



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I841680 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：109104150

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 11 日

(51) Int. Cl. : H01L21/20 (2006.01)

H01L21/28 (2006.01)

(30) 優先權：2019/02/14 美國

62/805,345

(71) 申請人：荷蘭商 A S M I P 私人控股有限公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)  
荷蘭(72) 發明人：依凡諾瓦 塔提安娜 IVANOVA, TATIANA (FI)；希波拉 佩爾圖 SIPPOLA,  
PERTTU (FI)；吉芬斯 麥可 尤金 GIVENS, MICHAEL EUGENE (US)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

US 9543188B2

US 2010/0270626A1

US 2014/0027702A1

US 2015/0104575A1

審查人員：程敦睿

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：6 共 39 頁

(54) 名稱

於反應腔室中藉由循環沉積製程於基板上沉積鈹鎳氧化物膜之方法

(57) 摘要

本發明揭示一種於反應腔室中藉由循環沉積於基板上沉積鈹鎳氧化物膜之方法。該方法可包括：利用該循環沉積製程之第一子循環將氧化鈹膜沉積於基板上及利用該循環沉積製程之第二子循環沉積氧化鎳膜。

A method for depositing a hafnium lanthanum oxide film on a substrate by a cyclical deposition in a reaction chamber is disclosed. The method may include: depositing a hafnium oxide film on the substrate utilizing a first sub-cycle of the cyclical deposition process and depositing a lanthanum oxide film utilizing a second sub-cycle of the cyclical deposition process.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100:循環沉積製程

110:製程

120,130:子循環

140,160:製程方塊

150:循環沉積超循環

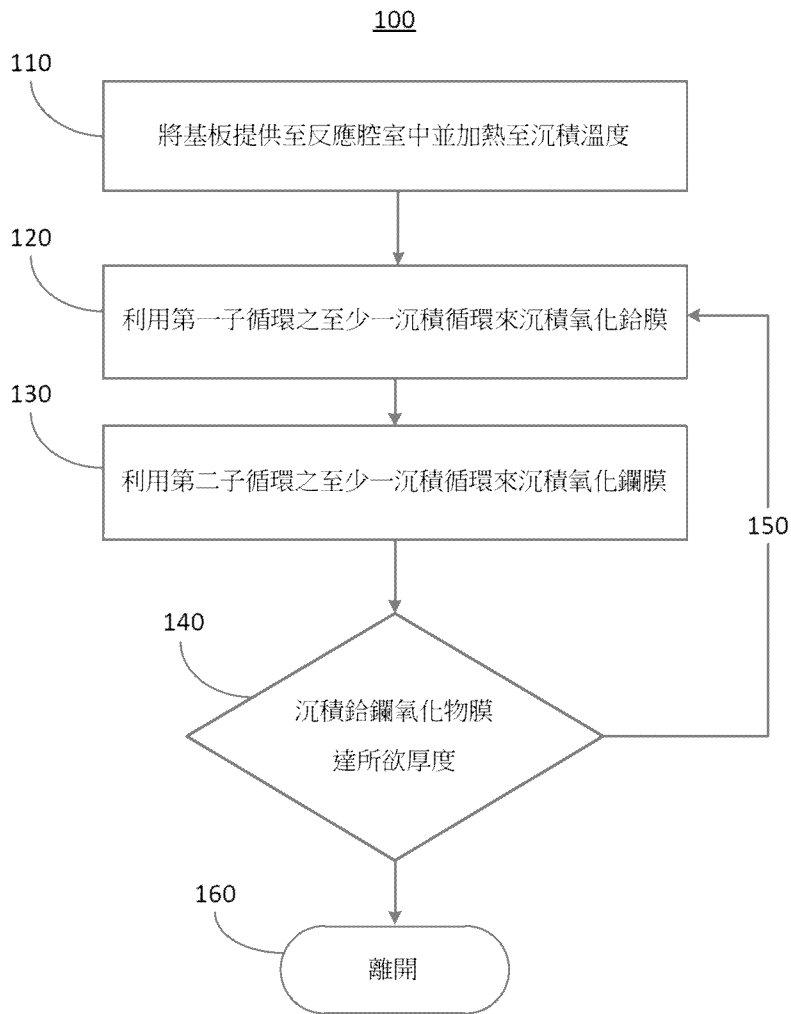


圖 1



I841680

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】於反應腔室中藉由循環沉積製程於基板上沉積鈳釷氧化物膜之方法

【英文發明名稱】METHODS FOR DEPOSITING A HAFNIUM LANTHANUM OXIDE FILM ON A SUBSTRATE BY A CYCLICAL DEPOSITION PROCESS IN A REACTION CHAMBER

### 【中文】

本發明揭示一種於反應腔室中藉由循環沉積於基板上沉積鈳釷氧化物膜之方法。該方法可包括：利用該循環沉積製程之第一子循環將氧化鈳膜沉積於基板上及利用該循環沉積製程之第二子循環沉積氧化釷膜。

### 【英文】

A method for depositing a hafnium lanthanum oxide film on a substrate by a cyclical deposition in a reaction chamber is disclosed. The method may include: depositing a hafnium oxide film on the substrate utilizing a first sub-cycle of the cyclical deposition process and depositing a lanthanum oxide film utilizing a second sub-cycle of the cyclical deposition process.

### 【指定代表圖】圖 1

### 【代表圖之符號簡單說明】

100:循環沉積製程

110:製程

120, 130 :子循環

140, 160: 製程方塊

150:循環沉積超循環

【特徵化學式】

無。

第 109104150 號專利說明書修正本

**【發明說明書】**

**【中文發明名稱】**於反應腔室中藉由循環沉積製程於基板上沉積鈹釷氧化物膜之方法

**【英文發明名稱】** METHODS FOR DEPOSITING A HAFNIUM LANTHANUM OXIDE FILM ON A SUBSTRATE BY A CYCLICAL DEPOSITION PROCESS IN A REACTION CHAMBER

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭示大致係關於藉由循環沉積製程沉積鈹釷氧化物膜之方法及關於藉由包含第一子循環及第二子循環之循環沉積製程沉積鈹釷氧化物膜之特定方法。

**【先前技術】**

**【0002】** 多年來已於半導體基板中將二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )用於諸如電晶體閘極介電質及電容器介電質之組件。然而，隨著電路組件的尺寸減小， $\text{SiO}_2$ 的電氣性能特性導致諸如增加漏電流的不期望效應。當將較早世代的介電質諸如  $\text{SiO}_2$  用於製造新一代積體電路幾何時，控制漏電流以維持高速度及低功率性能出現挑戰。

**【0003】** 較新穎製程，尤其彼等使用低於 65 nm 之製造幾何者已開始於半導體製造中包括高介電常數(「高 k」)絕緣體。一些晶片製造商現仰賴高 k 介電質，尤其對於 45 nm 及更小的製程幾何而言。用高 k 介電質取代  $\text{SiO}_2$  閘極介電質對於達成較小裝置幾何同時控制漏電及其他電氣性能標準而言係重要的。

**【0004】** 雖然使用高 k 介電質容許諸如電晶體閘極介電質之積體電路組件的較小縮放，但由其之使用產生新的性能問題。舉例來說，當習知之閘

第 109104150 號專利說明書修正本

極電極與高 k 介電質(諸如  $\text{HfO}_2$ )配對時，必須解決諸如低良率及不良臨限電壓( $V_{th}$ ) 控制的問題。

**【0005】** 已進行關於在高 k 介電質應用中使用三元氧化物之效益的研究。明確言之，由鈰鑰氧化物( $\text{HfLaO}_x$ )製造之膜在提供高介電常數值、降低結晶溫度、改良良率、及較佳的臨限電壓( $V_{th}$ ) 控制中與其他高 k 介電質(諸如  $\text{HfO}_2$ )相比展現前景。此外，不同於其他 Hf 基非晶形材料(諸如  $\text{HfSiO}_x$  或  $\text{HfAlO}_x$ )， $\text{HfLaO}_x$  之介電係數維持高的值( $>20$ )。因此， $\text{HfLaO}_x$  介電質就電性能標準方面而言係理想的，但於基板上具時間及成本效益地製造  $\text{HfLaO}_x$  介電質形成挑戰。

**【0006】** 因此，亟需於基板上沉積高 k 鈰鑰氧化物膜之方法。

#### **【發明內容】**

**【0007】** 提供本發明內容來以簡化形式介紹一系列之概念。這些概念將在下文之揭示的示例實施例之詳細描述中進一步詳述。此發明內容並非意欲鑑別所主張之標的的關鍵特徵或必要特徵，亦非意欲用以限制所主張之標的的範疇。

**【0008】** 在一些實施例中，提供於反應腔室內藉由循環沉積製程於基板上沉積鈰鑰氧化物膜之方法。該等方法可包括：利用循環沉積製程之第一子循環的至少一個沉積循環於基板上沉積氧化鈰膜，其中第一子循環的一個沉積循環包括：使基板與鈰氣相前驅物接觸；及使基板與包含水( $\text{H}_2\text{O}$ )的第一氧化劑前驅物接觸。該等方法亦可包括：利用循環沉積製程之第二子循環的至少一個沉積循環於基板上沉積氧化鑰膜，其中第二子循環的一個沉積循環包括：使基板與鑰氣相前驅物接觸；及使基板與包含分子氧( $\text{O}_2$ )的第二氧化劑前驅物接觸。

**【0009】** 出於概述本發明及所達成之優於先前技術之優點的目的，已

第 109104150 號專利說明書修正本

在上文中描述本發明之某些目標及優點。當然，應瞭解無須所有此類目標或優點均可根據本發明之任何特定實施例來達成。因此，例如，所屬技術領域中具有通常知識者將認可，本發明可按照如本文所教示或建議之達成或最佳化一種優點或一組優點而無須達成如本文可能教示或建議之其他目標或優點的方式實施或執行。

**【0010】** 意欲使所有這些實施例均處在本文所揭示的本發明之範疇內。所屬技術領域中具有通常知識者將從已參照隨附圖式之某些實施例的下列詳細描述輕易明白這些及其他實施例，本發明並未受限於任何已揭示的(多個)特定實施例。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0011】** 儘管本說明書以特別指出且明確主張被視為本發明之實施例的申請專利範圍作為結論，但當結合附圖閱讀時，可自本揭示之實施例的某些示例之描述更容易地確定本揭示之實施例的優點，其中：

圖 1 說明呈現根據本揭示之實施例之循環沉積製程之整體超循環的製程流程；

圖 2 說明呈現根據本揭示之實施例之循環沉積製程之第一子循環的製程；

圖 3 說明呈現根據本揭示之實施例之循環沉積製程之第二子循環的製程；

圖 4 說明呈現根據本揭示之實施例之若干例示性鈣鏽氧化物膜之鏽組成的變化與氧化鏽沉積子循環對氧化鈣沉積子循環之比的關係的 x 射線光電子光譜(XPS)數據；

圖 5 說明呈現隨鏽組成增加，根據本揭示之實施例之若干例示性鈣鏽氧化物膜之結晶溫度的數據；及

第 109104150 號專利說明書修正本

圖 6 說明呈現隨鏽組成(原子%)之增加，根據本揭示之實施例之若干例示性鉛鏽氧化物膜之結晶溫度在不同膜厚度下的數據。

### 【實施方式】

【0012】 儘管在下文中揭示某些實施例及示例，但所屬技術領域中具有通常知識者應理解，本發明延伸超出本發明所具體揭示之實施例及/或用途以及其明顯修改及等同物。因此，希望所揭示之本發明之範疇不應受下文所述的特定揭示實施例之限制。

【0013】 本文呈現之圖式並非意指任何特定材料、結構、或裝置之實際視圖，而僅係用以描述本揭示之實施例的理想化表示。

【0014】 如本文所使用，術語「循環沉積」可以意指將前驅物(反應物)依序引入至反應腔室中，以在基板上方沉積膜，並且包括諸如原子層沉積及循環化學氣相沉積之沉積技術。

【0015】 如本文所使用，術語「循環化學氣相沉積」可指任何製程，其中將基板依序曝露於兩種或更多種揮發性前驅物，該等前驅物在基板上反應及/或分解以產生所需沉積物。

【0016】 如本文所用，術語「基板」可指可使用的或上面可形成裝置、電路或膜的任何一或多種下層材料。

【0017】 如本文所用，術語「原子層沉積」(ALD)可指其中在反應腔室中進行沉積循環、較佳複數個連續沉積循環的氣相沉積製程。通常，在每個循環期間，前驅物化學吸附至沉積表面(例如，基板表面或諸如來自先前 ALD 循環的材料之先前沉積的下層表面)，由此形成不易與額外前驅物反應的單層或次單層(亦即，自我侷限反應)。之後，若需要，則可隨後將反應物(例如另一種前驅物或反應氣體)引入至處理室中，以用於在沉積表面上將經化學吸附之前驅物轉化為所需材料。通常，此反應物能夠進一步與前驅物反

第 109104150 號專利說明書修正本

應。此外，亦可在每個循環期間利用沖洗步驟自處理室移除過量前驅物，及/或在轉化經化學吸附之前驅物之後自處理室移除過量反應物及/或反應副產物。此外，當用前驅物組合物、反應性氣體及沖洗(例如，惰性載體)氣體之交替脈衝執行時，如本文所使用之術語「原子層沉積」亦意欲包括由相關術語所表示之製程，諸如「化學氣相原子層沉積」、「原子層磊晶」(ALE)、分子束磊晶(MBE)、氣體源 MBE、或有機金屬 MBE、及化學束磊晶。

**【0018】** 如本文所用，術語「膜」可指藉由本文所揭示之方法沉積的任何連續或不連續的結構或一或多種材料。例如，「膜」可包括 2D 材料、奈米棒、奈米管、奈米層疊或奈米顆粒，或甚至部分或全部分子層或部分或全部原子層或原子及/或分子之群集。「膜」亦可包含具有針孔，但仍至少部分連續的一或多種材料或層。

**【0019】** 如本文所用，術語「鉛鍍氧化物膜」可指包括鉛成分、鍍成分、及氧成分之膜。

**【0020】** 如本文所使用，術語「子循環」可指包括重覆預定次數之一或多個單位循環的循環沉積製程。兩個或更多個子循環之組合可形成整體循環沉積製程。兩個或更多個子循環之該組合可指循環沉積超循環(cyclical deposition super-cycle)。

**【0021】** 如本文中所使用，術語「金屬有機」或「有機金屬」係可互換地使用且可指含有金屬物種之有機化合物。有機金屬化合物可被視為具有直接金屬-碳鍵之金屬有機化合物的子類。

**【0022】** 如本文中所使用，術語「接觸」或「暴露」係可互換地使用，且可指於基板之表面(及任何沉積膜)與一或多種前驅物或反應物之間的交互作用。

**【0023】** 在本揭示之所有實施例中給出多種示例材料，應注意針對每

第 109104150 號專利說明書修正本

種示例材料所給出之化學式不應被視為限制且所給出之非限制性示例材料不應受給定的示例化學計量所限制。

**【0024】** 存在相當多樣的方法及相關設備來於諸如半導體之基板上沉積高介電常數膜。一些方法經由於半導體上利用諸如真空蒸發沉積、分子束磊晶、化學氣相沉積(CVD)的不同變型(包括低壓 CVD、有機金屬 CVD 及電漿增強型 CVD)及原子層沉積(ALD)之表面反應來於基板上形成薄膜。

**【0025】** ALD 係通過依序引入各種前驅物物種來於基板之表面上沉積膜之方法。習知之 ALD 設備可包括反應器腔室、基板固持器、包括用來將前驅物及反應物提供至基板表面之氣體入口之氣體流動系統及用來移除用過氣體之排氣系統。生長機制仰賴於基板之活性部位上前驅物之吸附且條件較佳地維持為使於基板上形成不超過一單層，藉此自終止製程。使基板暴露至第一前驅物之後通常接著沖洗階段或其他移除製程(例如，排淨或「抽汲」)，其中自反應腔室移除任何過剩量之第一前驅物以及任何反應副產物。接著將第二反應物或前驅物引入至反應腔室中，此時其與第一前驅物反應，且此反應於基板上產生期望膜。當所有吸附於基板上之可用第一前驅物物種已與第二前驅物反應時，反應終止。接著進行第二沖洗或其他移除階段，其自反應腔室中除去任何殘留的第二前驅物及可能的反應副產物。可重複此循環以使膜生長至期望厚度。

**【0026】** ALD 優於其他沉積製程之其中一個經認識到的優點係只要溫度係在 ALD 窗口(其高於前驅物之凝結溫度且低於其熱分解溫度)內且於各脈衝中提供足夠反應物劑量以使表面飽和，則其自飽和且均勻。因此，可能既不需要完全均勻的溫度亦不需要完全均勻的氣體供應來獲得均勻的沉積。

**【0027】** 已使用 ALD 製程來沉積不同的介電膜。利用 ALD 製程沉積的已知介電膜可包括諸如，比方說， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、及  $\text{Ta}_2\text{O}_5$

第 109104150 號專利說明書修正本

的二元氧化物。三元氧化物亦係可藉由 ALD 沉積的材料且可包括，例如， $\text{HfZrO}$ 、 $\text{HfAlO}$  及  $\text{HfLaO}$ 。用於高 k 介電質應用之適當材料的選擇需要考慮沉積物質對特定基板及電路環境的影響。

【0028】在鈣鏷氧化物之 ALD 的情況中，鈣氣相前驅物可包括，例如，四氯化鈣( $\text{HfCl}_4$ )，及鏷氣相前驅物可包括  $\text{La}(\text{THD})_3$ 。歸因於  $\text{La}_2\text{O}_3$  的吸濕特性，在先前技術製程中通常使用臭氧( $\text{O}_3$ )替代  $\text{H}_2\text{O}$  作為氧化劑，但不幸地，即使是微小變化的臭氧存在量， $\text{HfCl}_4/\text{O}_3$  製程及  $\text{La}(\text{THD})_3/\text{O}_3$  製程皆對其高度敏感。因而難以利用先前 ALD 製程達成可再現的製程。

【0029】因此，本揭示包括可藉由循環沉積製程用以沉積鈣鏷氧化物膜之方法。該循環沉積製程可包括一循環沉積超循環，該循環沉積超循環包括利用來沉積氧化鈣膜之至少一第一子循環及利用來沉積氧化鏷膜之一第二子循環。該鈣鏷氧化物膜可藉由重覆循環沉積超循環一或多次來沉積，使得將氧化鈣及氧化鏷之交替膜沉積於基板上。在一些應用中，可將交替的氧化鈣及氧化鏷膜沉積至使得所得膜包含組成實質上均勻的鈣鏷氧化物膜、或替代地包括含有氧化鈣及氧化鏷之可識別交替層之鈣鏷氧化物膜之奈米層疊結構的厚度。

【0030】本揭示經由利用混合氧化劑前驅物來克服在鈣鏷氧化物膜之 ALD 中的先前技術限制，即可於第一子循環期間利用第一氧化劑前驅物來沉積氧化鈣膜及可於第二子循環期間利用第二氧化劑前驅物(不同於第一氧化劑前驅物)來沉積氧化鏷膜。

【0031】因此，本文所揭示之循環沉積製程可沉積具有優於藉由先前沉積製程所沉積者之特性的鈣鏷氧化物膜。此外，本文所揭示之循環沉積製程可沉積在  $\text{HfLaO}_x$  膜之組成具有精確控制以及在  $\text{HfLaO}_x$  膜之組成中具有改良均勻度的鈣鏷氧化物膜。

第 109104150 號專利說明書修正本

【0032】 因此，本揭示之實施例可包括在反應腔室中藉由循環沉積製程於基板上沉積鉛鏽氧化物膜之方法。在一些實施例中，循環沉積製程可包括：利用循環沉積製程之第一子循環的至少一個沉積循環於基板上沉積氧化鉛膜，其中第一子循環的一個沉積循環包括：使基板與鉛氣相前驅物接觸；及使基板與包含水(H<sub>2</sub>O)的第一氧化劑前驅物接觸。本揭示之方法亦可包括：利用循環沉積製程之第二子循環的至少一個沉積循環於基板上沉積氧化鏽膜，其中第二子循環的一個沉積循環包括：使基板與鏽氣相前驅物接觸；及使基板與包含分子氧(O<sub>2</sub>)的第二氧化劑前驅物接觸。

【0033】 循環沉積製程之非限制性示例的實施例可包括原子層沉積(ALD)，其中 ALD 係基於典型的自我侷限反應，藉此使用反應物之依序及交替脈衝來於每個沉積循環沉積約一個原子(或分子)單層之材料。通常選擇沉積條件及前驅物以提供自飽和反應，使得一種反應物的吸附層留下與同一反應物的氣相反應物不反應的表面終端(termination)。隨後，使基板與不同的前驅物接觸，該不同的前驅物與先前的終端反應而實現繼續沉積。因此，交替脈衝的每個循環通常留下不多於約一個單層的所需材料。然而，如上文所提及，熟悉本技藝者將認知到在一或多個 ALD 循環中可沉積超過一個單層的材料，例如若即使在製程之交替性質下仍發生一些氣相反應時。

【0034】 用以沉積鉛鏽氧化物膜之循環沉積製程可包括兩個或更多個子循環，其中每一子循環可包括用以沉積兩個或更多個膜(諸如，比方說，氧化鉛膜及氧化鏽膜)之 ALD 型製程。在一些實施例中，第一子循環可包括用以沉積氧化鉛膜之 ALD 型製程，且一個沉積循環(即，一單位沉積循環)可包括：使基板暴露於第一前驅物，將任何未反應的第一前驅物及反應副產物從反應腔室移除，以及使基板暴露於第二前驅物，隨後再進行第二移除步驟。在一些實施例中，第一子循環之第一前驅物可包括鉛氣相前驅物(「鉛

第 109104150 號專利說明書修正本

前驅物」)，而第一子循環之第二前驅物可包含第一氧化劑前驅物。在一些實施例中，第二子循環亦可包括用以沉積氧化鏽膜之 ALD 型製程，且一個沉積循環(即，一單位沉積循環)可包括：使基板暴露於第一前驅物，將任何未反應的第一前驅物及反應副產物從反應腔室移除，以及使基板暴露於第二前驅物，隨後再進行第二移除步驟。在一些實施例中，第二子循環之第一前驅物可包括鏽氣相前驅物(「鏽前驅物」)，而第二子循環之第二前驅物可包括第二氧化劑前驅物。

【0035】 可藉由諸如氬氣(Ar)或氮氣(N<sub>2</sub>)之惰性氣體來分離前驅物，以防止前驅物之間的氣相反應且實現自飽和表面反應。然而，在一些實施例中，可以移動基板，以與第一前驅物及第二前驅物個別接觸。由於反應自飽和，因此可不需要基板之嚴格溫度控制及前驅物之精確的劑量控制。然而，基板溫度較佳使得入射氣體物種不會凝結成單層亦不會在表面上分解。在使基板與下一種反應性化學物質接觸之前，諸如藉由沖洗反應空間或藉由移動基板來自基板表面移除過剩的化學物質及反應副產物(若存在)。非所需氣態分子可藉助於惰性沖洗氣體有效地自反應空間排出。真空泵可用於輔助沖洗。

【0036】 能夠用於沉積鉛鏽氧化物膜之反應器可用於本文所述之沉積製程。此類反應器包括配置以提供前驅物的 ALD 反應器以及 CVD 反應器。根據一些實施例，可使用噴淋頭反應器。根據一些實施例，可使用交叉流式、批次式、小批次式或空間式 ALD 反應器。

【0037】 在本揭示案之一些實施例中，可使用批次式反應器。在一些實施例中，可使用垂直批次式反應器(vertical batch reactor)。在其他實施例中，批次式反應器包含配置以容納 10 個或更少晶圓、8 個或更少晶圓、6 個或更少晶圓、4 個或更少晶圓或 2 個或更少晶圓的小批次式反應器。在使用

第 109104150 號專利說明書修正本

批次式反應器之一些實施例中，晶圓間的不均勻性低於 3%(1  $\sigma$ )、低於 2%、低於 1%或甚至低於 0.5%。

**【0038】** 本文所述之沉積製程可視情況在連接至群集工具的反應器或反應腔室中進行。在群集工具中，因為每個反應腔室專用於一種類型之製程，所以每個模組中之反應腔室的溫度可保持恆定，其相較於在每次運轉前將基板加熱至製程溫度的反應器可提高處理量。另外，在群集工具中，有可能減少將反應腔室泵至基板間所需的製程壓力水平之時間。在本揭示案之一些實施例中，可在包含多個反應腔室的群集工具中執行沉積製程，其中每個個別反應腔室可用於將基板暴露於個別的前驅物氣體，且基板可在不同的反應腔室之間輸送以暴露於多種前驅物氣體，在受控環境下進行基板的轉移，以防止基板的氧化/污染。在本揭示之一些實施例中，沉積製程可以在包括多個反應腔室之群集工具中進行，其中每個個別反應腔室可配置以執行整個循環沉積製程(即循環沉積超循環)之不同子循環。例如，群集工具之第一反應腔室可配置以進行第一子循環，而群集工具之第二反應腔室可配置以進行第二子循環，其中該基板可在受控環境下於第一反應腔室與第二反應腔室之間輸送，以避免基板及其上的氧化物膜遭到不必要的汙染。

**【0039】** 在某些實施例中，反應器或反應腔室可包括配備有負載鎖定(load-lock)的獨立式反應器。在該情況下，在各次運轉之間不需冷卻反應腔室。在一些實施例中，用於沉積鉛鏽氧化物膜之沉積製程可包含複數個沉積循環，亦即，複數個單位循環，例如，ALD 循環或循環 CVD 循環。

**【0040】** 在一些實施例中，可使用一或多個循環沉積製程來於基板上沉積本揭示之  $\text{HfLaO}_x$  膜。在一些實施例中，循環沉積製程可包括一或多個 ALD 型製程。在某些實施例中，循環沉積製程可包括一或多個混成 ALD/CVD 或一或多個循環 CVD 製程。例如，在一些實施例中，與 CVD 製

第 109104150 號專利說明書修正本

程相比，ALD 製程之生長速率可能較低。一種提高生長速率之方法可為在比 ALD 製程中通常採用的基板溫度更高的基板溫度下操作，從而導致至少一部分沉積係由化學氣相沉積類型的製程提供，但仍利用前驅物的依序引入。此類製程可被稱為循環 CVD 製程。在一些實施例中，循環 CVD 製程可包含將兩種或更多種前驅物引入至反應腔室中，其中在反應腔室中兩種或更多種前驅物之間的重疊時間段產生沉積的 ALD 部分及沉積的 CVD 部分。例如，循環 CVD 製程可包含進入反應腔室中的一種前驅物之連續流及第二前驅物之週期性脈衝。

**【0041】** 在一些實施例中，可利用循環沉積製程來沉積鈰鍍氧化物膜，且此種循環沉積製程之非限制性示例可參照圖 1-3 來理解，其中圖 1 說明包括循環沉積超循環的整體例示性循環沉積製程；圖 2 說明用來沉積氧化鈰膜之例示性第一子循環；及圖 3 說明用來沉積氧化鈰膜之例示性第二子循環。

**【0042】** 更詳細言之，圖 1 說明例示性之整體循環沉積製程 100，其包括循環沉積超循環 150，該循環沉積超循環包括利用來沉積  $\text{HfLaO}_x$  膜之第一子循環 120 及第二子循環 130。更詳言之，整體循環沉積製程 100 可從製程 110 開始，其包括：將基板提供至反應腔室中，並將基板加熱至所欲之沉積溫度。

**【0043】** 在本揭示案之一些實施例中，基板可包含平面基板或圖案化基板，該圖案化基板包括高深寬比特徵，例如溝槽結構及/或鰭片結構。基板可包含一或多種材料，包括但不限於矽(Si)、鍺(Ge)、鍺錫(GeSn)、矽鍺(SiGe)、矽鍺錫(SiGeSn)、碳化矽(SiC)或 III-V 族半導體材料，例如砷化鎵(GaAs)、磷化鎵(GaP)或氮化鎵(GaN)。在本揭示案之一些實施例中，基板可包括工程化基板，其中表面半導體層設置在塊體支撐件上方，其間設置有中

第 109104150 號專利說明書修正本  
間掩埋氧化物(BOX)。

【0044】 圖案化基板可以包括如下基板：其可以包含形成在基板表面之中或之上的半導體裝置結構，例如，圖案化基板可以包含部分製造的半導體裝置結構，諸如，比方說，電晶體及/或記憶體元件。在一些實施例中，基板可含有單晶表面及/或一個或多個可包含非單晶表面(諸如多晶表面及/或非晶表面)之二次表面(secondary surface)。單晶表面可包含，例如，矽(Si)、矽鍺(SiGe)、鍺錫(GeSn)、或鍺(Ge)中之一者或多者。多晶或非晶表面可包括介電材料，諸如氧化物、氮氧化物、或氮化物，諸如例如氧化矽及氮化矽。

【0045】 用於沉積的反應腔室可為原子層沉積反應腔室、或化學氣相沉積反應腔室、或如先前說明於文中的任何反應腔室。在本揭示之一些實施例中，基板可於循環沉積製程期間加熱至期望沉積溫度。舉例而言，基板可加熱至低於大約 750 °C、或低於大約 650 °C、或低於大約 550 °C、或低於大約 450 °C、或低於大約 350 °C、或低於大約 300 °C、或低於大約 250 °C、或甚至低於大約 150 °C 之基板溫度。在本揭示之一些實施例中，循環沉積製程期間之基板溫度可係介於 100 °C 與 400 °C 之間、或介於 150 °C 與 350 °C 之間、或介於 200 °C 與 300 °C 之間。

【0046】 一旦將基板加熱至所欲之沉積溫度後，圖 1 之例示性循環沉積製程 100 即可繼續進行循環沉積超循環 150，其包括重覆一或多次下述步驟：利用第一子循環之至少一個沉積循環沉積氧化鉛膜，以及利用第二子循環之至少一個沉積循環沉積氧化鋁膜。循環沉積超循環 150 可由製程方塊 120 開始，其包括：利用第一子循環之至少一個沉積循環沉積氧化鉛膜。

【0047】 圖 2 更詳細地說明第一子循環 120 及其之構成子製程。舉例來說，第一子循環 120 可從子製程方塊 210 開始，其包括：使基板接觸或暴露至鉛氣相反應物(「鉛前驅物」)。

第 109104150 號專利說明書修正本

【0048】 在一些實施例中，鈹前驅物可包含鹵化鈹前驅物、鈹金屬有機前驅物、或有機金屬鈹前驅物中之至少一者。

【0049】 在一些實施例中，鹵化鈹前驅物可包含至少一個鹵素配位基而其餘配位基則不同，諸如如文中稍後說明的金屬有機或有機金屬配位基。在一些實施例中，鹵化鈹前驅物可包含一個、兩個、三個或四個鹵素配位基，諸如氟配位基。

【0050】 在一些實施例中，鹵化鈹前驅物可包含氯化鈹、碘化鈹、或溴化鈹中之至少一者。在一些實施例中，氯化鈹可包含四氯化鈹( $\text{HfCl}_4$ )。在一些實施例中，碘化鈹可包含四碘化鈹( $\text{HfI}_4$ )。在一些實施例中，溴化鈹可包含四溴化鈹( $\text{HfBr}_4$ )。

【0051】 在一些實施例中，鈹金屬有機前驅物可包含鈹烷基醯胺前驅物、含環戊二烯基配位基的鈹前驅物(hafnium cyclopentadienyl-ligand containing precursor)、或其他金屬有機鈹前驅物中之至少一者。

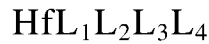
【0052】 在一些實施例中，鈹烷基醯胺前驅物可選自包含四(乙基甲基醯胺基)鈹(tetrakis(ethylmethyamido)hafnium ( $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ ))、四(二甲基醯胺基)鈹(tetrakis(dimethylamido)hafnium ( $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ))、或四(二乙基醯胺基)鈹(tetrakis(diethylamido)hafnium ( $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ ))之群。

【0053】 在本揭示之一些實施例中，含環戊二烯基配位基的鈹前驅物可選自包含三(烷基醯胺基)環戊二烯基鈹(tris(alkylamido)cyclopentadienylhafnium)，諸如三(二甲基醯胺基)環戊二烯基鈹(tris(dimethylamido)cyclopentadienylhafnium ( $(\text{HfCp}(\text{NMe}_2)_3)$ ))、或雙(甲基環戊二烯基)甲氧基甲基鈹(bis(methylcyclopentadienyl)methoxymethyl hafnium ( $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ))或彼等之衍生物之群，彼等之衍生物為其中存在

第 109104150 號專利說明書修正本

連接至該等前驅物之環戊二烯基配位基或烷基醯胺基配位基中之其他烷基之一或多個烴(諸如烷基)者。

【0054】 在一些實施例中，鈦前驅物可具有下式：



其中  $\text{L}_1$ - $\text{L}_4$  之各個 L 配位基可獨立地選自：

- a) 鹵化物，諸如氯化物、溴化物或碘化物；
- b) 烷基醯胺基，諸如二甲基醯胺基(-NMe<sub>2</sub>)、二乙基醯胺基(-NEt<sub>2</sub>)、乙基甲基醯胺基(-NEtMe)；
- c) 脒基 (Amidinate)，諸如 N,N-二甲基甲脒基 (N,N-dimethylformamidinate)；
- d) 胍基(Guanidinate)，諸如 N,N'-二異丙基-2-乙基甲基醯胺基胍基 (N,N'-diisopropyl-2-ethylmethylamidoguanidinate)；
- e) 環戊二烯基或彼等之衍生物，諸如環戊二烯基或甲基環戊二烯基或其他經烷基取代之環戊二烯基配位基；
- f) 環庚二烯基或環庚三烯基類，諸如環庚三烯基或環庚二烯基；
- g) 烷基，諸如 C1-C5 烷基，例如甲基，主要在異配位(heteroleptic)前驅物之情況中；
- h) 烷氧化物，諸如甲氧化物(-OMe)、乙氧化物(-OEt)、異丙氧化物(-O<sup>i</sup>Pr)、正丁氧化物(-OBu)或第三丁氧化物(-O<sup>t</sup>Bu)；
- i) β-二酮基(Betadiketonate)，諸如(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚烷二酮基)(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato (thd))；及/或
- j) 供體官能化烷氧化物，諸如二甲基乙醇胺(dimethylethanolamine)。

【0055】 在本揭示之一些實施例中，鈦前驅物包含一或多個雙牙配位基，其通過氮及／或氧原子鍵結至 Hf。在一些實施例中，鈦前驅物包含一

第 109104150 號專利說明書修正本

或多個通過氮、氧、及/或碳鍵結至 Hf 之配位基。

【0056】於本揭示之一些實施例中，鉛前驅物不包含電漿激發前驅物，亦即，氧化鉛膜係於未進行前驅物之電漿激發下沉積，換言之，氧化鉛膜係於無電漿環境下沉積。

【0057】在本揭示之一些實施例中，使基板與鉛氣相前驅物接觸可包括：使鉛前驅物脈衝至反應腔室中，並接著使鉛前驅物與基板接觸介於約 0.01 秒與約 60 秒之間、或介於約 0.05 秒與約 10 秒之間、或介於約 0.1 秒與約 5.0 秒之間的時間段。此外，於鉛前驅物之脈衝期間，鉛前驅物的流動速率可低於 2000 sccm、或低於 500 sccm、或甚至低於 100 sccm。此外，於鉛前驅物在基板上方的脈衝期間，鉛前驅物的流動速率可在約 1 至 2000 sccm、或約 5 至 1000 sccm、或約 10 至約 500 sccm 之範圍內。

【0058】圖 2 之例示性子循環 120 可藉由沖洗反應腔室來繼續進行。舉例來說，過量的鉛前驅物及反應副產物(若存在)可例如藉由泵送惰性氣體而自基板表面移除。在本揭示之一些實施例中，該沖洗製程可包括一沖洗循環，其中將基板表面沖洗低於大約 5.0 秒、或低於大約 3.0 秒、或甚至低於大約 2.0 秒的時間段。過量的鉛氣相反應物及任何可能的反應副產物可藉助由與反應腔室流體連通之泵送系統產生的真空來移除。

【0059】在利用沖洗循環沖洗反應腔室後，例示性的循環沉積子循環 120 可繼續進行子製程方塊 220，其包括：使基板接觸或暴露至第一氧化劑前驅物且特別是使基板與包含水(H<sub>2</sub>O)的第一氧化劑前驅物接觸。在替代實施例中，第一氧化劑前驅物包括下列至少一者：過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)、或氮氧化物，諸如，比方說，一氧化氮(NO)、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)或二氧化氮(NO<sub>2</sub>)。於本揭示之一些實施例中，該氧化劑前驅物可包括有機醇，諸如，比方說，異丙醇。

第 109104150 號專利說明書修正本

【0060】於本揭示之一些實施例中，第一氧化劑前驅物不包括電漿激發前驅物，亦即，氧化鉛膜係於未進行前驅物之電漿激發下沉積。換言之，在某些實施例中，氧化鉛膜係於無電漿環境中沉積。

【0061】在本揭示之一些實施例中，使基板與第一氧化劑前驅物接觸可包括：使第一氧化劑前驅物(例如，水(H<sub>2</sub>O))脈衝至反應腔室中，並接著使基板與第一氧化劑前驅物接觸介於約 0.01 秒與約 60 秒之間、或介於約 0.05 秒與約 10 秒之間、或介於約 0.1 秒與約 5.0 秒之間的時間段。此外，於第一氧化劑前驅物之脈衝期間，第一氧化劑前驅物的流動速率可低於 2000 sccm、或低於 500 sccm、或甚至低於 100 sccm。此外，於第一氧化劑前驅物在基板上方的脈衝期間，第一氧化劑前驅物的流動速率可在約 1 至 2000 sccm、約 5 至 1000 sccm、或約 10 至約 500 sccm 之範圍內。

【0062】在第一氧化劑前驅物包含水(H<sub>2</sub>O)的實施例中，水的純度可以其之電阻率來表徵，例如，水的電阻率愈高，純度就愈高，及因此可減少將不期望的污染物納入至沉積膜中。在一些實施例中，第一氧化劑前驅物可包含具有大於 5 MΩ-cm、或大於 10 MΩ-cm、或大於 15 MΩ-cm、或甚至大於 20 MΩ-cm 之電阻率的水(H<sub>2</sub>O)。在本揭示之一些實施例中，利用來沉積氧化鉛膜之水的電阻率可係介於 5 MΩ-cm 與 20 MΩ-cm 之間。

【0063】圖 2 之例示性子循環 120 可藉由沖洗反應腔室來繼續進行。舉例來說，過量的第一氧化劑前驅物及反應副產物(若存在)可例如藉由泵送惰性氣體而自基板表面移除。在本揭示之一些實施例中，該沖洗製程可包括一沖洗循環，其中將基板表面沖洗低於大約 5.0 秒、或低於大約 3.0 秒、或甚至低於大約 2.0 秒的時間段。過量的第一氧化劑前驅物(例如，水)及任何可能的反應副產物可藉助由與反應腔室流體連通之泵送系統產生的真空來移除。

第 109104150 號專利說明書修正本

【0064】圖 2 之子循環 120 可由子製程方塊 230 繼續進行，其包括一決閘，該決閘取決於待藉由例示性第一子循環 120 沉積而成之氧化鉛膜的厚度。若沉積成之氧化鉛膜的厚度不足以用於後續製程步驟，則循環子循環 120 可返回至子製程方塊 210，且可使基板與鉛氣相前驅物接觸(子製程方塊 210)及與第一氧化劑前驅物接觸(子製程方塊 220)。舉例來說，第一子循環 120 之單一沉積循環(即單位沉積循環)可包括：使基板與鉛前驅物接觸、沖洗反應腔室、使基板與水接觸、及再次沖洗反應腔室。為沉積氧化鉛膜至所需厚度，可重覆子循環 120 一或多次，直到沉積成所欲之厚度之氧化鉛膜，此時可經由子製程方塊 240 離開例示性第一子循環。

【0065】應當瞭解，於本揭示之一些實施例中，基板與鉛前驅物及第一氧化劑前驅物接觸的順序可係使基板先與第一氧化劑前驅物接觸，隨後再與鉛前驅物接觸。此外，在一些實施例中，循環沉積子循環 120 可包括：於基板與第一氧化劑前驅物接觸一或多次之前，使基板與鉛前驅物接觸一或多次。在一些實施例中，循環沉積子循環 120 可包括：於基板與鉛前驅物接觸一或多次之前，使基板與第一氧化劑前驅物接觸一或多次。

【0066】於本揭示之一些實施例中，例示性循環第一子循環 120 交替地使基板與鉛前驅物及第一氧化劑前驅物接觸，且鉛前驅物與第一氧化劑前驅物(例如，水)之間的反應可於基板表面上方沉積氧化鉛膜。

【0067】於本揭示之一些實施例中，可不重覆進行該例示性循環沉積子循環 120，而是可只進行沉積製程之單個單位循環，即一個沉積循環。例如，可使基板接觸鉛前驅物，並隨後接觸第一氧化劑前驅物，以沉積單個單層或少於單個單層之氧化鉛膜，亦即，在一些實施例中，氧化鉛膜包括單個單層或少於單個單層。於利用一個沉積循環來沉積氧化鉛膜之該等實施例中，氧化鉛膜可具有小於 5 埃、或小於 2 埃、或甚至小於 1 埃之厚度。於一

第 109104150 號專利說明書修正本

些實施例中，氧化鉛膜可不包含連續膜，而係可包括設置於基板上方之複數個分隔區域的氧化鉛。

**【0068】** 於本揭示之一些實施例中，可一或多次重覆例示性循環沉積子循環 120，以使氧化鉛膜沉積至所欲之厚度。於本揭示之一些實施例中，第一子循環 120 之單位沉積循環可包括：使基板與鉛前驅物接觸、沖洗反應腔室、使基板與第一氧化劑前驅物接觸、及再次沖洗反應腔室。於本揭示之一些實施例中，可使子循環 120 之單位沉積循環進行多於 2 次、或多於 4 次、或多於 6 次、或多於 8 次、或多於 10 次、或多於 15 次、或多於 20 次。於一些實施例中，可重複單位沉積循環以使氧化鉛膜沉積至小於 3 奈米、或小於 2 奈米、或小於 1 奈米、或小於 5 埃、或甚至小於 2 埃之厚度。於一些實施例中，氧化鉛膜可不包含連續膜，而係可包括設置於基板上方之複數個分隔區域的氧化鉛。

**【0069】** 一旦完成製程方塊 120(即第一子循環)，可由製程方塊 130 繼續進行循環沉積超循環 150(圖 1)，其包括：利用第二子循環之至少一個沉積循環來沉積氧化釷膜。

**【0070】** 圖 3 更詳細地說明第二子循環 130 及其之構成子製程，其中第二子循環 130 可從子製程方塊 310 開始，其包括：使基板接觸或暴露至釷氣相前驅物(「釷前驅物」)。

**【0071】** 於本揭示之一些實施例中，釷前驅物可包含脒基類的前驅物，諸如，比方說，甲脒釷(lanthanum formamidinate ( $\text{La}(\text{FAMD})_3$ ))或三(N,N'-二異丙基乙脒)釷(tris(N,N'-diisopropylacetamidinato)lanthanum ( $\text{La}(\text{iPrAMD})_3$ ))。於一些實施例中，釷前驅物可包含二酮基前驅物，諸如，比方說，( $\text{La}(\text{THD})_3$ )。於一些實施例中，釷前驅物可包含 Cp(環戊二烯基)類前驅物，諸如，比方說，三(異丙基-環戊二烯基)釷

第 109104150 號專利說明書修正本

(Tris(isopropyl-cyclopentadienyl)lanthanum (La(iPrCp)<sub>3</sub>))。於一些實施例中，鏽前驅物可包含基於醯胺類之化學物，諸如，比方說，三(雙-三甲基矽烷基醯胺基)鏽 (tris(bistrimethylsilylamido)-lanthanum (La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>))。

【0072】於一些實施例中，鏽前驅物可包含以上的混成組合。於其他實施例中，鏽前驅物可包含具有氮間之鍵的鏽前驅物，諸如，比方說，脛鏽 (lanthanum amidinate)。脛基化合物可包含於氮與鏽之間產生鍵的非定域電子。於其他實施例中，鏽前驅物可包含具有與碳之鍵的鏽前驅物，諸如，比方說，環戊二烯基鏽。於該等實施例中，鏽前驅物可包含非定域電子，其被視為係於碳與鏽之間形成鍵的化合物。於其他實施例中，鏽前驅物可包含具有與氮及碳兩者之鍵的鏽前驅物，諸如，比方說，脛鏽及環戊二烯基鏽化合物。

【0073】於本揭示之一些實施例中，鏽前驅物不包括電漿激發前驅物，亦即，氧化鏽膜可於未進行前驅物之電漿激發下沉積，換言之，氧化鏽膜可於無電漿環境下沉積。

【0074】在一些實施例中，使基板與鏽氣相反應物接觸可包括：使鏽前驅物脈衝至反應腔室中，並接著使鏽前驅物與基板接觸介於約 0.01 秒與約 60 秒之間、或介於約 0.05 秒與約 10 秒之間、或介於約 0.1 秒與約 5.0 秒之間的時間段。此外，於鏽前驅物脈衝至反應腔室中之期間，鏽前驅物的流動速率可低於 2000 sccm、或低於 500 sccm、或甚至低於 100 sccm。此外，於鏽前驅物至反應腔室中及於基板上方的脈衝期間，鏽前驅物的流動速率可在約 1 至 2000 sccm、或約 5 至 1000 sccm、或約 10 至約 500 sccm 之範圍內。

【0075】圖 3 之例示性子循環 130 可藉由沖洗反應腔室來繼續進行。舉例來說，過量的鏽氣相反應物及反應副產物(若存在)可例如藉由泵送惰性氣體而自基板表面移除。在本揭示之一些實施例中，該沖洗製程可包括一沖

第 109104150 號專利說明書修正本

洗循環，其中將基板表面沖洗低於大約 5.0 秒、或低於大約 3.0 秒、或甚至低於大約 2.0 秒的時間段。過量的鏽前驅物及任何可能的反應副產物可藉助由與反應腔室流體連通之泵送系統所產生的真空來移除。

【0076】 一旦藉由沖洗循環沖洗反應腔室後，例示性循環沉積子循環 130 可繼續進行子製程方塊 320，其包括：使基板接觸或暴露至第二氧化劑前驅物，且特別是包含分子氧(O<sub>2</sub>)之第二氧化劑前驅物。在替代實施例中，第二氧化劑前驅物可包括下列至少一者：水(H<sub>2</sub>O)、過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)或氮氧化物，諸如，比方說，一氧化氮(NO)、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)或二氧化氮(NO<sub>2</sub>)。於本揭示之一些實施例中，氧化劑前驅物可包括有機醇，諸如，比方說，異丙醇。

【0077】 於本揭示之一些實施例中，第二氧化劑前驅物(例如，分子氧(O<sub>2</sub>))不包括電漿激發前驅物，亦即，氧化鏽膜係於未進行前驅物之電漿激發下沉積，換言之，氧化鏽膜係於無電漿環境下沉積。

【0078】 於第二氧化劑前驅物包含分子氧(O<sub>2</sub>)之實施例中，可利用分子氧(O<sub>2</sub>)之高純度來源來實質上地避免所沉積氧化鏽膜的不期望污染。因此，在一些實施例中，分子氧(O<sub>2</sub>)可具有大於 99.99%、或大於 99.999%、或大於 99.9999%、或甚至大於 99.99999%之純度。

【0079】 在本揭示之一些實施例中，使基板與第二氧化劑前驅物(例如，分子氧(O<sub>2</sub>))接觸可包括：使第二氧化劑前驅物脈衝至反應腔室中，並接著使基板與第二氧化劑前驅物接觸介於約 0.01 秒與約 60 秒之間、或介於約 0.05 秒與約 10 秒之間、或介於約 0.1 秒與約 5.0 秒之間的時間段。此外，於第二氧化劑前驅物脈衝至反應腔室中之期間，第二氧化劑前驅物的流動速率可低於 2000 sccm、或低於 500 sccm、或甚至低於 100 sccm。此外，於第二氧化劑前驅物在基板上方的脈衝期間，第二氧化劑前驅物的流動速率可在約

第 109104150 號專利說明書修正本

1 至 2000 sccm、或約 5 至 1000 sccm、或約 10 至約 500 sccm 之範圍內。

【0080】圖 3 之例示性子循環 130 可藉由沖洗反應腔室來繼續進行。舉例來說，過量的第二氧化劑前驅物及反應副產物(若存在)可例如藉由泵送惰性氣體而自基板表面移除。在本揭示之一些實施例中，該沖洗製程可包括一沖洗循環，其中將基板表面沖洗低於大約 5.0 秒、或低於大約 3.0 秒、或甚至低於大約 2.0 秒的時間段。過量的第二氧化劑前驅物及任何可能的反應副產物可藉助由與反應腔室流體連通之泵送系統產生的真空來移除。

【0081】圖 3 之子循環 130 可由子製程方塊 330 繼續進行，其包括一決閘，該決閘取決於待藉由例示性第二子循環 130 沉積之氧化鍍膜的厚度。若沉積成之氧化鍍膜的厚度不足以用於後續製程步驟，則循環子循環 130 可返回至子製程方塊 310，且可使基板與鍍前驅物接觸(子製程方塊 310)及與第二氧化劑前驅物(例如，分子氧(O<sub>2</sub>))接觸(子製程方塊 320)。例如，第二子循環 130 之單一沉積循環(即單位沉積循環)可包括：使基板與鍍氣相反應物接觸、沖洗反應腔室、使基板與第二氧化劑前驅物接觸、及再次沖洗反應腔室。為沉積氧化鍍膜至所欲之厚度，可一或多次重覆子循環 130，直至於基板上沉積所欲之厚度之氧化鍍膜，此時例示性第二子循環 130 可經由子製程方塊 340 離開。

【0082】應當瞭解，於本揭示之一些實施例中，基板與鍍前驅物及第二氧化劑前驅物接觸的順序可以是，使基板先與第二氧化劑前驅物接觸，隨後再與鍍前驅物接觸。此外，在一些實施例中，循環沉積第二子循環 130 可包括：於基板與第二氧化劑前驅物接觸一或多次之前，使基板與鍍前驅物接觸一或多次。在一些實施例中，循環沉積第二子循環 130 可包括：於基板與鍍前驅物接觸一或多次之前，使基板與第二氧化劑前驅物接觸一或多次。

【0083】於本揭示之一些實施例中，例示性循環子循環 130 交替地使

第 109104150 號專利說明書修正本

基板與鏽前驅物及第二氧化劑前驅物接觸，而鏽前驅物與第二氧化劑前驅物之間的反應可於基板上方沉積氧化鏽膜。

【0084】於本揭示之一些實施例中，可不重覆進行例示性循環沉積子循環 130，而是可只進行沉積製程之單個單位循環，即一個沉積循環。例如，可使基板接觸鏽前驅物，並隨後接觸第二氧化劑前驅物，以沉積單個單層或少於單個單層之氧化鏽膜，亦即，在一些實施例中，氧化鏽膜包括單個單層或少於單個單層。於利用一個沉積循環來沉積氧化鏽膜之該等實施例中，氧化鏽膜可具有小於 5 埃、或小於 2 埃、或甚至小於 1 埃之厚度。於一些實施例中，氧化鏽膜可不包括連續膜，而是可包括設置於基板上方之複數個分隔區域的氧化鏽。

【0085】於本揭示之一些實施例中，可一或多次重覆例示性循環沉積子循環 130，以使氧化鏽膜沉積至所欲之厚度。於本揭示之一些實施例中，第二子循環 130 之單位沉積循環可包括：使基板與鏽前驅物接觸、沖洗反應腔室、使基板與第二氧化劑前驅物接觸、及再次沖洗反應腔室。於本揭示之一些實施例中，可進行子循環 130 之單位沉積循環多於 2 次、或多於 4 次、或多於 6 次、或多於 8 次、或多於 10 次、或多於 15 次、或多於 20 次、或甚至更多次。於一些實施例中，可重複單位沉積循環以使氧化鏽膜沉積至小於 3 奈米、或小於 2 奈米、或小於 1 奈米、或小於 5 埃、或甚至小於 2 埃之厚度。於一些實施例中，氧化鏽膜可不包括連續膜，而是可包括設置於基板上方之複數個分隔區域的氧化鏽。

【0086】一旦完成第二子循環 130，即可由製程方塊 140 繼續進行圖 1 之例示性循環沉積製程 100，其包括一決閘，其中該決閘取決於藉由第一子循環及第二子循環沉積之鉛鏽氧化物膜的總厚度。若鉛鏽氧化物膜之總厚度不足以用於所欲之半導體裝置應用，則可經由返回至製程方塊 120 並利用第

第 109104150 號專利說明書修正本

一子循環之至少一個沉積循環沉積氧化鉛膜，且隨後利用製程方塊 130，利用第二子循環之至少一個沉積循環沉積氧化釷膜，來重覆循環沉積超循環 150，藉此沉積氧化鉛及氧化釷之交替層。因此，可一或多次重覆循環沉積超循環 150，直至於基板上方沉積所欲之厚度之鉛釷氧化物膜。一旦達成所欲之厚度之鉛釷氧化物膜，則例示性循環沉積製程 100 可經由製程方塊 160 離開，且可使其上設置有鉛釷氧化物膜之基板接受進一步的半導體裝置製造過程。

**【0087】** 應瞭解在本揭示之一些實施例中，在基板上沉積氧化鉛膜及氧化釷膜之順序可係使得循環沉積超循環 150 包括先沉積氧化釷膜隨後再沉積氧化鉛膜，然後，若需要，重複氧化釷沉積及氧化鉛沉積之步驟，以導致沉積鉛釷氧化物膜。

**【0088】** 在本揭示之一些實施例中，沉積鉛釷氧化物膜之方法包括沉積氧化鉛膜或部分(例如，一或多個第一子循環)、及沉積氧化釷膜或部分(例如，一或多個第二子循環)之兩沉積製程。舉例來說，本揭示所涵蓋之沉積鉛釷氧化物膜之方法可包括若干個超循環 150，其包括一或多個氧化鉛( $\text{HfO}_x$ )沉積子循環及一或多個氧化釷( $\text{LaO}_x$ )沉積子循環。

**【0089】** 在一些實施例中，所沉積之鉛釷氧化物膜之某些特性可經由改變在個別超循環內所進行之第一子循環( $\text{HfO}_x$  子循環)之數目對所進行之第二子循環( $\text{LaO}_x$  子循環)之數目的比來控制。換言之，例示性循環沉積製程 100 可包括每個單位超循環所進行之第一子循環對所進行之第二子循環的比。或者，例示性循環沉積製程 100 可包括每個單位超循環所進行之第二子循環對所進行之第一子循環的比。在一些實施例中，每個超循環所進行之第二子循環( $\text{LaO}_x$  子循環)對所進行之第一子循環( $\text{HfO}_x$  子循環)的比係小於 0.50、或小於 0.40、或小於 0.30、或小於 0.20、或小於 0.15、或小於 0.10、

第 109104150 號專利說明書修正本  
或甚至小於 0.05。

【0090】 在一些實施例中，在一給定超循環內或在連續超循環間之一第一子循環( $\text{LaO}_x$  子循環)之一或多個沉積參數可不同於另一第一子循環( $\text{LaO}_x$  子循環)之一或多個沉積參數。在一些實施例中，在一給定超循環內或在連續超循環間之一第二子循環( $\text{HfO}_x$  子循環)之一或多個沉積參數可不同於另一第二子循環( $\text{HfO}_x$  子循環)之一或多個沉積參數。在一些實施例中，第一子循環或第二子循環之沉積參數可在整個沉積製程中(即在一或多個連續超循環間)實質上相同。

【0091】 在本揭示之一些實施例中，可利用每個超循環所進行之第二子循環( $\text{LaO}_x$  子循環)對所進行之第一子循環( $\text{HfO}_x$  子循環)的比來控制鈣鍺氧化物膜之組成，諸如，比方說，鈣鍺氧化物膜中之鍺組成(原子%)。詳言之，圖 4 說明呈現根據本揭示之實施例之若干例示性鈣鍺氧化物膜之鍺組成(原子%)的變化與氧化鍺沉積子循環對氧化鈣沉積子循環之比的關係的 x 射線光電子光譜(XPS)數據。圖 4 的檢驗顯示於  $\text{LaO}_x:\text{HfO}_x$  子循環比與例示性  $\text{HfLaO}_x$  膜中存在之鍺組成(原子%)間的清楚關係。舉例來說，當  $\text{LaO}_x:\text{HfO}_x$  子循環比減小時，例示性  $\text{HfLaO}_x$  膜中之鍺組成亦減小。因此，本揭示之實施例可提供一種嚴密控制所沉積鈣鍺氧化物膜之組成之方法。舉例來說，根據本揭示之實施例所沉積之鈣鍺氧化物膜可具有低於 10 原子%、或低於 7 原子%、或低於 5 原子%、或低於 3 原子%、或低於 2 原子%、或甚至等於或低於 1 原子%的鍺組成。在一些實施例中，根據本揭示之實施例所沉積之鈣鍺氧化物膜中之鍺組成可係介於 0.5 原子%與 3 原子%之間、或介於 1.0 原子%與 2.5 原子%之間。

【0092】 在本揭示之一些實施例中，可沉積具低雜質濃度的鈣鍺氧化物膜。舉例來說，可沉積具有低於 10 原子%、或低於 5 原子%、或低於 2 原

第 109104150 號專利說明書修正本

子%、或低於 1 原子%、或低於 0.5 原子%、或甚至低於 0.2 原子%之雜質濃度的鉛鏽氧化物膜。在一些實施例中，鉛鏽氧化物膜中之雜質可包括，但不限於，碳。舉例來說，可沉積具有低於 10 原子%、或低於 5 原子%、或低於 2 原子%、或低於 1 原子%、或低於 0.5 原子%、或甚至低於 0.2 原子%之碳濃度的鉛鏽氧化物膜。

**【0093】** 在一些實施例中，本揭示之方法歸因於經由針對氧化鉛沉積子循環及氧化鏽沉積子循環利用兩種不同的氧化劑前驅物所實現之沉積製程之吸濕度的減少而可沉積具有較大組成均勻度的鉛鏽氧化物膜。在本揭示之一些實施例中，根據本揭示之實施例所沉積之鉛鏽氧化物膜中之鏽組成均勻度可係低於 2 原子%(1- $\sigma$ )、或低於 0.5 原子%(1- $\sigma$ )、或低於 0.2 原子%(1- $\sigma$ )、或低於 0.1 原子%(1- $\sigma$ )。在本揭示之一些實施例中，根據本揭示之實施例所沉積之鉛鏽氧化物膜中之鏽組成均勻度可係介於 2 原子%(1- $\sigma$ )與 0.1 原子%(1- $\sigma$ )之間。在本文揭示之實施例中，元素的原子濃度可利用拉塞福背向散射(Rutherford backscattering, RBS)或 x 射線光電子光譜(XPS)測定。

**【0094】** 在一些實施例中，根據文中揭示之方法所沉積之鉛鏽氧化物可包含奈米層疊膜。換言之，在一些實施例中，可於鉛鏽氧化物膜中看見分離且相異的層。舉例來說，鉛鏽氧化物膜可包含包括氧化鉛及氧化鏽之交替層的奈米層疊。

**【0095】** 在一些實施例中，根據文中揭示之方法所沉積之鉛鏽氧化物不為奈米層疊膜。換言之，在一些實施例中，在根據本揭示之實施例所沉積之鉛鏽氧化物膜中可能不會看見分離且相異的層。舉例來說，藉由文中揭示之方法可沉積均勻或組成實質上均勻的鉛鏽氧化物膜。在一些實施例中，鉛鏽氧化物膜包含組成實質上均勻的三元鉛鏽氧化物膜。

第 109104150 號專利說明書修正本

【0096】 詳言之，在本揭示之一些實施例中，藉由文中描述之循環沉積製程所沉積之鈣鍍氧化物膜可包含組成實質上均勻的鈣鍍氧化物膜。舉例來說，文中描述之循環沉積製程可交替地沉積氧化鈣膜及氧化鍍膜(或反之亦然)。然而，在一些實施例中，由於氧化鈣及氧化鍍膜可沉積至低於 5 埃之厚度，因此交替層可相互擴散從而產生組成實質上均勻的鈣鍍氧化物膜，即於氧化鈣區域與氧化鍍區域之間不存在鈣鍍氧化物膜的可識別差異。

【0097】 在一些實施例中，本揭示之鈣鍍氧化物膜可沉積至 20 奈米至 0.5 奈米、或 15 奈米至 1 奈米、或 10 奈米至 1.5 奈米之厚度。在一些實施例中，本揭示之鈣鍍氧化物膜可沉積至小於 20 奈米、或小於 15 奈米、或小於 10 奈米、或小於 8 奈米、或甚至小於 5 奈米之厚度。

【0098】 在本揭示之一些實施例中，鈣鍍氧化物膜的生長速率可為 0.1 埃/循環至約 5 埃/循環，或 0.2 埃/循環至 3 埃/循環，或 0.3 埃/循環至 2.0 埃/循環。在一些實施例中，鈣鍍氧化物膜之生長速率大於 0.3 Å/循環、或大於 0.5 Å/循環、或大於 0.8 Å/循環或大於 1.0 Å/循環、或大於 1.2 Å/循環。在一些實施例中，鈣鍍氧化物膜之生長速率係小於 1.5 Å/循環、或小於 1.0 Å/循環、或小於 0.5 Å/循環、或小於 0.3 Å/循環、或小於 0.2 Å/循環。文中引述之生長速率係基於  $\text{HfO}_x$  及  $\text{LaO}_x$  子循環兩者的組合數目，即循環意謂  $\text{HfO}_x$  或  $\text{LaO}_x$  子循環。

【0099】 藉由本文揭示之循環沉積製程沉積的鈣鍍氧化物膜可為連續膜。在一些實施例中，鈣鍍氧化物膜可以在低於 100 奈米、或低於 60 奈米、或低於 50 奈米、或低於 40 奈米、或低於 30 奈米、或低於 20 奈米、或低於 10 奈米、或低於 5 奈米、或低於 2 奈米、或低於 1 奈米、或甚至低於 0.5 奈米的厚度下成連續的。本文提及之連續性可為實體連續性或電連續性。在本揭示之一些實施例中，鈣鍍氧化物膜可為實體連續性的厚度可能與膜為電連

第 109104150 號專利說明書修正本

續性的厚度不同，且反之亦然。

**【0100】** 在本揭示之一些實施例中，鉛鏽氧化物膜可沉積於包括高深寬比特徵之基板(例如，三維、非平面基板)上。在一些實施例中，鉛鏽氧化物膜可沉積於包括深寬比(高度/寬度)大於 10:1、或大於 20:1、或大於 30:1 或甚至大於 50:1 之一或多個溝槽結構及/或鰭片結構的基板上。於鉛鏽氧化物膜係沉積於包括高縱橫比特徵之基板上的該等實施例中，沉積膜的階梯覆蓋率可大於約 90%、或大於約 95%、或大於約 99%、或甚至實質上等於 100%。

**【0101】** 於本揭示之一些實施例中，根據本揭示之實施例所沉積的鉛鏽氧化物膜可經歷一或多個沉積後處理，以進一步改善膜的品質，例如，以改善結晶度或密化膜。因此，在一些實施例中，本揭示之方法可進一步包括鉛鏽氧化物膜之沉積後熱退火。舉例來說，鉛鏽氧化物膜可在低於 800 °C、或低於 700 °C、或低於 600 °C、或低於 500 °C、或低於 400 °C、或甚至低於 300 °C 之溫度下，或在介於 300 °C 與 800 °C 之間、或介於 350 °C 與 750 °C 之間、或介於 400 °C 與 600 °C 之間之溫度範圍內熱退火。

**【0102】** 於本揭示之一些實施例中，鉛鏽氧化物膜之沉積後熱退火可於反應腔室內在受控環境下進行。舉例來說，鉛鏽氧化物膜之熱退火可於惰性氣體氛圍，諸如，比方說，稀有氣體(例如，Ar、He 等)或氮中進行。在其他示例中，鉛鏽氧化物膜之熱退火可於含氫環境，諸如，比方說，形成氣體(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)中進行。在另外的示例中，鉛鏽氧化物膜之熱退火可於含氧環境，諸如，比方說，分子氧(O<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)、臭氧(O<sub>3</sub>)、或過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)中進行。

**【0103】** 於本揭示之一些實施例中，鉛鏽氧化物膜之沉積後熱退火進一步包括使鉛鏽氧化物膜至少部分結晶。在一些實施例中，鉛鏽氧化物膜之沉積後熱退火可形成包含主要斜方晶體結構的鉛鏽氧化物膜。在一些實施例中，鉛鏽氧化物膜之沉積後熱退火進一步包含形成實質上單晶的鉛鏽氧化物

第 109104150 號專利說明書修正本

膜。在一些實施例中，實質上單晶的鈔鑷氧化物膜包含主要斜方晶體結構。於本揭示之一些實施例中，鈔鑷氧化物膜可以非晶態沉積，且使鈔鑷氧化物膜熱退火可提供  $\text{LaHfO}_x$  膜之受控結晶化。

**【0104】** 圖 5 說明呈現於不同沉積溫度下且隨鈔組成(原子%)之增加，根據本揭示之實施例沉積之若干例示性鈔鑷氧化物膜之結晶溫度的例示性數據。圖 5 的檢驗顯示例示性鈔鑷氧化物膜之結晶溫度隨例示性鈔鑷氧化物膜中之鈔組成(原子%)的減小而減小。作為一非限制性示例，鈔鑷氧化物膜可包含等於或低於 1 原子%之鈔組成且其結晶溫度低於  $600^\circ\text{C}$ 。作為再一非限制性示例，鈔鑷氧化物膜可包含等於或低於 1 原子%之鈔組成且其結晶溫度低於大約  $450^\circ\text{C}$ 。

**【0105】** 圖 5 的進一步檢驗顯示一般而言，例示性鈔鑷氧化物膜之結晶溫度隨鈔鑷氧化物膜之沉積溫度的增加而減小。作為一非限制性示例，在低於  $200^\circ\text{C}$  之沉積溫度下沉積之鈔鑷氧化物膜可包含等於或低於 1 原子%之鈔組成以及低於  $650^\circ\text{C}$ 、或低於  $600^\circ\text{C}$ 、或低於  $550^\circ\text{C}$ 、或介於  $550^\circ\text{C}$  與  $650^\circ\text{C}$  之溫度間的對應結晶溫度。作為再一非限制性示例，在低於  $300^\circ\text{C}$  之沉積溫度下沉積之鈔鑷氧化物膜可包含等於或低於 1 原子%之鈔濃度以及低於  $550^\circ\text{C}$ 、或低於  $500^\circ\text{C}$ 、或低於  $450^\circ\text{C}$ 、或介於  $450^\circ\text{C}$  與  $550^\circ\text{C}$  之溫度間的對應結晶溫度。

**【0106】** 圖 6 繪示顯示隨鈔組成(原子%)之增加，若干例示性鈔鑷氧化物膜之結晶溫度在不同膜厚度下的例示性數據。圖 6 的檢驗顯示一般而言，如先前所驗證的，結晶溫度隨鈔鑷氧化物膜中之鈔含量的減小而減小。圖 6 的進一步檢驗顯示，結晶溫度亦隨鈔鑷氧化物膜之厚度的增加而減小。舉例而言，在一些實施例中，鈔鑷氧化物膜可具有介於大約 1.5 原子%與 3 原子%之間之鈔組成，且其對應結晶溫度介於大約  $540^\circ\text{C}$  與  $680^\circ\text{C}$  之間。在一

第 109104150 號專利說明書修正本

些實施例中，鉛鏷氧化物膜可具有低於 1.5 原子%之鏷組成，低於 3 奈米之膜厚度，及低於 650 °C 之結晶溫度。在一些實施例中，鉛鏷氧化物膜可具有低於 1.5 原子%之鏷組成，低於 5 奈米之膜厚度，及低於 600 °C 之結晶溫度。在一些實施例中，鉛鏷氧化物膜可具有低於 1.5 原子%之鏷組成，低於 7 奈米之膜厚度，及低於 560 °C 之結晶溫度。在一些實施例中，鉛鏷氧化物膜可具有低於 1.5 原子%之鏷組成，低於 10 奈米之膜厚度，及低於 550 °C 之結晶溫度。

**【0107】** 上文所描述之本揭示之示例實施例並不限制本發明的範疇，因為此等實施例僅為由所附申請專利範圍及其法定等效物定義的本發明之實施例之示例。旨在使任何等效實施例皆處於本發明之範疇內。實際上，除本文中所示及所描述者之外，本揭示案之各種修改(諸如所描述之元件的替代性適用組合)根據描述對熟悉本技藝者而言可變得顯而易見。意欲使此等修改及實施例亦落於所附申請專利範圍之範疇內。

#### **【符號說明】**

##### **【0108】**

100:循環沉積製程

110:製程

120, 130 :子循環

140, 160: 製程方塊

150:循環沉積超循環

210, 220, 230, 240, 310, 320, 330, 340:子製程方塊

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種於一反應腔室中藉由一循環沉積製程於一基板上沉積一鈰氧化物膜之方法，該方法包括：

利用該循環沉積製程之一第一子循環的至少一沉積循環，將一氧化鈰膜沉積於該基板上，其中該第一子循環的一個沉積循環包括：

使該基板與一鈰氣相前驅物接觸；以及

使該基板與包含水(H<sub>2</sub>O)的一第一氧化劑前驅物接觸；

利用該循環沉積製程之一第二子循環的至少一沉積循環於該基板上沉積一氧化鈰膜，其中該第二子循環的一個沉積循環包括：

使該基板與一鈰氣相前驅物接觸；以及

使該基板與包含分子氧(O<sub>2</sub>)的一第二氧化劑前驅物接觸，其中

該循環沉積製程包括改變所進行之該第一子循環之數目對所進行之該第二子循環之數目的比，且其中每個超循環所進行之該第二子循環對所進行之該第一子循環的比係小於 0.2。

【請求項2】 如請求項 1 所述之方法，其中，該鈰氣相前驅物包含一鹵化鈰前驅物或一鈰金屬有機前驅物中之至少一者。

【請求項3】 如請求項 2 所述之方法，其中，該鹵化鈰前驅物包含四氯化鈰(HfCl<sub>4</sub>)、四碘化鈰(HfI<sub>4</sub>)、或四溴化鈰(HfBr<sub>4</sub>)中之至少一者。

【請求項4】 如請求項 2 所述之方法，其中，該鈰金屬有機前驅物包含四(乙基甲基醯胺基)鈰(Hf(NEtMe)<sub>4</sub>)、四(二甲基醯胺基)鈰(Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、四(二乙基醯胺基)鈰(Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、(三(二甲基醯胺基)環戊二烯基)鈰(HfCp(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、或雙(甲基環戊二烯基)甲氧基甲基鈰(MeCp)<sub>2</sub>Hf(CH)<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)中之至少一者。

【請求項5】 如請求項 1 所述之方法，其中，該鈰氣相前驅物包含脒鈰

或環戊二烯基鏷化合物中之至少一者。

【請求項6】如請求項 1 所述之方法，其中，在將該氧化鉛膜沉積於該基板上之前，將該基板加熱至 100 °C 至 400 °C 之溫度。

【請求項7】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜中之鏷組成均勻度係低於 2 原子%(1- $\sigma$ )。

【請求項8】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜具有低於 10 原子%之鏷組成。

【請求項9】如請求項 8 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜具有等於或低於 1 原子%之鏷組成。

【請求項10】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜具有小於 20 奈米之厚度。

【請求項11】如請求項 10 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜具有介於 3 奈米與 10 奈米之間之厚度。

【請求項12】如請求項 1 所述之方法，其中，該第二氧化劑前驅物包含純度大於 99.999%之分子氧(O<sub>2</sub>)。

【請求項13】如請求項 1 所述之方法，其中，該第一氧化劑前驅物包含電阻率大於 5 M $\Omega$ -cm 之水。

【請求項14】如請求項 1 所述之方法，其中，該氧化鉛膜係經沉積至小於 3 奈米之厚度。

【請求項15】如請求項 1 所述之方法，其中，該氧化鏷膜係經沉積至小於 3 奈米之厚度。

【請求項16】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜包含三元鉛鏷氧化物膜。

【請求項17】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏷氧化物膜包含奈米

層疊。

【請求項18】如請求項 1 所述之方法，其中，該循環沉積製程包含小於 0.1 之所進行之該第二子循環對該第一子循環的比。

【請求項19】如請求項 1 所述之方法，其中，該鉛鏽氧化物膜包含小於 2 原子%之碳含量。

【請求項20】如請求項 1 所述之方法，其進一步包括在沉積該鉛鏽氧化物膜後，使該鉛鏽氧化物膜熱退火。

【請求項21】如請求項 20 所述之方法，其中，該鉛鏽氧化物膜係在低於 800 °C 之溫度下熱退火。

【請求項22】如請求項 20 所述之方法，其中，使該鉛鏽氧化物膜熱退火進一步包括使該鉛鏽氧化物膜至少部分結晶化。

【請求項23】如請求項 22 所述之方法，其中，該鉛鏽氧化物膜包含等於或低於 1 原子%之鏽組成且其結晶溫度低於大約 600°C。

【請求項24】如請求項 22 所述之方法，其中，該鉛鏽氧化物膜包含等於或低於 1 原子%之鏽組成且其結晶溫度低於大約 450°C。

【請求項25】如請求項 22 所述之方法，其中，至少部分結晶之該鉛鏽氧化物膜包含主要斜方晶體結構。

【請求項26】如請求項 1 所述之方法，其中，該第一子循環及該第二子循環包括原子層沉積製程。

【請求項27】如請求項 1 所述之方法，其中，該循環沉積製程包括一或多個重複的超循環，各該超循環包括將該氧化鉛膜沉積於該基板上及將該氧化鏽膜沉積於該基板上。

【請求項28】如請求項 27 所述之方法，其中，在一單位超循環內，該第二子循環係於該第一子循環之前進行。

## 【發明圖式】

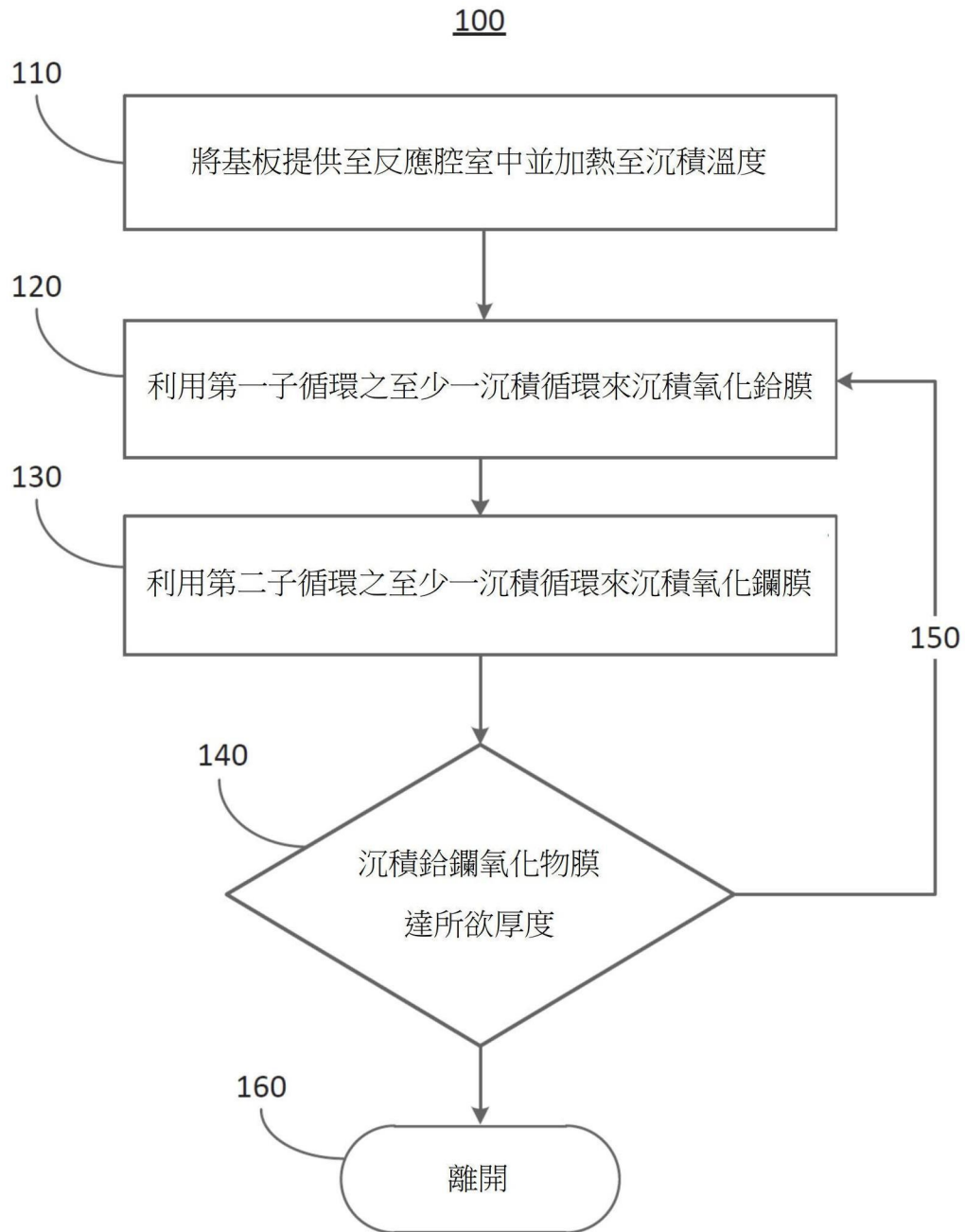


圖 1

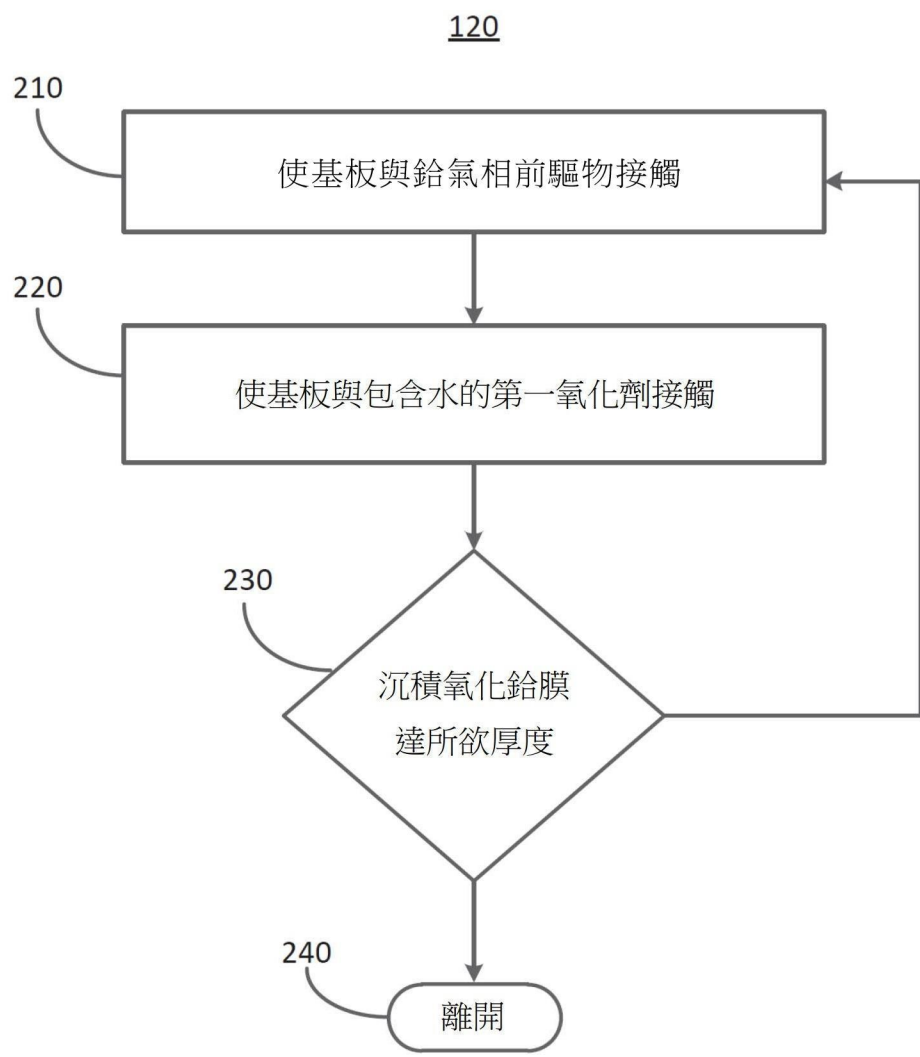


圖 2

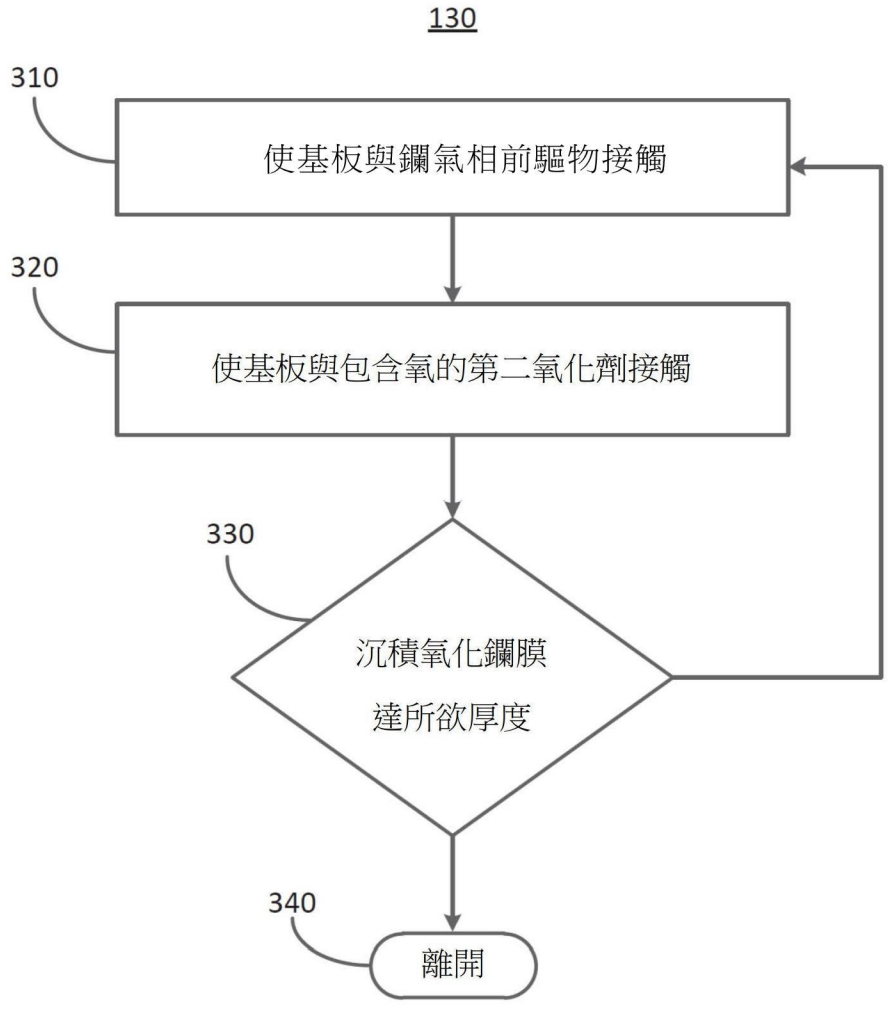


圖 3

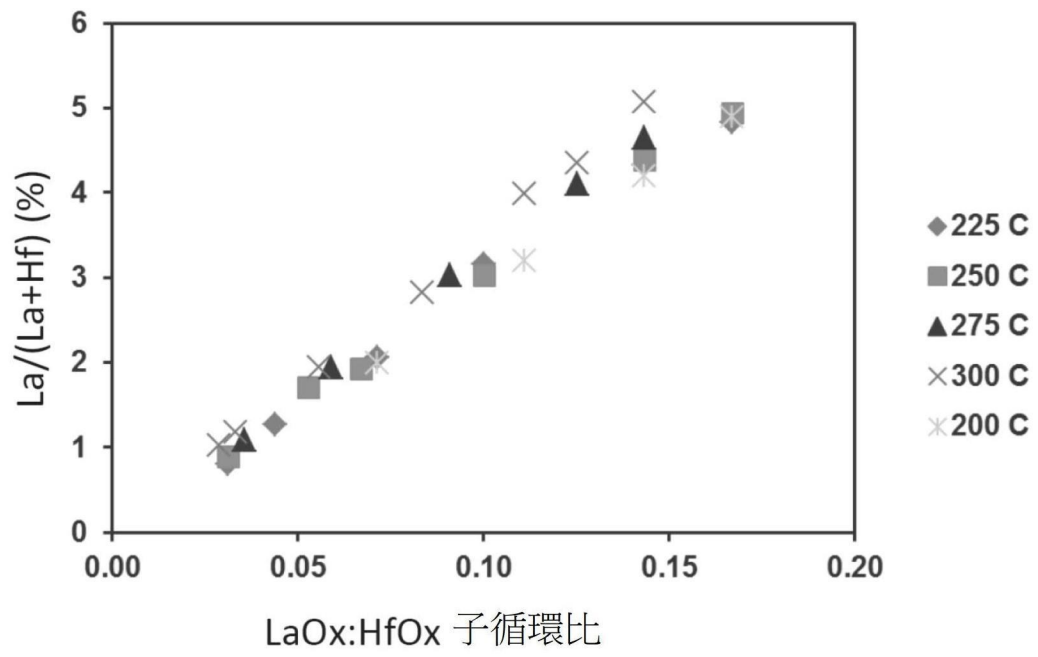


圖 4

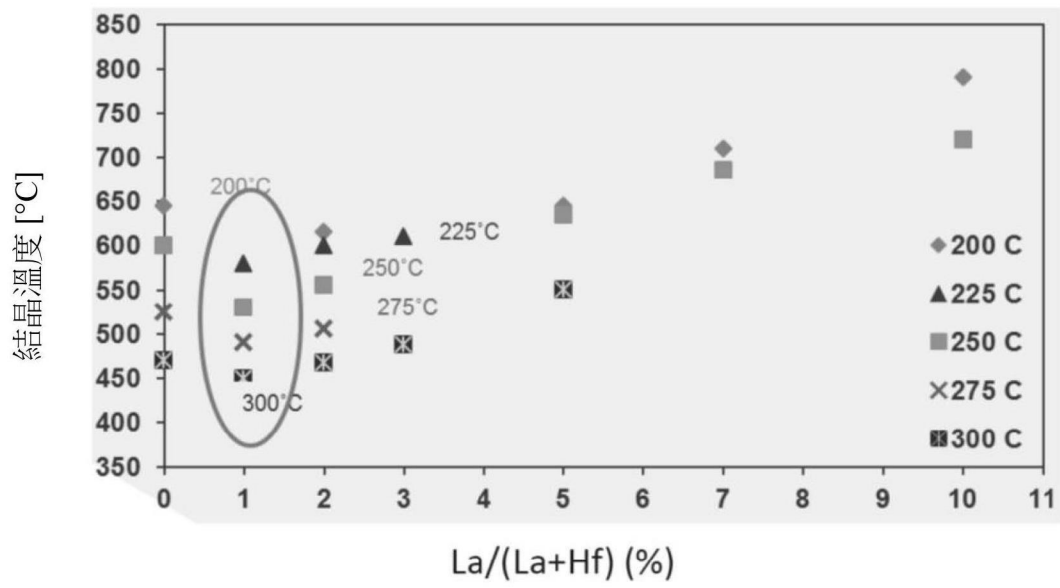


圖 5

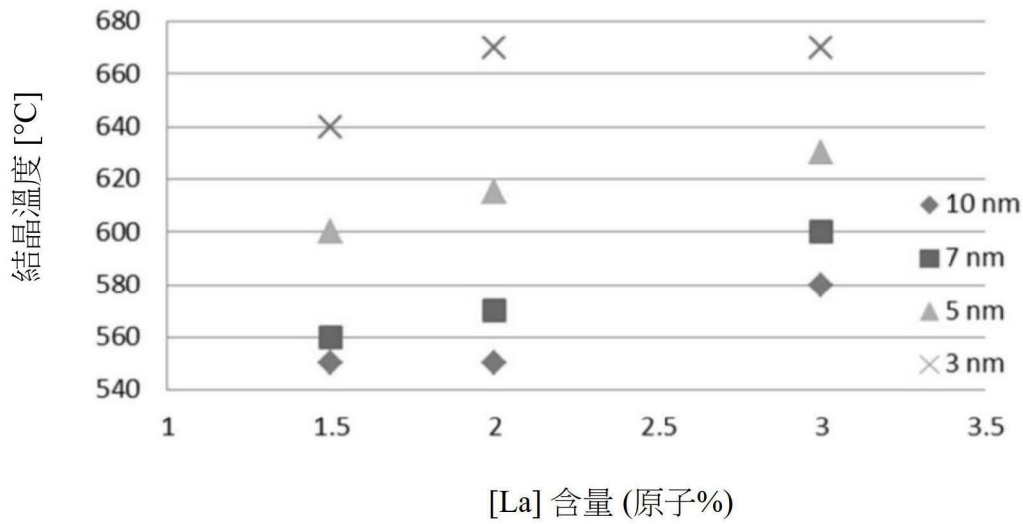


圖 6