物將不會相互作用而明顯改變其物理性質。

如本文中所說明的方法使用金屬先驅化合物。如本文中所用的"金屬先驅化合物"係用以指可在原子層沉積方法中提供金屬來源的化合物。此外，在某些具體實施例中，該等方法包含"金屬有機"先驅化合物。術語"金屬有機"旨在廣義上解釋為指除含金屬之外尚包含有機基團(即，含碳基團)之化合物。因此，術語"金屬有機"包含但不限於有機金屬化合物、金屬配位錯合物、金屬鹽及其組合。

含鈮材料可使用氣相沉積方法採用較寬範圍的各種含鈮先驅化合物來形成。該技術中已知的含鈮先驅化合物包含(例如) $\text{Nb(OMe)}_5$ ； $\text{Nb(OEt)}_5$ ； $\text{Nb(Obu)}_5$ ； $\text{NbX}_5$ ，其中各X

係鹵化物(例如, 氟化物、氯化物及/或碘化物);  $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O})$  (亦稱為四乙氧基二甲基胺基乙氧化鈮或NbTDMAE);  $\text{Nb}(\text{OEt})_4(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ; 如美國專利申請公開案第2006/0040480 A1號(Derderian等人)中說明的其他含鈮先驅化合物; 以及其組合, 其中Me係甲基, Et係乙基, 及Bu係丁基。

在某些具體實施例中, 氮化鈮可藉由氣相沉積方法使用含鈮先驅化合物及氮來源或含氮先驅化合物(例如在美國專利第6,967,159 B2號(Vaartstra)中所說明的有機胺及/或如在美國專利第7,196,007 B2號(Vaartstra)中所說明的二矽氮烷)來形成。

在某些具體實施例中, 氮化鈮的至少一部分係結晶的並且具有六方最密堆積結構。在某些具體實施例中, 氮化鈮材料可具有從100Å至300Å的厚度, 儘管該厚度可根據特定應用而從此範圍內或外按需要選擇。如本文中所用的藉由端點表示數值範圍之敘述包含該範圍內所包容的所有數字(例如, 1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

含氧化鈮層可使用氣相沉積方法採用較寬範圍的各種含鈮先驅化合物來形成。該技術中已知的含鈮先驅化合物包含(例如) $\text{Ta}(\text{OMe})_5$ ;  $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ ;  $\text{Ta}(\text{OBu})_5$ ;  $\text{TaX}_5$ , 其中各X係鹵化物(例如, 氟化物、氯化物及/或碘化物); 伍(二甲胺基)鈮、參(二乙胺基)(乙亞胺基)鈮以及參(二乙胺基)(第三丁亞胺基)鈮; 如美國專利第7,030,042 B2號(Vaartstra等人)中說明的其他含鈮先驅化合物; 以及其組合, 其中Me

係甲基，Et係乙基，及Bu係丁基。在某些具體實施例中，氧化鋇層係在從300°C至450°C的沉積溫度下沉積。

在某些具體實施例中，含氧化鋇層可藉由氣相沉積方法使用含氧化鋇先驅化合物及視需要使用如(例如)美國專利第7,030,042 B2號(Vaartstra等人)中所說明的反應氣體(例如水蒸氣)來形成。

在某些具體實施例中，氧化鋇層具有六方結構(例如，斜方晶系六方相)。在某些具體實施例中，氧化鋇層具有從40至110的介電常數。在其他某些具體實施例中，氧化鋇層具有至少50的介電常數。在某些具體實施例中，氧化鋇層可具有從60Å至200Å的厚度，儘管該厚度可根據特定應用而從此範圍內或外按需要選擇。

如本文中所說明的先驅組成物可視需要地實質上與一或多種反應氣體同時，以及在該(等)氣體存在下，蒸發並沉積/化學吸收。或者，含金屬材料可藉由在各沉積循環期間交替地引入先驅組成物及反應氣體來形成。此類反應氣體可包含(例如)含氮來源(例如，氮)以及含氧來源(其可為氧化氣體)。可使用寬廣範圍的各種適當氧化氣體，包含(例如)空氣、氧、水蒸氣、臭氧、氮氧化物(例如，一氧化氮)、過氧化氫、醇(例如，異丙醇)及其組合。

先驅組成物可視需要在一惰性載體氣體存在下蒸發。另外，可在ALD程序(如以下說明)中之沖洗步驟中使用一惰性載體氣體。該惰性載體氣體通常為氮、氬、氫等中之一或多者。在本揭示內容的背景下，一惰性載體氣體係並不

會干擾含金屬材料之形成的氣體。無論是否在一惰性載體氣體存在下進行，蒸發均可在不存在氧的情況下進行以避免氧污染(例如，矽氧化形成二氧化矽或先驅物在進入沉積室之前在汽相中氧化)。

如本文中所用的術語"沉積程序"及"氣相沉積程序"係指其中含金屬材料係採用包含一或多種含金屬化合物的蒸發先驅組成物形成為鄰近於一基板(例如，經摻雜多晶矽晶圓)之一或多個表面的程序。明確而言，使一或多種含金屬化合物蒸發並引導至放置在沉積室中的基板(例如，半導體基板或基板裝配件)之一或多個表面及/或與其接觸。通常該基板係經加熱。此等含金屬化合物可以形成(例如，藉由反應或分解)鄰近於該基板之表面的非揮發性、薄且均勻的含金屬材料。基於本揭示內容之目的，術語"氣相沉積程序"係意指包含化學氣相沉積程序(包含脈衝式化學氣相沉積程序)及原子層沉積程序。

化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)係通常用以形成薄且連續、均勻的含金屬材料於半導體基板上之兩種氣相沉積程序。使用任一氣相沉積程序，通常使一或多種先驅組成物在沉積室中蒸發並視需要地與一或多種反應氣體組合並引導至基板及/或與其接觸而於基板上形成含金屬材料。熟習此項技術人士應輕易明白，可藉由使用各種相關技術(例如電漿輔助、光輔助、雷射輔助以及其他技術)來增強氣相沉積程序。

可在一化學氣相沉積反應器中實行典型的CVD程序，該

反應器如可自 Genus 公司(加州桑尼維爾市(Sunnyvale, CA))的商標名稱 7000 得到的沉積室、可自應用材料公司(Applied Materials, Inc.)(加州聖塔克拉拉市(Santa Clara, CA))之商標名稱 5000 得到的沉積室、或可自諾發公司(Novelus, Inc.)(加州聖荷西市(San Jose, CA))之商標名稱 Prism 得到的沉積室。然而，可使用適合於執行 CVD 的任何沉積室。

如本文中所用的術語"原子層沉積" (ALD)係指在一處理室(即，沉積室)中進行沉積循環，例如複數個連續沉積循環的氣相沉積程序。如本文中所用的"複數個"意指二或多個。通常在各循環期間，一先驅物經化學吸收至一沉積表面(例如，基板裝配件表面或先前沉積的下層表面，如來自先前 ALD 循環的材料)，從而形成單層或次單層，其並不輕易與額外先驅物反應(即，自我限制反應)。其後，若有必要，則可隨後引入一反應物(例如，另一先驅物或反應氣體)至處理室中，以用於將化學吸收之先驅物轉變為沉積表面上的所需材料。此反應物通常能夠進一步與先驅物反應。另外，在各循環期間亦可利用沖洗步驟以從處理室移除過多的先驅物及/或在經化學吸收之先驅物轉變之後從處理室移除過多反應物及/或反應副產物。此外，如本文中所用的術語"原子層沉積"當採用先驅組成物、反應性氣體及沖洗(例如，惰性載體)氣體之交替脈衝來執行時還意指包含由相關術語所指示的程序，該等相關術語如"化學汽相原子層沉積"、"原子層磊晶術" (ALE) (參見發

證給 Ackerman 的美國專利第 5,256,244 號)、分子束磊晶術 (MBE)、氣體來源 MBE 或有機金屬 MBE 以及化學束磊晶術。

本揭示內容之方法中所使用的氣相沉積程序可為多循環原子層沉積 (ALD) 程序。此一程序係有利的，尤其優於 CVD 程序，因為其藉由提供複數個自我限制沉積循環而對沉積材料 (例如，介電層) 提供原子層級厚度及均勻性之改良控制。ALD 的自我限制性質提供一種鄰近於包含 (例如) 具有不規則佈局表面之較寬範圍的各種反應性表面沉積一膜的方法，其中階梯覆蓋率 (step coverage) 優於採用 CVD 或其他 "視線" 沉積方法 (例如，蒸鍍及物理氣相沉積，即，PVD 或濺鍍) 所可得到的階梯覆蓋率。此外，ALD 程序通常使含金屬化合物曝露於較低揮發及反應溫度，與 (例如) 典型的 CVD 程序比較，此傾向於降低先驅物之降解。

一般而言，在 ALD 程序中，各反應物係通常在至少 25°C (在某些具體實施例中為至少 150°C，且在其他具體實施例中為至少 200°C) 的沉積溫度下脈衝於適當基板上。典型的 ALD 沉積溫度係不大於 400°C，在某些具體實施例中不大於 350°C，且在其他具體實施例中不大於 250°C。此等溫度係大致低於目前在 CVD 程序中使用的溫度，其通常包含基板表面上至少 150°C (在某些具體實施例中為至少 200°C，且在其他具體實施例中為至少 250°C) 的沉積溫度。典型的 CVD 沉積溫度係不大於 600°C，在某些具體實施例中不大於 500°C，且在其他具體實施例中不大於 400°C。

在此類條件下，藉由ALD實施的膜生長通常係自我限制的(即，當在ALD程序中表面上的反應性部位耗盡時，沉積一般會停止)，此可以提供晶圓內的實質沉積一致性以及沉積厚度控制。由於先驅組成物及/或反應氣體之交替施給，所以相對於藉由先驅物及/或反應氣體之連續共反應所實行的CVD程序，有害汽相反應自然會減少。(參見Vehkamäki等人，"SrTiO<sub>3</sub>及BaTiO<sub>3</sub>薄膜藉由原子層沉積之生長"，電化學與固態之論文(Electrochemical and Solid-State Letters)，2(10)：504-506 (1999))。

典型的ALD程序包含曝露一基板(其視需要可經(例如)水及/或臭氧前處理)於第一化學品，以達成將化學品化學吸收於基板上。如本文中所用的術語"化學吸收"係指經蒸發反應性含金屬化合物於一基板之表面上之化學吸附。經吸附的化學品通常係因相對較強的結合力而不可逆地結合至基板表面，該等結合力的特徵為高吸附能量(例如，>30 kcal/mol)，在強度上與普通化學鍵相當。經化學吸收之化學品通常在基板表面上形成單層。(參見"簡明化學藥品辭典(The Condensed Chemical Dictionary)"，第10版，G. G. Hawley修訂，紐約Van Nostrand Reinhold公司出版，225 (1981))。在ALD中，將一或多種適當先驅組成物或反應氣體交替地引入(例如，脈衝)至一沉積室中並化學吸收於基板之表面上。反應性化合物(例如，一或多種先驅組成物及一或多種反應氣體)之各連續引入通常係經惰性載體氣體沖洗分離，以在實質上不存在第一反應性化合物的情況

下提供第二反應性化合物之沉積及/或化學吸收。如本文中所用的在第二反應性化合物之沉積及/或化學吸收期間"實質上不存在"第一反應性化合物意指可存在僅僅微小量的第一反應性化合物。依據熟習此項技術人士的知識，可以決定第一反應性化合物之容許量，並且可以選擇程序條件以達到實質上不存在第一反應性化合物。

各先驅組成物共反應增加一新原子層至先前沉積層以形成累積固體。重複循環以逐漸形成所需厚度。應瞭解，ALD可交替地利用一經化學吸收的先驅組成物，以及一與經化學吸收之先驅組成物反應之反應氣體。

實務上，化學吸收可能不會發生在沉積表面(例如，先前沉積的ALD材料)的所有部分上。然而，此類不完整單層在本揭示內容之背景下仍被視為單層。在許多應用中，僅僅實質上飽和之單層可以係適當的。一方面，實質上飽和之單層係將仍產生沉積單層或較少材料展現所需品質及/或特性的單層。另一方面，實質上飽和之單層係自我限制於與先驅物進一步反應之單層。

典型的ALD程序包含使初始基板曝露於第一化學品A(例如，先驅組成物(例如如本文中所說明的含金屬化合物)或反應氣體)，以達成化學品A之化學吸收於基板上。化學品A可以與基板表面或與化學品B(如以下說明)反應，但並不與其本身反應。當化學品A係具有配位子的含金屬化合物時，在化學吸收期間該等配位子之一或多個通常經基板表面上的反應性基團置換。理論上，化學吸收形成一單

層，其在整個曝露初始基板上係均勻地一個原子或分子厚，該單層係由化學品A、較少的任何經置換配位子組成。換言之，實質上在基板表面上形成一飽和單層。

將化學品A之實質上所有未經化學吸收之分子及經置換的配位子從基板之上沖洗掉，並且提供第二化學品，即化學品B（例如，不同的含金屬化合物或反應氣體），以與化學品A之單層反應。化學品B通常自化學品A單層置換其餘配位子，且因此經化學吸收並形成一第二單層。此第二單層展現僅對化學品A具反應性的一表面。接著沖洗未經化學吸收之化學品B以及經置換的配位子與其他反應副產物，並且藉由將化學品B單層曝露於蒸發的化學品A而重複步驟。視需要，化學品B可與化學品A反應，但不化學吸收額外材料至化學品A。即，化學品B可分裂經化學吸收之化學品A之某些部分，改變此單層而不在其上形成另一單層，但是留下可用於形成隨後單層的反應性部位。在其他ALD程序中，可連續地化學吸收(或反應)並沖洗第三個或更多的化學品，正如針對化學品A及化學品B所說明，其中應瞭解各引入的化學品與在其引入之前方才產生的單層反應。視需要，化學品B（或第三或隨後的化學品）可以按需要包含至少一種反應氣體。

因此，ALD的使用提供對鄰近於基板的含金屬材料之厚度、組成物以及均勻性改良控制之能力。例如，在複數個循環中沉積含金屬化合物之薄層提供最終膜厚度之更準確的控制。此在下列情況下尤其有利：將先驅組成物引導至

基板並允許化學吸收於其上，視需要進一步包含至少一種可與基板上的經化學吸收之先驅組成物反應的反應氣體，且在某些具體實施例中重複此循環至少一次。

在沉積及/或化學吸收於基板上之後的各化學品之過多蒸氣的沖洗可涉及各種技術，其包含但不限於，使基板及/或單層與一惰性載體氣體接觸及/或降低壓力至沉積壓力以下，來減小接觸基板及/或經化學吸收之化學品之一化學品之濃度。如以上所說明的載體氣體之範例可包含 $N_2$ 、Ar、He等。此外，沖洗可改為包含使基板及/或單層與任何允許化學吸收副產物脫附並減小製備用以引入另一化學品之一接觸化學品之濃度的物質接觸。接觸化學品可根據特定沉積程序之產物的規格而減小至熟習此項技術人士所知曉的某適當濃度或分壓。

ALD通常被描述為自我限制程序，因為在基板上存在有限數目之第一化學品可與之形成化學鍵的部位。第二化學品可能僅與從第一化學品之化學吸收產生的表面反應，並因此亦可以係自我限制的。一旦一基板上之所有的有限數目部位皆與第一化學品鍵結，則第一化學品將不會與其他已與基板鍵結的第一化學品鍵結。然而，可在ALD中改變程序條件以促進此類鍵結並致使ALD不自我限制，例如更類似於脈衝式CVD。因此，ALD亦可包括藉由化學品之堆疊一次形成不只一個單層，從而形成多於一個原子或分子厚之材料的化學品。

因此，在ALD程序期間，可在沉積室中進行許多連續沉

積循環，各循環沉積一很薄的含金屬層(通常小於一個單層，因此平均生長速率係每循環0.02至0.3奈米)，直至鄰近於相關基板建立所需厚度之材料為止。可以藉由下列方式來完成沉積：交替地引入(即，藉由脈衝)先驅組成物至含基板的沉積室中，將先驅組成物化學吸收於基板表面上成為單層，沖洗沉積室，接著在複數個沉積循環中將反應氣體及/或其他先驅組成物引入至經化學吸收之先驅組成物，直至達到含金屬材料之所需厚度。

先驅組成物及惰性載體氣體之脈衝持續時間一般為足以使基板表面飽和的持續時間。脈衝持續時間通常係至少0.1秒，在某些具體實施例中係至少0.2秒，且在其他具體實施例中係至少0.5秒。通常地，脈衝持續時間一般係不大於2分鐘，且在某些具體實施例中不大於1分鐘。

與主要熱驅動式CVD比較，ALD主要係化學驅動。因此，ALD可在甚低於CVD的溫度下有利地進行。在ALD程序期間，基板溫度可維持在低至足以維持經化學吸收之化學品與下層基板表面之間的完整鍵結並防止化學品(例如，先驅組成物)分解之溫度。另一方面，溫度必須高至足以避免化學品(例如，先驅組成物)的凝結。通常將基板保持在至少25°C(在某些具體實施例中為至少150°C，且在其他某些具體實施例中為至少200°C)的溫度。通常將基板保持在不大於400°C(在某些具體實施例中不大於350°C，且在其他某些具體實施例中不大於300°C)的溫度，此如以上所說明一般係低於典型CVD程序中目前所用的溫

度。第一化學品或先驅組成物可在第一溫度下經化學吸收，且第二化學品或先驅組成物之表面反應可在實質上相同的溫度下，或視需要在實質上不同的溫度下發生。清楚地，如由熟習此項技術人士所判斷，藉由提供統計上與在第一化學品或先驅化學吸收之溫度下所發生者相同的反應速率，可發生溫度的一些小變化，但仍被視為係實質上相同的溫度。或者，化學吸收及隨後的反應可替代地在實質上完全相同的溫度下發生。

對於典型氣相沉積程序而言，沉積室內的壓力可以係至少  $10^{-8}$  托 ( $1.3 \times 10^{-6}$  帕斯卡，"Pa")，在某些具體實施例中至少  $10^{-7}$  托 ( $1.3 \times 10^{-5}$  Pa)，且在其他某些具體實施例中至少  $10^{-6}$  托 ( $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)。此外，沉積壓力通常係不大於 10 托 ( $1.3 \times 10^3$  Pa)，在某些具體實施例中不大於 5 托 ( $6.7 \times 10^2$  Pa)，且在其他某些具體實施例中不大於 2 托 ( $2.7 \times 10^2$  Pa)。通常在蒸發的先驅組成物已經引入至沉積室中及/或在各循環內反應之後，用一惰性載體氣體來沖洗沉積室。該惰性載體氣體亦可在各循環期間與蒸發的先驅組成物一起引入。

先驅組成物的反應性會顯著地影響ALD中的程序參數。在典型CVD程序條件下，高反應性化學品(例如，高反應性先驅組成物)會在氣相中反應產生粒子，從而過早地沉積在不合需要的表面上，產生不適當的膜及/或不適當的階梯覆蓋率或另外產生不均勻的沉積。基於至少此原因，高反應性化學品可被視為不適合於CVD。然而，不適合於CVD的某些化學品對作為ALD之先驅組成物具優越性。例

如，若第一化學品係與第二化學品氣相反應，則此類化學品組合可能不適合於CVD，但其可用於ALD。在CVD背景下，當使用高氣相反應性化學品時，如熟習此項技術人士所瞭解，亦可能存在關於黏著係數及表面活動性的顧慮，然而，在ALD背景下將存在極少或不存在此顧慮。

鄰近於氮化鈮(例如，NbN)表面的至少一部分之氧化鈮層可以係結晶學紋理化(例如，c軸紋理化)。例如，氧化鈮層可鄰近於具有六方最密堆積結構的氮化鈮表面或直接在其上沉積，以在沉積時及/或退火之後形成結晶氧化鈮層。在某些具體實施例中，氧化鈮層具有六方結構(例如，斜方晶系六方相)。在某些具體實施例中，氧化鈮層具有至少50的介電常數。

在形成鄰近於基板的氧化鈮之後，可在還原、惰性、電漿或氧化大氣中於沉積室內在原處視需要地執行退火程序。通常退火溫度可以係至少400°C，在某些具體實施例中至少500°C，且在某些其他具體實施例中至少600°C。退火溫度通常係不大於1000°C，在某些具體實施例中不大於750°C，且在某些其他具體實施例中不大於700°C。

退火操作通常係經執行至少0.5分鐘的期間，且在某些具體實施例中經執行至少1分鐘的期間。此外，退火操作通常係經執行不大於60分鐘的期間，且在某些具體實施例中經執行不大於10分鐘的期間。在某些具體實施例中，退火包含在從500°C至600°C的溫度下歷時30秒至3分鐘期間的快速熱退火方法。在其他某些具體實施例中，退火包含

在從 500°C 至 600°C 的溫度下歷時 15 分鐘至 2 小時期間之爐內退火。

熟習此項技術人士當知曉此類溫度及期間可變化。例如，可使用爐退火及快速熱退火，且另外，可在一或多個退火步驟中執行此類退火。

如以上所陳述，使用本揭示內容之化合物及形成膜的方法對半導體構造中的較寬範圍之各種薄膜應用(尤其為使用高介電容率材料的應用)有利。例如，此類應用包含閘極介電質及電容器，例如平面單元、溝渠單元(例如，雙側壁溝渠電容器)、堆疊單元(例如，冠形、V形單元、三角形單元、多指形或圓筒形容器堆疊式電容器)以及場效電晶體裝置。

圖 2 顯示如一示範性電容器結構中使用的本揭示內容之含金屬層的 ALD 形成之範例。參考圖 2，電容器結構 200 包含其中形成有導電擴散區域 215 的基板 210。基板 210 可包含(例如)矽。將絕緣材料 260 (例如 BPSG)提供在基板 210 之上，其中設置有通達擴散區域 215 的接點開口 280。導電材料 290 填充接點開口 280，且其可包含(例如)鎢或導電摻雜多晶矽。電容器結構 200 包含第一電容器氮化鈮電極(底部電極) 220、可藉由如本文中所說明的方法形成的氧化鋇介電層 240 以及第二電容器電極(頂部電極) 250。

應瞭解圖 2 係一示範性結構，且如本文中所說明的方法可用於形成鄰近於任何基板(例如半導體構造)的材料，而且此類應用包含但不限於電容器，例如平面單元、溝渠單

元(例如，雙側壁溝渠電容器)、堆疊單元(例如，冠形、V形單元、三角形單元、多指形或圓筒形容器堆疊式電容器)以及場效電晶體裝置。

此外，擴散阻障材料可視需要地形成於氧化鉭介電層240之上，且可(例如)包含TiN、TaN、金屬矽化物或金屬矽化氮化物。雖然擴散阻障材料係經說明為不同材料，但應瞭解阻障材料可包含導電材料，並可因此在此類具體實施例中瞭解為包含電容器電極的至少一部分。在包含擴散阻障材料的某些具體實施例中，整個電容器電極均可包含導電阻障材料。

本文中引用的專利、專利文件及公開案之完整揭示內容係全部以引用的方式併入本文中，如同其皆係個別併入一樣。熟習此項技術人士應明白可對本文中說明的具體實施例進行各種修改及變動，而不脫離本揭示內容之範疇及精神。應瞭解本揭示內容並非旨在不當地受本文中提出的說明性具體實施例及範例之限制，而且此類範例及具體實施例係僅提出作為範例，該揭示內容之範疇僅受如下文中提出的申請專利範圍之限制。如本文中所用的與"包含"或"含有"同義之術語"包括"係包含性、開放式的，而不排除額外的未敘述元件或方法步驟。

### 【圖式簡單說明】

圖1係說明如本揭示內容中所進一步說明的具有鄰近於氮化鉍之氧化鉭層的一結構之一具體實施例的示意側視圖。

圖2係如本揭示內容中所進一步說明的具有鄰近於氮化鈮電極之至少一部分的氧化鈮介電層之一示範性電容器結構。

如本文中所說明的該等方法之各種具體實施例的以上說明並非旨在說明此類方法之各具體實施例或每一個實施方案。相反，對如本文中所說明的該等方法之更全面的瞭解將根據附圖並參考以上說明及申請專利範圍而明白並瞭解。此外，應瞭解可利用其他具體實施例，並且可進行構造改變而不脫離本揭示內容之範疇。

#### 【主要元件符號說明】

|     |              |
|-----|--------------|
| 10  | 氮化鈮/氧化鈮結構    |
| 30  | 氮化鈮          |
| 35  | 氮化鈮之表面       |
| 40  | 氧化鈮          |
| 50  | 氧化鈮層         |
| 200 | 電容器結構        |
| 210 | 基板           |
| 215 | 導電擴散區域       |
| 220 | 底部電極         |
| 240 | 氧化鈮介電層       |
| 250 | 第二電容器電極/頂部電極 |
| 260 | 絕緣材料         |
| 280 | 接點開口         |
| 290 | 導電材料         |

## 十、申請專利範圍：

|            |          |      |
|------------|----------|------|
| 102年06月05日 | 修正<br>對照 | 頁(本) |
|------------|----------|------|

 P.1-3

1. 一種半導體結構，其包括：
  - 一電極，其包括結晶氮化鈮；以及
  - 一氧化鉬層，其位於該電極的至少一部分之上，且與該電極的至少一部分物理接觸。
2. 如請求項1之結構，其中該氧化鉬層之至少一部分係結晶的。
3. 一種電容器，其包括：
  - 一第一電極，其包括結晶氮化鈮；
  - 一氧化鉬層，其位於該第一電極的至少一部分之上，且與該第一電極的至少一部分物理接觸；及
  - 一第二電極，其位於該氧化鉬層的至少一部分之上，且與該氧化鉬層的至少一部分物理接觸。
4. 如請求項3之電容器，其中該第二電極包括氮化鈮及/或鈦。
5. 一種半導體裝置，其包括：
  - 一半導體基板或基板裝配件；
  - 結晶氮化鈮，其位於該半導體基板或基板裝配件的至少一部分之上，且與該半導體基板或基板裝配件的至少一部分物理接觸；
  - 一氧化鉬層，其位於該氮化鈮的至少一部分之上，且與該氮化鈮的至少一部分物理接觸；及
  - 一電極，其位於該氧化鉬層的至少一部分之上，且與該氧化鉬層的至少一部分物理接觸。

6. 如請求項5之半導體裝置，其中該電極包括氮化鈮及/或鈳。
7. 一種形成層之方法，該方法包括在結晶氮化鈮之上沉積一由氧化鈮所組成之層，該由氧化鈮所組成之層與該結晶氮化鈮物理接觸，且該氧化鈮層於沉積之際即為至少部份結晶的。
8. 一種形成薄膜結構之方法，該方法包括：

在結晶氮化鈮之上沉積氧化鈮層，該氧化鈮層與該結晶氮化鈮物理接觸，且該氧化鈮層於沉積之際即為至少部份結晶的。
9. 如請求項8之方法，其中該氧化鈮層係使用一氣相沉積方法來沉積。
10. 如請求項9之方法，其中該氧化鈮係在從300°C至450°C的沉積溫度下沉積。
11. 如請求項9之方法，其中該氣相沉積方法包括化學氣相沉積。
12. 如請求項9之方法，其中該氣相沉積方法包括原子層沉積。
13. 如請求項8之方法，其進一步包括在形成該氧化鈮層後退火該氧化鈮層。
14. 一種形成層之方法，其包括：

提供一電極，其包括結晶氮化鈮並具使氧化鈮形成於其最外層之表面上；及

在該電極最外層表面之氧化鈮之上沉積一氧化鈮層，

該氧化鉬層與該電極最外層表面之氧化鈮物理接觸，且該氧化鉬層於沉積之際即為結晶的。

15. 如請求項14之方法，其中該氧化鈮之至少一部分係結晶的。

16. 一種製造電容器之方法，其包括：

在結晶氮化鈮之第一電極上形成一氧化鉬層，該氧化鉬層與該結晶氮化鈮之第一電極物理接觸，且該氧化鉬層於沉積之際即為結晶的；及

在該結晶氧化鉬層之上形成第二電極，且該第二電極與該結晶氧化鉬層物理接觸。

十一、圖式：

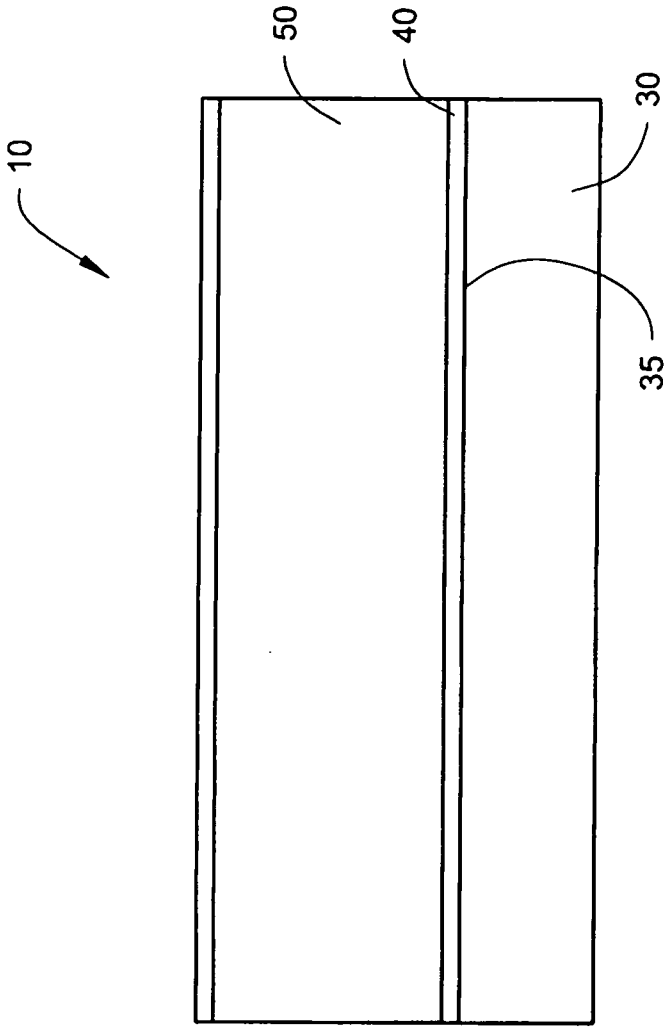


圖 1

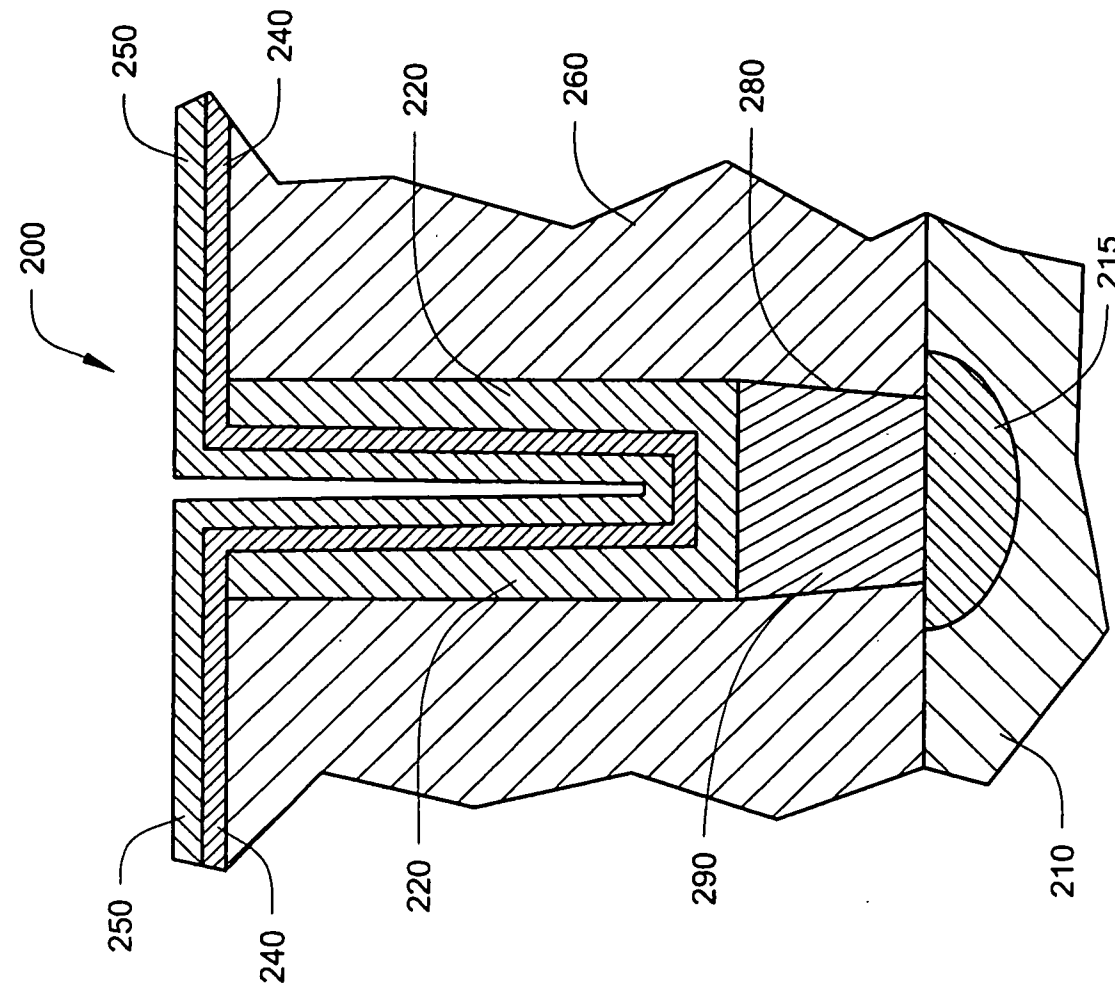


圖 2