



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595244 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200880003141. 1

(22) 申请日 2008. 01. 25

(30) 优先权数据

11/705, 992 2007. 02. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 07. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/052035 2008. 01. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02008/100691 EN 2008. 08. 21

(73) 专利权人 美光科技公司

地址 美国爱达荷州

(72) 发明人 巴斯卡尔·斯里尼瓦桑

约翰·斯迈思

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 王允方

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006. 01)

C23C 16/455 (2006. 01)

H01L 21/316 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6730164 B2, 2004. 05. 04, 全文.

US 6730164 B2, 2004. 05. 04, 全文.

US 2003/0113480 A1, 2003. 01. 19, 全文.

US 2006/0292841 A1, 2006. 12. 28, 全文.

Marko Vehkamäki

ki et al.. Atomic Layer Deposition of SrTiO₃ Thin Films from a Novel Strontium Precursor-Strontium-bis(tri-isopropylcyclopentadienyl). 《Chemical Vapor Deposition》. 2001, (第2期), 第75-80页.

Sang Woon Lee et al.. Chemically conformal deposition of SrTiO₃ thin films by Atomic Layer Deposition using conventional metal organic precursors and remote-plasma activated H₂O. 《Microelectronic Engineering》. 2005, 第80卷第158-161页.

审查员 秦思

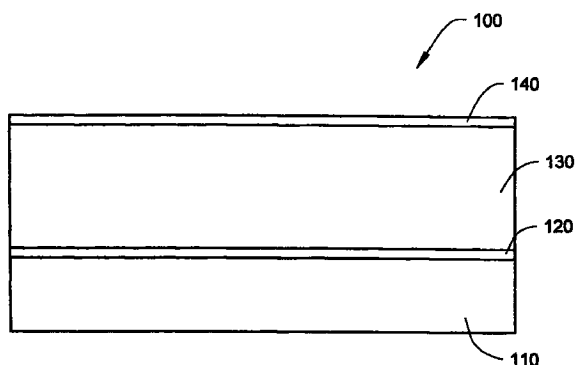
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

(54) 发明名称

在衬底上形成含金属层的气相沉积方法

(57) 摘要

本发明所述的原子层沉积方法可有利地用于在衬底上形成含金属层。例如, 本发明所述的某些方法可形成具有低碳含量(例如低碳酸锶含量)的钛酸锶层, 其可形成具有高介电常数的层。



1. 一种在衬底上形成含金属层的方法,所述方法包含:
提供包含至少一种钛前体化合物的蒸气;
提供包含至少一种金属有机锆前体化合物的蒸气;和
使所述包含所述至少一种钛前体化合物的蒸气和所述包含所述至少一种金属有机锆前体化合物的蒸气与衬底接触,以利用包含多个原子层沉积循环的原子层沉积方法在所述衬底的至少一个表面上形成 SrTiO_3 层,其中所述多个原子层沉积循环包含多组交替进行的 2 至 4 个连续氧化锆沉积循环与 7 至 14 个连续氧化钛沉积循环,导致所述 SrTiO_3 层具有 0.9 : 1.0 至 1.0 : 0.9 的 Sr : Ti 原子比。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,进一步包括使 SrTiO_3 层退火,从而形成以金属原子计具有至多 5 原子%的碳酸锆含量的低碳含量 SrTiO_3 层。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属有机锆前体化合物选自由以下组成的群组: β -二酮酸锆、 β -二酮亚氨基锆、脒基锆、环戊二烯基锆、二有机氨基锆、羧酸锆、烷醇锆和其组合。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述钛前体化合物是金属有机前体化合物。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属有机锆前体化合物包含至少一个 β -二酮酸锆前体化合物,所述 β -二酮酸锆前体化合物包含至少一个选自由以下组成的群组的 β -二酮酸根配位基:2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根、1-(2-甲氧基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根、六氟乙酰基丙酮酸根、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸根、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮酸根和其组合。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述钛前体化合物选自由以下组成的群组:烷醇钛、氨基钛、亚氨基钛、 β -二酮酸钛和其组合。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述钛前体化合物是 β -二酮酸钛,其包含至少一个选自由以下组成的群组的 β -二酮酸根配位基:2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根、1-(2-甲氧基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根、六氟乙酰基丙酮酸根、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸根、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮酸根和其组合。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环以一个或多个氧化锆原子层沉积循环开始和结束。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多组连续氧化锆原子层沉积循环中的单个组包含 2 至 4 个连续氧化锆原子层沉积循环,所述多组连续氧化钛原子层沉积循环中的单个组包括 7 至 14 个连续氧化钛沉积循环。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环包含交替的氧化锆原子层沉积循环与氧化钛原子层沉积循环。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环包含连续氧化锆原子层沉积循环与单个氧化钛原子层沉积循环交替进行。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环包含单个氧化锆原子层沉积循环与连续氧化钛原子层沉积循环交替进行。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其包含:
初始氧化钛沉积阶段,其包含发生所述多个原子层沉积循环之前的初始多个氧化钛原子层沉积循环;和

最终氧化钛沉积阶段,其包含发生所述多个原子层沉积循环之后的最终多个氧化钛原子层沉积循环。

14. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环包含 4 至 20 组交替进行的连续氧化锶原子层沉积循环和连续氧化钛原子层沉积循环。

15. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述多个原子层沉积循环包含 20 组以上的交替进行的连续氧化锶原子层沉积循环和连续氧化钛原子层沉积循环。

16. 一种在衬底上形成含金属层的方法,所述方法包含:

提供包含至少一种钛前体化合物的蒸气;

提供包含至少一种金属有机锶前体化合物的蒸气;

提供至少一种反应气体;和

使所述包含所述至少一种钛前体化合物的蒸气和所述包含所述至少一种金属有机锶前体化合物的蒸气与衬底接触,以利用包含多个原子层沉积循环的原子层沉积方法在所述衬底的至少一个表面上形成 SrTiO_3 层,其中所述多个原子层沉积循环依序包含:

初始氧化钛沉积阶段,其包含至少一个氧化钛沉积循环;和

中期沉积阶段,其包含多组交替进行的 2 至 4 个连续氧化锶原子层沉积循环与 7 至 14 个连续氧化钛原子层沉积循环,导致所述中期沉积阶段包含具有 0.9 : 1.0 至 1.0 : 0.9 的 Sr : Ti 原子比的 SrTiO_3 。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段以一个或多个氧化锶原子层沉积循环开始和结束。

18. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段包含交替的氧化锶原子层沉积循环与氧化钛原子层沉积循环。

19. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段包含连续氧化锶原子层沉积循环与单个氧化钛原子层沉积循环交替进行。

20. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段包含单个氧化锶原子层沉积循环与连续氧化钛原子层沉积循环交替进行。

21. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段包含 4 至 20 组交替进行的连续氧化锶原子层沉积循环和连续氧化钛原子层沉积循环。

22. 根据权利要求 16 所述的方法,其中所述中期沉积阶段包含 20 组以上交替进行的连续氧化锶原子层沉积循环和连续氧化钛原子层沉积循环。

在衬底上形成含金属层的气相沉积方法

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请主张 2007 年 2 月 14 日申请的美国专利申请案第 11/705,992 号的优先权，此案全部内容以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本申请案涉及原子层沉积方法，其可有利地用于在衬底上形成含金属层。例如，本文所述的某些方法可形成具有低碳含量（例如低碳酸锶含量）的钛酸锶层，其可形成具有高介电常数的层。

背景技术

[0004] 集成电路装置的尺寸减小已形成将高介电常数（即高介质电容率）材料并入电容器和栅极内的需要。由于现行技术的最小尺寸实际上受标准介电材料使用的制约，因此搜寻新型高介电常数材料和方法正变得越加重要。与常规介电材料相比，含有碱土金属的介电材料可在电容方面提供显著优势。例如，钙钛矿材料钛酸锶 (SrTiO_3) 具有所揭示的高达 500 的主体介电常数。

[0005] 遗憾地是，已证明难以成功地将碱土金属与气相沉积方法整合。例如，尽管已揭示 β -二酮酸锶的原子层沉积 (ALD)，但这些前体化合物的不良反应性往往需要高衬底温度和强氧化剂来使膜生长，这一膜往往被含碳杂质污染。例如，由于含碳杂质（诸如碳酸锶）会实质上降低所得膜的介电常数，因此这些杂质不合乎需要。将所述含碳杂质从高介电常数膜中去除的努力仅取得有限的成功，这至少部分是因为使用了不便和 / 或昂贵的技术，包括例如在臭氧中暴露于紫外线 (UV) 辐射和高压各向同性反应性离子蚀刻。

[0006] 正在探寻制备适合于当前和新一代集成电路装置的高介电常数膜的新方法。

发明内容

[0007] 以下对如本文中所述的方法的各种实施例的描述不希望描述所述方法的每个实施例或每个实施过程。相反，结合附图，参考以下具体实施方式和权利要求书，显然可更完整了解如本文中所述的方法。此外，应了解可使用其它实施例并且在不背离本揭示案的范围下可作出结构上的改变。

[0008] 制备在退火后结晶成立方相的无缺陷 SrTiO_3 膜需要形成具有大体 1 : 1 的锶：钛原子比的钛酸锶膜。晶态立方相的存在可形成高介电常数，钙钛矿材料就以此知名。此外，需要减少和 / 或消除钛酸锶膜中的含碳杂质，诸如碳酸锶 (SrCO_3)，因为所述含碳杂质会损害膜的电性质。本文中所述的原子层沉积方法的某些实施例可提供至少一些所要的性质。

附图说明

[0009] 图 1 是说明通过如本揭示案中所述的原子层沉积方法，在衬底上沉积的含金属层

的实施例的示意性侧视图。

[0010] 图 2 是适用于如本文中所述的方法的气相沉积系统的透视图。

[0011] 图 3 是使用如本文中所述的方法所形成的实例电容器构造。

[0012] 图 4 描绘通过如实例 1 中所述的方法所制备的钛酸锶层的实施例的 x 射线光电子能谱 (XPS)。所述能谱是深度 (纳米 ;x 轴) 与原子浓度 (原子百分数 ;y 轴) 的关系图。

[0013] 图 5 是说明通过如比较实例 1 中所述的方法所制备的含金属层的实施例的 x 射线衍射数据 (XRD) (5a) ;和通过如实例 1 中所述的方法所制备的含金属层的实施例的 x 射线衍射数据 (XRD) (5b)。图 5a 和图 5b 是 2θ 角 (度 ;x 轴) 与强度 (任意单位或 A. U. ;y 轴) 的关系图。

[0014] 图 6 是说明通过如比较实例 1 (扫描 1) 中所述的方法所制备的含金属层的实施例和通过如实例 1 (扫描 2) 中所述的方法所制备的含金属层的实施例的氧多重扫描图形 (6a) 和碳多重扫描图形 (6b) 的角分辨 x 射线光电子能谱。图 6a 和图 6b 是结合能 (电子伏特或 E. V. ;x 轴) 与每秒计数 (y 轴) 的关系图。

[0015] 具体实施方式

[0016] 图 1 是可通过本文中所揭示的方法所制备的构造 100 的说明。参看图 1, 初始氧化钛沉积阶段可在衬底 110 上沉积氧化钛层 120。在某些实施例中, 氧化钛层 120 厚度可小于 1 纳米, 且在其它某些实施例中, 氧化钛层 120 厚度为至多 0.6 纳米。在某些实施例中, 氧化钛层 120 厚度可为至少 0.3 纳米。初始氧化钛沉积阶段包括多个氧化钛沉积循环。如本文中所使用的“多个”意指两个或更多个。在一些实施例中, 初始氧化钛沉积阶段由多个氧化钛沉积循环组成或基本上由多个氧化钛沉积循环组成。例如, 在某些实施例中, 初始氧化钛沉积阶段可由 11 至 14 个氧化钛沉积循环组成。

[0017] 再次参看图 1, 中期沉积阶段可在氧化钛层 120 上沉积氧化锶 / 氧化钛层 130。氧化锶 / 氧化钛层 130 的厚度可视指定应用的需要而基于所用沉积循环数控制。在某些实施例中, 氧化锶 / 氧化钛层 130 厚度可为至少 1 纳米, 且在其它实施例中, 厚度为至少 2 纳米。尽管一般而言氧化锶 / 氧化钛层的最大厚度仅受特定应用的要求 (例如 50 纳米、100 纳米或甚至更厚) 的限制, 但在如本文中所述的某些说明性实施例中, 氧化锶 / 氧化钛层 130 的最大厚度可为例如 20 纳米、30 纳米或 40 纳米。

[0018] 中期沉积阶段包括多个氧化锶沉积循环和多个氧化钛沉积循环。在一些实施例中, 中期沉积阶段可包括氧化锶沉积循环与氧化钛沉积循环交替进行。在其它实施例中, 中期沉积阶段可包括多个连续氧化锶沉积循环与一个氧化钛沉积循环交替进行。又在其它实施例中, 中期沉积阶段可包括一个氧化锶沉积循环与多个连续氧化钛沉积循环交替进行。更在其它实施例中, 中期沉积阶段可包括多个连续氧化锶沉积循环与多个连续氧化钛沉积循环交替进行。又在其它实施例中, 中期沉积阶段可包括上述沉积循环序列的组合, 由上述沉积循环序列的组合组成或基本上由上述沉积循环序列的组合组成。

[0019] 所属领域的技术人员可更改中期沉积阶段中氧化锶沉积循环和氧化钛沉积循环数和序列, 以形成例如具有所要厚度且具有大体 1 : 1 的锶 : 钛原子比的钛酸锶层。例如, 在某些实施例中, 中期沉积阶段可包括多组 (例如, 4 至 20 组或 20 组以上) 交替进行的 2 至 4 个连续氧化锶沉积循环与 7 至 14 个连续氧化钛沉积循环。在某些实施例中, 中期沉积阶段始于并终于一个或更多个氧化锶沉积循环。如本文中所使用的术语“或”通常以包括

“和 / 或”的含义使用,除非所述用法的上下文另有明确说明。

[0020] 再次参看图 1,最终氧化钛沉积阶段可在中期沉积层 130 上沉积氧化钛层 140。在某些实施例中,氧化钛层 140 厚度可为至多 1 纳米,且在其它某些实施例中,厚度可为至多 0.6 纳米。在某些实施例中,氧化钛层 140 厚度可为至少 0.3 纳米。最终氧化钛沉积阶段包括多个氧化钛沉积循环。在一些实施例中,最终氧化钛沉积阶段由多个氧化钛沉积循环组成或基本上由多个氧化钛沉积循环组成。例如,在某些实施例中,最终氧化钛沉积阶段可由 11 至 14 个氧化钛沉积循环组成。

[0021] 有利的是,已发现本文中所述的至少一些方法可提供以(例如)大体 1 : 1 的锆 : 钛原子比和 / 或低含碳杂质(例如 SrCO_3) 含量为特征的钛酸锆膜,其可形成例如高介电常数的性质。0.9 : 1.0 至 1.0 : 0.9 的锆 : 钛原子比在本文中视为大体 1 : 1 的锆 : 钛原子比。如本文中所使用,端点数值范围的叙述包括那一范围内所包含的所有数(例如,1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

[0022] 低碳含量钛酸锆需要沉积时且尤其在退火后的碳酸锆含量小于或等于 5 原子%(以金属原子计)。具有低碳含量且在某些实施例中不具有可检测的碳含量的钛酸锆可有利于在沉积时和 / 或退火后产生具有所要钙钛矿结晶相(例如立方相)的钛酸锆膜。具有所要钙钛矿结晶相的钛酸锆膜对于具有高介电常数可为有利的。

[0023] 可使用含金属前体组合物、以本揭示案中所述的各种方法形成含金属层。如本文中所使用的“含金属”用于指可完全由金属组成或可包括除金属外的其它元素的材料,通常为化合物或层。典型的含金属化合物包括(但不限于)金属、金属-配位基络合物、金属盐、有机金属化合物和其组合。典型的含金属层包括(但不限于)金属、金属氧化物、金属硅酸盐和其组合。

[0024] 可将不同的含金属化合物任选地与一种或更多种有机溶剂(尤其对于 CVD 方法)以各种组合使用,以形成前体组合物。本文中所揭示的一些含金属化合物可用于 ALD 而无需添加溶剂。如本文中所使用的“前体”和“前体组合物”是指一种组合物,其可单独或其它前体组合物(或反应物)一起用于在衬底组合体上以沉积方法形成层。此外,所属领域的技术人员应了解所用前体的类型和量将视利用气相沉积方法最终待形成的层的含量而定。在如本文中所述的方法的某些实施例中,前体组合物在汽化温度下为液体,且有时在室温下为液体。

[0025] 前体组合物在室温下可为液体或固体,且对于某些实施例而言,前体组合物在汽化温度下为液体。通常,其为具有足够挥发性、可利用已知气相沉积技术加以使用的液体。然而,作为固体,其也可具有足够的挥发性,因此可利用已知气相沉积技术使其从固态汽化或升华。如果其为弱挥发性固体,那么其可充分溶解于有机溶剂中,或其可具有低于其分解温度的熔点,以使得其可以例如闪蒸汽化、鼓泡、微滴形成等技术加以使用。

[0026] 在本文中,使用时,汽化含金属化合物可单独使用或任选地与其它含金属化合物的汽化分子一起使用或任选地与汽化溶剂分子或惰性气体分子一起使用。如本文中所使用的“液体”是指溶液或纯净液体(在室温下为液体,或在室温下为固体而在高温下可熔融)。如本文中所使用的“溶液”并不要求固体完全溶解,而可容许一些固体未溶解,只要对于化学气相沉积处理而言有机溶剂变成蒸气相可传递足量固体。如果沉积中使用溶剂稀释,那么所产生的溶剂蒸气的总摩尔浓度也可依惰性载气来考虑。

[0027] 如本文中所使用的“惰性气体”或“非反应性气体”是通常不与其所接触的组分反应的任何气体。例如,惰性气体通常选自由以下组成的群组:氮气、氩气、氦气、氖气、氦气、氩气、其它任何非反应性气体和其混合气体。所述惰性气体通常在如本文中所述的一种或更多种吹扫方法中使用,且在一些实施例中,也可用于协助前体蒸气输送。

[0028] 适用于如本文中所述的方法的某些实施例的溶剂可为以下一种或更多种溶剂:脂肪族烃或不饱和烃(C3-C20,且在某些实施例中,为C5-C10、环烃、支链或直链烃)、芳香族烃(C5-C20,且在某些实施例中,为C5-C10)、卤代烃、硅烷化烃(诸如烷基硅烷)、烷基硅酸盐、醚、环醚(例如四氢呋喃(THF))、聚醚、硫醚、酯、内酯、腈、硅油或含有上述任一者的组合的化合物,或上述一者或更多者的混合物。所述化合物通常也彼此相容,以使得数量可变的含金属化合物的混合物不会相互作用而显著改变其物理性质。

[0029] 如本文中所述的方法使用金属前体化合物。如本文中所使用的“金属前体化合物”用于指可在原子层沉积方法中提供金属源的化合物。此外,在一些实施例中,所述方法包括“金属有机”前体化合物。术语“金属有机”物广义上意指除金属外也包括有机基团(即含碳基团)的化合物。因此,术语“金属有机”物包括(但不限于)有机金属化合物、金属-配位基络合物、金属盐和其组合。

[0030] 广泛多种金属有机锆前体化合物可用于如本文中所述的方法。金属有机锆前体化合物的实例包括(但不限于) β -二酮酸锆、 β -二酮亚氨基锆(例如,双(N,N'-二异丙基-2,4-戊二亚氨基)锆)、脒基锆(例如,双(N-二甲基-N',N''-二异丙基胍基)锆)、环戊二烯基锆(例如,双(三异丙基环戊二烯基)锆)、二有机氨基锆(例如 $\text{Sr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$)、羧酸锆、烷醇锆和其组合。

[0031] β -二酮酸锆在本文中定义为包括至少一个 β -二酮酸根配位基的含锆化合物。如本文中所使用,“一”、“所述”和“至少一”可互换使用且意指一个或多于一个。 β -二酮酸根配位基实例包括例如2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根(thd)、1-(2-甲氧基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根(methd)、六氟乙酰基丙酮酸根、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸根、2,2-二甲基-6,6,7,7,8,8-七氟-3,5-辛二酮酸根(fod)和其组合。金属有机 β -二酮酸锆前体化合物实例包括 $\text{Sr}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{methd})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{fod})_2$ 和其组合。

[0032] 广泛多种钛前体化合物可用于如本文中所述的方法中。在某些实施例中,钛前体化合物可为无机前体化合物(例如四氯化钛(TiCl_4))。在其它某些实施例中,钛前体化合物可为金属有机前体化合物。例如,金属有机钛前体化合物可具有式 $\text{Ti}(\text{AR}^1_x)_4$,其中:A为O、N、C(O)或OC(O);且 R^1 为(C1-C10)烷基;其中 R^1 烷基中的两者可任选地连在一起形成亚烷基;且 $x=1$ 或2。

[0033] 金属有机钛前体化合物实例包括(但不限于)烷醇钛、氨基钛、亚氨基钛、 β -二酮酸钛和其组合。金属有机钛前体化合物实例包括(但不限于)四(异丙氧基)钛($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$);四(二乙氨基)钛($\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$);四(二甲氨基)钛($\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$);四(乙基甲基氨基)钛($\text{Ti}(\text{NEtMe})_4$);二烷基氨基三氯化钛;和其组合。

[0034] 金属有机钛前体化合物实例也包括(但不限于) β -二酮酸钛,其在本文中定义为包括至少一个 β -二酮酸根配位基的含钛化合物。 β -二酮酸根配位基实例包括例如2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根(thd)、1-(2-甲氧基乙氧基)-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根(methd)、六氟乙酰基丙酮酸根、1,1,1-三氟-2,4-戊二酮酸根、2,2-二甲基-6,6,

7,7,8,8,8- 七氟 -3,5- 辛二酮酸根 (fod) 和其组合。β- 二酮酸钛前体化合物实例包括 (但不限于) $\text{Ti}(\text{thd})_2(\text{OiPr})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{mpd})(\text{thd})_2$ 和其组合,其中 mpd = 2- 甲基 -2,4- 戊二氧基; thd = 2,2,6,6- 四甲基 -3,5- 庚二酮酸根;且 OiP = 异丙氧基。

[0035] 金属有机钛前体化合物的另一实例包括 $\text{Ti}(\text{2meip})_2$,其中 2meip = 4-(2- 甲基乙氧基)亚氨基 -2- 戊酸根。

[0036] 鉴于本揭示案的目的,如本文中所使用的术语“有机基团”用于表示烃基团,其分类为脂肪族基团、环基团或脂肪族与环基团的组合(例如烷芳基和芳烷基)。在本揭示案的上下文中,适用于本揭示案的含金属化合物的有机基团是不干扰金属氧化物层的形成(利用气相沉积技术)的那些有机基团。在本揭示案的上下文中,术语“脂肪族基团”意指饱和或不饱和直链或支链烃基团。这一术语用于涵盖例如烷基、烯基和炔基。术语“烷基”意指饱和直链或支链单价烃基团,其包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、戊基、庚基等。术语“烯基”意指具有一个或更多个烯系不饱和基团(即碳-碳双键)的不饱和直链或支链单价烃基团,诸如乙烯基。术语“炔基”意指具有一个或更多个碳-碳三键的不饱和直链或支链单价烃基团。术语“环基团”意指闭环烃基团,其分类为脂环基团、芳香族基团或杂环基团。术语“脂环基团”意指具有与脂肪族基团类似的性质的环烃基团。术语“芳香族基团”或“芳基”意指单核或多核芳香族烃基团。术语“杂环基团”意指环中一个或更多个原子是除碳以外的元素(例如氮、氧、硫等)的闭环烃。

[0037] 作为简化本申请案中通篇所用某些术语的论述和叙述的方式,利用术语“基团”和“部分”来区分容许取代或可经取代的化学物质与不如此容许取代或不可如此经取代的化学物质。因此,当利用术语“基团”描述化学取代基时,所述化学物质包括未经取代的基团和链中具有例如非过氧性(nonperoxidic)O、N、S、Si 或 F 原子以及羰基或其它常规取代基的那一基团。如果利用术语“部分”描述化合物或取代基,那么仅旨在包括未经取代的化学物质。例如,词语“烷基”旨在不仅包括纯开链饱和烃烷基取代基(诸如甲基、乙基、丙基、叔丁基等),而且包括带有所属领域中已知的其它取代基(诸如羟基、烷氧基、烷基磺酰基、卤素原子、氰基、硝基、氨基、羧基等)的烷基取代基。因此,“烷基”包括醚基团、卤代烷基、硝基烷基、羧基烷基、羟基烷基、磺基烷基等。另一方面,词语“烷基部分”限于仅包括纯开链饱和烃烷基取代基,诸如甲基、乙基、丙基、叔丁基等。

[0038] 如本文中所述的前体组合物任选地可汽化且与一种或更多种反应气体大体同时和在一种或更多种反应气体存在下沉积/化学吸附。或者,可通过在各沉积循环期间将前体组合物与反应气体交替导入来形成含金属层。所述反应气体可包括例如含氮源(例如氨气)和含氧源(其可为氧化性气体)。可使用广泛多种适当的氧化性气体,例如空气、氧气、水蒸气、臭氧、氮氧化物(例如一氧化氮)、过氧化氢、醇(例如异丙醇)和其组合。

[0039] 含金属层可沉积于例如衬底(例如半导体衬底或衬底组合体)上。如本文中所使用的“半导体衬底”或“衬底组合体”是指诸如基底半导体层的半导体衬底或其上形成有一个或更多个层、结构或区域的半导体衬底。基底半导体层通常是晶圆上的最底层硅材料层或沉积于另一材料上的硅层,诸如蓝宝石上硅。当提及衬底组合体时,可预先利用多种方法步骤形成或界定区域、结、各种结构或特征和开口,诸如晶体管、有源区、扩散区、植入区域、通道、接触孔、高纵横比开口、电容器极板、电容器阻挡层等。

[0040] 如本文中所使用的“层”是指可根据本文中所所述的沉积方法由一种或更多种前体

和 / 或反应物形成于衬底上的任何层。术语“层”旨在包括特定于半导体工业的层,诸如(但显然不限于)阻挡层、介电层(即具有高介电常数的层)和导电层。术语“层”与半导体工业中常用的术语“膜”同义。术语“层”也旨在包括见于半导体技术以外的技术中的层,诸如玻璃上的涂层。例如,所述层可直接形成于作为除半导体衬底外的衬底的纤维、导线等之上。此外,所述层可直接形成于衬底的最底层半导体表面上,或其可形成于多种层的任何层(例如表面)上,如在图案化的晶圆中。

[0041] 本揭示案的适当衬底材料包括导电性材料、半导体材料、导电性金属氮化物、导电性金属、导电性金属氧化物等。其上可形成含金属层的衬底可为半导体衬底或衬底组合体。本发明涵盖广泛多种半导体材料,诸如硼磷硅玻璃(BPSG)、硅(诸如导电性掺杂多晶硅、单晶硅等(对于本揭示案,硅的适当形式简称为“硅”),例如以下形式:硅晶圆、正硅酸四乙酯(TEOS)氧化物、旋涂式玻璃(即,通过旋涂法所沉积的任选地经掺杂的 SiO_2 薄层))、TiN、TaN、W、Ru、Al、Cu、贵金属等。衬底组合体也可含有包括例如以下各物的层:铂、铱、氧化铱、铈、钇、氧化钇、钇酸铈、镍酸镧、氮化钛、氮化钽、氮化钽硅、二氧化硅、铝、砷化镓、玻璃等,和半导体构造中所使用的其它现有材料或待开发材料,所述半导体构造为诸如动态随机存取存储器(DRAM)装置、静态随机存取存储器(SRAM)装置和铁电存储器(FERAM)装置。

[0042] 对于包括半导体衬底或衬底组合体的衬底,所述层可直接形成于衬底的最底层半导体表面上,或其可形成于多种层的任何层(即表面)上,如在图案化的晶圆中。

[0043] 本发明所揭示的方法中也可使用除半导体衬底或衬底组合体以外的衬底。可使用可有利地于其上形成含金属层(诸如金属氧化物层)的任何衬底,所述衬底包括例如纤维、导线等。

[0044] 需要时,前体组合物可在惰性载气存在下汽化。此外,可在ALD方法的吹扫步骤中使用惰性载气(下文论述)。惰性载气通常是氮气、氦气、氩气等中的一者或更多者。在本揭示案的上下文中,惰性载气是不干扰含金属层的形成的气体。无论是否在惰性载气存在下执行,汽化都可在无氧情况下执行以免层被氧污染(例如,硅氧化形成二氧化硅后或蒸气相中前体氧化后进入沉积室)。

[0045] 如本文中所使用的术语“沉积方法”和“气相沉积方法”是指在衬底(例如掺杂多晶硅晶圆)的一个或更多个表面上由包括一种或更多种含金属化合物的汽化前体组合物形成含金属层的方法。具体而言,将一种或更多种含金属化合物汽化且引导至和 / 或接触置于沉积室内的衬底(例如半导体衬底或衬底组合体)的一个或更多个表面。通常将衬底加热。这些含金属化合物可在衬底的表面上形成(例如通过反应或分解)非挥发性均匀含金属薄层。鉴于本揭示案的目的,术语“气相沉积方法”旨在包括化学气相沉积方法(包括脉冲化学气相沉积方法)和原子层沉积方法。

[0046] 如本文中所使用的术语“原子层沉积”(ALD)是指在处理室(即沉积室)中执行沉积循环(例如多个连续沉积循环)的气相沉积方法。通常,在每个循环期间,将前体化学吸附至沉积表面(例如衬底组合体表面或预先沉积的下伏表面,诸如获自前一ALD循环的材料),形成不易与其它前体反应(即自我限制反应)的单层或亚单层。之后,必要时,可随后将反应物(例如另一前体或反应气体)导入处理室内以用于将经化学吸附的前体在沉积表面上转化为所要物质。通常,这一反应物能够进一步与前体反应。此外,每个循环期间也可利用吹扫步骤将过量前体从处理室中去除和 / 或在经化学吸附的前体转化之后将过量反

应物和 / 或反应副产物从处理室中去除。此外,如本文中所使用的术语“原子层沉积”也旨在包括诸如以下相关术语所命名的方法:“化学气相原子层沉积法”、“原子层外延法”(ALE)(参见颁予阿克曼(Ackerman)的美国专利第 5,256,244 号)、分子束外延法(MBE)、气体源 MBE 或有机金属 MBE,和化学束外延法(当用前体组合物、反应性气体和吹扫气体(例如惰性载气)交替脉冲执行时)。

[0047] 与单循环化学气相沉积(CVD)方法相比,持续时间较长的多循环 ALD 方法容许通过自我限制层生长改进对层厚和组成的控制且通过分离反应组分将有害的气相反应减至最少。ALD 的自我限制性质提供在多种反应性表面(包括具有不规则形貌的表面)上沉积膜的方法,其阶梯覆盖率优于用 CVD 或其它“视线”沉积方法(诸如蒸镀或物理气相沉积(PVD 或溅镀法))可达成的阶梯覆盖率。

[0048] 在某些实施例中,如在本文中所揭示的原子层沉积方法包括多个沉积阶段,诸如初始氧化钛沉积阶段、中期沉积阶段和最终氧化钛沉积阶段。各沉积阶段包括多个沉积循环。

[0049] 例如,氧化钛沉积阶段(例如初始氧化钛沉积阶段和 / 或最终氧化钛沉积阶段)包括多个氧化钛沉积循环。通常,各氧化钛沉积循环可包括例如至少一剂钛前体、第一吹扫、至少一剂氧化剂和第二吹扫。

[0050] 对于另一实例,中期沉积阶段包括多个氧化锆沉积循环和多个氧化钛沉积循环(如上文所述)。通常,各氧化锆沉积循环可包括例如至少一剂锆前体、第一吹扫、至少一剂氧化剂和第二吹扫。

[0051] 化学气相沉积法(CVD)和原子层沉积法(ALD)是在半导体衬底上形成连续均匀含金属薄层所常用的两种气相沉积方法。通常利用任一种气相沉积方法将一种或更多种前体组合物于沉积室中汽化且任选地与一种或更多种反应气体组合并引导至和 / 或接触衬底以在衬底上形成含金属层。对于所属领域的技术人员而言,显然气相沉积方法可通过使用不同的相关技术强化,所述技术为诸如等离子体辅助、光辅助、激光辅助以及其它技术。

[0052] 典型的 CVD 方法可在化学气相沉积反应器中进行,诸如可以 7000 的商标名购自基纳斯公司(Genus, Inc.)(美国加利福尼亚州森尼维耳(Sunnyvale, CA))的沉积室、可以 5000 的商标名购自应用材料公司(Applied Materials, Inc.)(美国加利福尼亚州圣克拉拉(Santa Clara, CA))的沉积室,或可以普里斯(Prism)的商标名购自诺发公司(Novelus, Inc.)(美国加利福尼亚州圣何塞(San Jose, CA))的沉积室。然而,可使用任何适用于执行 CVD 的沉积室。

[0053] 本揭示案的方法中所使用的气相沉积方法可为多循环原子层沉积(ALD)方法。这种方法的有利之处(尤其优于 CVD 方法之处)在于,其通过提供多个自我限制式沉积循环来提供对沉积层(例如介电层)的原子级厚度和均匀度的改进控制。ALD 的自我限制性质提供在广泛多种反应性表面(包括例如具有不规则形貌的表面)上沉积膜的方法,其阶梯覆盖率优于用 CVD 或其它“视线”沉积方法(例如蒸镀或物理气相沉积,即 PVD 或溅镀法)可达成的阶梯覆盖率。此外,ALD 方法通常使含金属化合物暴露以降低挥发作用和反应温度,与例如典型的 CVD 方法相比,这倾向于减少前体的降解。

[0054] 一般而言,在 ALD 方法中,将各反应物在通常至少 25℃(在某些实施例中,至少 150℃;且在其它实施例中,至少 200℃)的沉积温度下以脉冲方式传递至适当衬底上。典

型的 ALD 沉积温度不大于 400℃,在某些实施例中不大于 350℃,且在其它实施例中不大于 250℃。这些温度一般低于目前 CVD 方法中所使用的温度, CVD 方法通常包括 衬底表面上至少 150℃ (在一些实施例中至少 200℃ ;且在其它实施例中至少 250℃) 的沉积温度。典型的 CVD 沉积温度不大于 600℃,在某些实施例中不大于 500℃,且在其它实施例中不大于 400℃。

[0055] 在所述条件下,通过 ALD 进行的膜生长通常是自我限制式的(即,在 ALD 方法中,当表面上的反应性位置用尽时,沉积一般停止),这不仅确保优异的保形性,而且确保良好的大面积均匀度,以及简单且准确的组成和厚度控制。由于前体组合物和 / 或反应气体交替给料,因此与通过前体和 / 或反应气体的连续共同反应而执行的 CVD 方法相反,有害的蒸气相反应可得到固有消除。(参见威卡玛 (Vehkamaki) 等人,“利用原子层沉积法的 SrTiO_3 和 BaTiO_3 薄膜生长 (Growth of SrTiO_3 and BaTiO_3 Thin Films by Atomic Layer Deposition),”电化学与固体快报 (Electrochemical and Solid-State Letters), 2(10): 504-506 (1999))。

[0056] 典型的 ALD 方法包括使衬底 (其任选地可经例如水和 / 或臭氧预处理) 暴露于第一化学物质以完成所述物质在衬底上的化学吸附。如本文中所使用的术语“化学吸附”是指汽化反应性含金属化合物在衬底表面上的化学吸附。由于以高吸附能 (例如 > 30 千卡 / 摩尔 (kcal/mol)) 为特征的结合力相对较强 (其强度与普通化学键相当),因此所吸附的物质通常不可逆地与衬底表面结合。经化学吸附的物质通常在衬底表面上形成单层。(参见“实用化学词典 (The Condensed Chemical Dictionary),”第 10 版, G. G. 霍利 (G. G. Hawley) 修订, 凡·讷斯特兰德·赖因霍尔德出版社 (Van Nostrand Reinhold Co.) 出版, 纽约 (New York), 225 (1981))。ALD 技术是基于通过化学吸附形成反应性前体分子的饱和单层的原理。在 ALD 中,将一种或更多种适当的前体组合物或反应气体交替地导入 (例如以脉冲方式导入) 沉积室内且使其化学吸附于衬底表面上。反应性化合物 (例如一种或更多种前体组合物和一种或更多种反应气体) 的每次依序导入通常通过惰性载气吹扫分开。各前体组合物的共同反应使预先沉积的层上增添新原子层而形成累积固体层。重复所述循环以逐步形成所要层厚度。应了解, ALD 可交替地使用一种经化学吸附的前体组合物和一种与经化学吸附的物质反应的反应气体。

[0057] 实际上,化学吸附可能不发生于沉积表面 (例如预先沉积的 ALD 材料) 的所有部分上。尽管如此,在本揭示案的上下文中,所述不完全单层仍视为单层。在很多应用中,只是大体饱和的单层可适用。在一方面中,大体饱和的单层是仍可产生呈现所要质量和 / 或性质的沉积单层或不足单层材料的单层。在另一方面中,大体饱和的单层是对于与前体进一步反应具有自我限制性的单层。

[0058] 典型的 ALD 方法包括使初始衬底暴露于第一化学物质 A (例如,如本文中所所述的含金属化合物) 以完成所述物质在衬底上的化学吸附。物质 A 可与衬底表面反应或与物质 B (下述) 反应,但不与自身反应。在化学吸附中,物质 A 的一个或更多个配位基通常被衬底表面上的反应性基团置换。理论上,化学吸附在所暴露的整个初始衬底上形成一个原子或分子厚度的均匀单层,所述单层由缺少任何经置换的配位基的物质 A 组成。换句话说,饱和单层大体形成于衬底表面上。实际上,化学吸附可能不发生于衬底的所有部分上。尽管如此,在本揭示案的上下文中,所述部分单层仍视为单层。在很多应用中,只是大体饱和的单

层可适用。大体饱和的单层是仍可产生呈现所述层所要质量和 / 或性质的沉积层的单层。

[0059] 将第一物质 (例如物质 A 的大体所有的未经化学吸附分子) 以及经置换的配位基从衬底上吹扫掉, 且提供第二化学物质 - 物质 B (例如不同的含金属化合物或反应物气体) 以与物质 A 的单层反应。物质 B 通常置换物质 A 单层中的剩余配位基且因而被化学吸附并形成第二单层。此第二单层呈现仅对物质 A 有反应性的表面。接着吹扫未经化学吸附的物质 B 以及经置换的配位基和其它反应副产物, 且使物质 B 单层暴露于汽化物质 A 来重复所述步骤。任选地, 第二物质可与第一物质反应, 但其不化学吸附其它材料。也就是说, 第二物质可使经化学吸附的第一物质的某部分分裂, 从而在其上不形成另一单层的情况下修改所述单层, 但保留可供后续单层形成用的反应性位置。在其它 ALD 方法中, 正如对于第一和第二物质所述, 可接连进行第三物质或更多物质的化学吸附 (或反应) 与吹扫, 应了解各导入物质可与其导入前刚产生的单层反应。需要时, 第二物质 (或第三物质或后续物质) 任选地可包括至少一种反应气体。

[0060] 因此, 使用 ALD 能够改进对衬底上含金属层的厚度、组成和均匀度的控制。例如, 以多个循环沉积含金属化合物的薄层可提供对最终膜厚度的更准确控制。这在将前体组合物 (任选地进一步包括至少一种可与衬底上经化学吸附的物质反应的反应气体) 引导至衬底且使其化学吸附于衬底上时及在某些将此循环重复至少一次的实施例中尤其有利。

[0061] 沉积 / 化学吸附于衬底上之后, 对各种物质的过量蒸气的吹扫可包括多种技术, 包括 (但不限于): 使衬底和 / 或单层与惰性载气接触; 和 / 或将压力降低至低于沉积压力以降低接触衬底的物质和 / 或经化学吸附的物质的浓度。如上所述的载气实例可包括 N_2 、Ar、He 等。此外, 吹扫可替代地包括使衬底和 / 或单层与容许在导入另一物质之前使化学吸附副产物解吸并降低接触物质的浓度的任何物质接触。可基于特定沉积方法的产物的规格将接触物质减少至所属领域的技术人员已知的某一适当浓度或分压。

[0062] ALD 通常被描述为自我限制法, 原因在于衬底上存在有限数目的可与第一物质形成化学键的位置。第二物质仅可能与由第一物质的化学吸附所形成的表面反应, 且因此也可自我限制式的。一旦衬底上有限数目的位置全部与第一物质键结, 那么第一物质就不再与已与衬底键结的第一物质以外的其它者键结。然而, 在 ALD 中可改变工艺条件以促进所述键结且使得 ALD 不具有自我限制性, 例如更类似于脉冲式 CVD。因此, ALD 也可涵盖一种物质, 其不是通过物质堆叠一次形成一个单层, 而是形成一个原子或分子厚度以上的层。

[0063] 所述方法表明, 由于可能存在微量的第二前体, 因此在第一前体的化学吸附期间, 第二前体 (即第二物质) “大体不存在”。根据所属领域技术人员的知识, 可作出判定以便选择可容许量的第二前体和工艺条件来达成第二前体的大体不存在。

[0064] 因此, 在 ALD 方法期间, 在沉积室中执行多个连续沉积循环, 每个循环沉积极薄的含金属层 (一般少于一个单层以使得平均生长速率为每个循环 0.02 纳米至 0.3 纳米), 直至在所关注的衬底上积聚具有所要厚度的层为止。如下完成层沉积: 将前体组合物交替地导入 (即, 以脉冲方式导入) 含有衬底的沉积室内, 使前体组合物作为单层形式化学吸附于衬底表面上, 吹扫沉积室, 接着以多个沉积循环将反应气体和 / 或其它前体组合物导入至经化学吸附的前体组合物直至获得所要厚度的含金属层为止。

[0065] 前体组合物和惰性载气的脉冲持续时间一般为足以使衬底表面饱和的持续时间。通常, 脉冲持续时间为至少 0.1 秒, 在某些实施例中为至少 0.2 秒, 且在其它实施例中为至

少 0.5 秒。通常,脉冲持续时间一般不大于 2 分钟,且在某些实施例中不大于 1 分钟。

[0066] 与以热驱动为主的 CVD 相比,ALD 主要以化学方式驱动。因此,ALD 可有利地在远低于 CVD 的温度下执行。在 ALD 方法期间,衬底温度可维持在足够低的温度下以维持经化学吸附的前体组合物与下伏衬底表面之间的完好键结且防止前体组合物分解。另一方面,温度必须足够高以避免前体组合物冷凝。通常,将衬底保持在至少 25℃(在某些实施例中,至少 150℃;且在其它某些实施例中,至少 200℃)的温度下。通常将衬底保持在不大于 400℃(在某些实施例中,不大于 350℃;且在其它某些实施例中,不大于 300℃)的温度下,如上所述,所述温度一般低于目前典型 CVD 方法中所使用的温度。因此,第一物质或前体组合物在此温度下被化学吸附。第二物质或前体组合物的表面反应可在与第一前体的化学吸附大体相同的温度下发生,或任选地在大体不同的温度下发生。显然,如所属领域的技术人员所判断,虽可发生一些小的温度变化,但通过在统计上得到反应速率与在第一前体化学吸附的温度下发生的反应速率相同,仍认为温度大体相同。或者,化学吸附和后续反应可替代地发生在大体确切相同的温度下。

[0067] 对于典型的气相沉积方法,沉积室内部压力可为至少 10^{-8} 托 (1.3×10^{-6} 帕斯卡,“Pa”),在某些实施例中为至少 10^{-7} 托 (1.3×10^{-5} Pa),且在其它某些实施例中,为至少 10^{-6} 托 (1.3×10^{-4} Pa)。此外,沉积压力通常不大于 10 托 (1.3×10^3 Pa),在某些实施例中不大于 5 托 (6.7×10^2 Pa),且在其它某些实施例中不大于 2 托 (2.7×10^2 Pa)。通常,在每个循环将汽化前体组合物导入沉积室内和 / 或反应之后,用惰性载气吹扫沉积室。惰性载气也可在每个循环期间与汽化前体组合物一起导入。

[0068] 前体组合物的反应性可明显影响 ALD 的工艺参数。在典型的 CVD 工艺条件下,高反应性化合物会在气相中反应而产生微粒,提前沉积在非所要表面上,从而产生劣质膜和 / 或产生不良阶梯覆盖率或产生不均匀沉积。至少出于此理由,可认为高反应性化合物不适用于 CVD。然而,一些不适用于 CVD 的化合物是优良的 ALD 前体。例如,如果第一前体可与第二前体发生气相反应,那么化合物的所述组合可能不适用于 CVD,但其可用于 ALD 中。在 CVD 环境中,当使用高气相反应性前体时,如所属领域的技术人员已知,也可能存在有关粘附系数和表面迁移率的考虑,然而在 ALD 环境中几乎不存在所述考虑。

[0069] 衬底上形成层之后,任选地可在沉积室中、在还原性、惰性、等离子体或氧化性气氛下当场执行退火工艺。退火温度通常可为至少 400℃,在一些实施例中为至少 500℃,且在一些其它实施例中为至少 600℃。退火温度通常不大于 1000℃,在一些实施例中不大于 750℃,且在一些其它实施例中不大于 700℃。

[0070] 退火操作通常执行至少 0.5 分钟的时段,且在某些实施例中执行至少 1 分钟的时段。此外,退火操作通常执行不大于 60 分钟的时段,且在某些实施例中执行不大于 10 分钟的时段。

[0071] 所属领域的技术人员将了解所述温度和时段可改变。例如,可使用炉内退火和快速热退火,且此外,可以一个或更多个退火步骤执行所述退火。

[0072] 如上所述,本揭示案的化合物的用途和膜形成方法有益于半导体结构中的广泛多种薄膜应用,尤其使用高介电电容率材料的那些应用。例如,所述应用包括栅极电介质和电容器,诸如平板式电池、沟道式电池(例如双侧壁沟道式电容器)、堆叠式电池(例如,锌锰碱性(crown)电池、V- 电池、 δ 电池、多指或圆筒形容器堆叠电容器)以及场效应晶体管装

置。

[0073] 可用于执行如本文中所述的原子层沉积方法的实例系统展示于图 2 中。为简化起见,图 2 中所说明的系统代表具有单晶圆室的单晶圆机台。然而,应了解本文中所揭示的方法可应用于其它系统,包括(但不限于)小批量系统和全炉沉积系统。图 2 中所说明的系统包括封闭式气相沉积室 10,其中可使用涡轮泵 12 和前级泵 14 形成真空。一个或多个衬底 16(例如半导体衬底或衬底组合体)可置于室 10 内。可对衬底 16 确立恒定的标称温度,所述标称温度可视所用方法而变。可通过例如电阻加热器 18 来加热衬底 16,衬底 16 可安装于电阻加热器 18 上。也可使用其它已知的衬底加热方法。

[0074] 在此方法中,钛前体组合物 30 和锆前体组合物 31 可分别储存于容器 20 和容器 21 中。容器 22 可用于储存可选溶剂 32。需要时,通过致动阀 80、82、84 和 86 可将前体组合物 30 和前体组合物 31 以及可选溶剂 32 维持在惰性气体 40 所供给的惰性气氛下。需要时,通过致动阀 81、83、85、87 和 88 可将可选惰性载气 42(其可与惰性气体 40 相同或不同)、钛前体组合物 30、锆前体组合物 31 和 / 或可选溶剂 32 独立地传递至可选歧管 50、可选汽化器 60 和沉积室 10。需要时,通过致动阀 89 可沿管线 72 供给反应气体 44。需要时,通过致动阀 90 可沿管线 74 供给可选气体 46(例如吹扫气体,其可与惰性气体 40 和 / 或惰性载气 42 相同或不同)。

[0075] 图 3 展现如电容器构造实例中所使用的本揭示案的含金属层的 ALD 形成实例。参看图 3,电容器构造 200 包括其中形成有导电性扩散区 215 的衬底 210。衬底 210 可包括例如硅。衬底 210 上提供绝缘层 260,诸如 BPSG,其中提供接触孔 280 通向扩散区 215。导电性材料 290 填充接触孔 280,且可包括例如钨或导电性掺杂多晶硅。电容器构造 200 包括第一电容器电极(底电极)220、可通过如本文中所述的方法形成的介电层 240,和第二电容器电极(顶电极)250。

[0076] 应了解,图 3 是一个实例构造,且如本文中所述的方法可用于在任何衬底上(例如在半导体结构上)形成层,且所述应用包括电容器,诸如平板式电池、沟道式电池(例如双侧壁沟道式电容器)、堆叠式电池(例如锌锰碱性电池、V- 电池、 δ 电池、多指或圆筒形容器堆叠式电容器)以及场效应晶体管装置。

[0077] 此外,扩散阻挡层可任选地形成于介电层 240 上,且可包括例如 TiN、TaN、金属硅化物或金属硅化物-氮化物。尽管扩散阻挡层被描述为不同的层,但应了解阻挡层可包括导电性材料,且在这样的实施例中可相应地理解为包括电容器电极的至少一部分。在包括扩散阻挡层的某些实施例中,电容器电极的整体可包括导电性阻挡层材料。

[0078] 以下实例用来进一步说明本揭示案的不同具体实施例和技术。然而应了解,可作出所属领域的技术人员所了解的诸多变更和修改,而所述变更和修改仍属于本揭示案的范围。因此,不希望本揭示案的范围受以下实例限制。

[0079] 实例

[0080] 实例 1 :使用 $\text{Sr}(\text{thd})_2$ 作为金属有机锆前体化合物、使用 $\text{Ti}(\text{mpd})(\text{thd})_2$ 作为钛前体化合物且使用臭氧作为反应气体,在铂衬底上通过 ALD 沉积钛酸锆层。钛前体流速为每分钟 0.8 毫升 (ml);锆前体流速为每分钟 0.8ml;且臭氧流速为 3 标准升 / 分钟 (slm)(使用 15 体积%臭氧)。在每个氧化钛和氧化锆沉积循环之后,将管线用流速为每分钟 0.4 毫升至 1 毫升的四氢呋喃吹洗 15 秒至 30 秒。使用 290℃ 的汽化器温度、1 托至 2 托 ($1.3 \times 10^2 \text{Pa}$

至 $2.6 \times 10^2 \text{Pa}$) 的工艺压力和 300°C 至 350°C 的衬底温度执行沉积。使用涡轮泵执行抽吸以将压力降至基线值 20 毫托 (2.7Pa)。

[0081] 各氧化钛沉积循环由 60 秒钛前体剂量、30 秒吹扫、30 秒氧化剂剂量和 20 秒吹扫组成。各氧化锆沉积循环由 30 秒锆前体剂量、30 秒吹扫、30 秒臭氧剂量和 30 秒吹扫组成。

[0082] 初始氧化钛沉积阶段使用 11 个氧化钛沉积循环沉积钛酸锆层。中期沉积阶段由 3 个氧化锆沉积循环、继之 20 组依序的 11 个氧化钛沉积循环和 3 个氧化锆沉积循环组成。最后,最终氧化钛沉积阶段使用 11 个氧化钛沉积循环。

[0083] 沉积完成之后,将所沉积的层在 600°C 下快速热处理 (RTP) 退火 5 分钟,形成约 35 纳米至 40 纳米厚度的钛酸锆层。对所述层进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析 (在中心处测量),且原子浓度 (原子百分比; y 轴) 与深度 (纳米 x 轴) 的关系图说明于图 4 中。所述关系图表明,在整个层的主体中 (例如约 2 纳米至约 33 纳米),钛的原子浓度与锆的原子浓度大体相同。

[0084] 也收集如实例 1 中所述制备的钛酸锆的 X 射线衍射 (XRD) 数据,且将所述数据与以类似方式制备、但未经初始和最终氧化钛沉积阶段的钛酸锆 (即比较实例 1) 的数据对比。图 5a 中所提供的数据中显示碳酸锆峰值 (SrCO_3),所述图为针对比较实例 1 的对炉顶部、中心 (ctr) 和底部 (btm) 的物质所测量的强度 (任意单位或 A. U. y 轴) 与 2θ (度; x 轴) 的关系图。相反,图 5b 中所提供的数据中未显示碳酸锆峰值,所述图为如实例 1 中所述制备的钛酸锆在沉积时和在退火后所测量的强度 (任意单位或 A. U. ; y 轴) 与 2θ (度 x 轴) 的关系图。退火之后,显示所要钛酸锆 (STO) 的峰值。

[0085] 比较实例 1 的角分辨 x 射线光电子能谱 (标为“1”) 和如实例 1 中所述制备的钛酸锆的角分辨 x 射线光电子能谱 (标为“2”) 说明于图 6 中,其为所关注的能谱范围内结合能 (电子伏特或 E. V. x 轴) 的扫描 (每秒计数; y 轴)。图 6a 是氧多重扫描图形的说明,且展现扫描 1 (比较实例 1) 与扫描 2 (实例 1) 中的钛酸锆 (标为“STO”) 峰值。扫描 2 (实例 1) 的碳酸盐和偶生表面碳 (标为“碳酸盐”) 的峰值显著小于扫描 1 (比较实例 1)。图 6b 是碳多重扫描图形的说明。再次,扫描 2 (实例 1) 的碳酸盐和偶生表面碳 (标为“碳酸盐”) 的峰值显著小于扫描 1 (比较实例 1)。

[0086] 结论

[0087] 本文中所述的方法的一些实施例可在衬底 (例如半导体衬底或衬底组合体) 上形成含金属层。所述方法可包括:提供包括至少一种钛前体化合物的蒸气;提供包括至少一种金属有机锆前体化合物的蒸气;任选地提供反应气体 (例如氧化性气体);和使所述包括所述至少一种钛前体化合物的蒸气、所述包括所述至少一种锆前体化合物的蒸气和任选地所述反应气体与衬底接触,以利用包括多个沉积循环的原子层沉积方法在所述衬底的至少一个表面上形成含金属层。在某些实施例中,所述多个沉积循环包括初始氧化钛沉积阶段,其包括至少一个氧化钛沉积循环。在其它某些实施例中,所述多个沉积循环包括最终氧化钛沉积阶段,其包括至少一个氧化钛沉积循环。又在其它某些实施例中,所述多个沉积循环包括初始氧化钛沉积阶段与最终氧化钛沉积阶段两者,两阶段均包括至少一个氧化钛沉积循环。在某些实施例中,所述多个沉积循环进一步包括中期沉积阶段,其包括多个氧化锆沉积循环和多个氧化钛沉积循环。任选地,所述方法可进一步包括使所述含金属层退火以形成例如钛酸锆层 (例如介电层)。在某些实施例中,所述钛酸锆层可具有低碳含量 (例如低

碳酸锶含量)。

[0088] 如本文中所述的方法的一些其它实施例可用于制造半导体结构。所述方法可包括:提供包括至少一种钛前体化合物的蒸气;提供包括至少一种金属有机锶前体化合物的蒸气;将所述包括所述至少一种钛前体化合物的蒸气引导至含有半导体衬底或衬底组合体的原子层沉积室,且使所述至少一种钛前体化合物化学吸附至所述半导体衬底组合体的至少一个表面;和将所述包括所述至少一种锶前体化合物的蒸气引导至所述原子层沉积室且使所述至少一种锶前体化合物化学吸附至所述半导体衬底组合体的至少一个表面,以利用包括多个沉积循环的原子层沉积方法在所述半导体衬底或衬底组合体的至少一个表面上形成含金属层。如本文中进一步所述,所述多个沉积循环可包括:包括至少一个氧化钛沉积循环的初始氧化钛沉积阶段和/或包括至少一个氧化钛沉积循环的最终氧化钛沉积阶段。

[0089] 本文所述方法的其它某些实施例可用于制造存储器装置。所述方法可包括:提供包括至少一种钛前体化合物的蒸气;提供包括至少一种金属有机锶前体化合物的蒸气;任选地提供至少一种反应气体;和使所述包括所述至少一种钛前体化合物的蒸气和所述包括所述至少一种锶前体化合物的蒸气与其上具有第一电极的衬底接触,以利用包括多个沉积循环的原子层沉积方法在所述衬底的所述第一电极的至少一部分上形成介电层。如本文中进一步所述,所述多个沉积循环可包括:包括至少一个氧化钛沉积循环的初始氧化钛沉积阶段和/或包括至少一个氧化钛沉积循环的最终氧化钛沉积阶段。所述方法可进一步包括在所述介电层上形成第二电极。

[0090] 本文中所引用的专利、专利文件和公开案的完整揭示内容以引用方式全文并入本文中,其并入程度仿佛各自单独并入一般。显然,对于所属领域的技术人员而言,可对本文中所述的实施例作出多种修改和更改而不背离本揭示内容的范围和精神。应了解,本揭示内容不希望受到本文中所述的说明性实施例和实例的不当限制,且所述实例和实施例仅为举例而提供,本揭示案的范围仅欲由本文中如上所述的权利要求书限定。本文中所使用的术语“包含”与“包括”或“含有”同义,具有开放包容性且不排除其它未述及的要素或方法步骤。

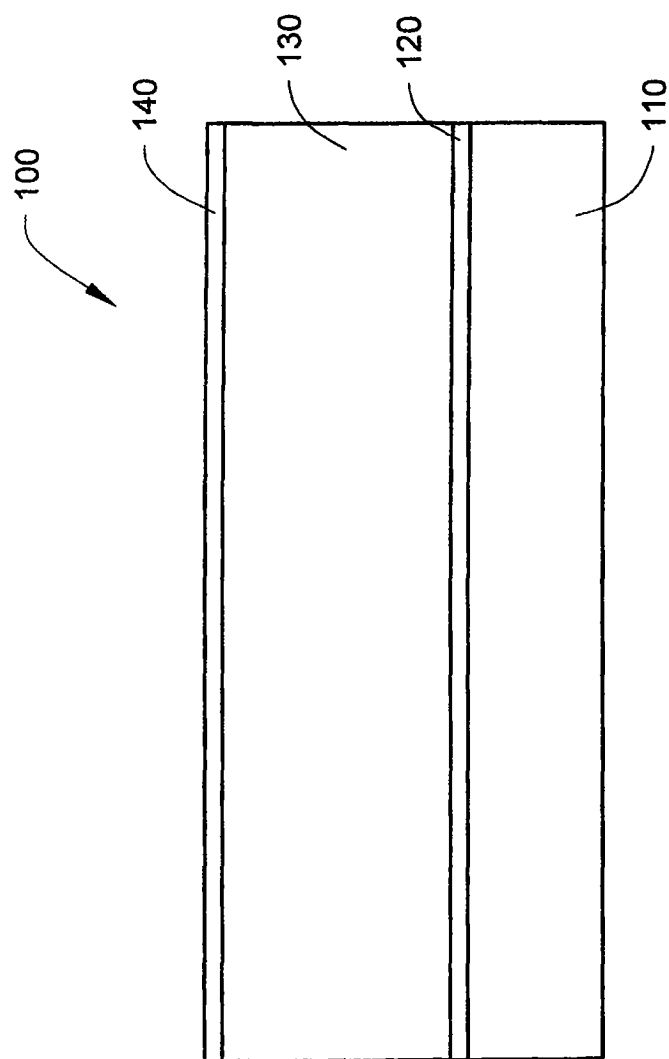


图 1

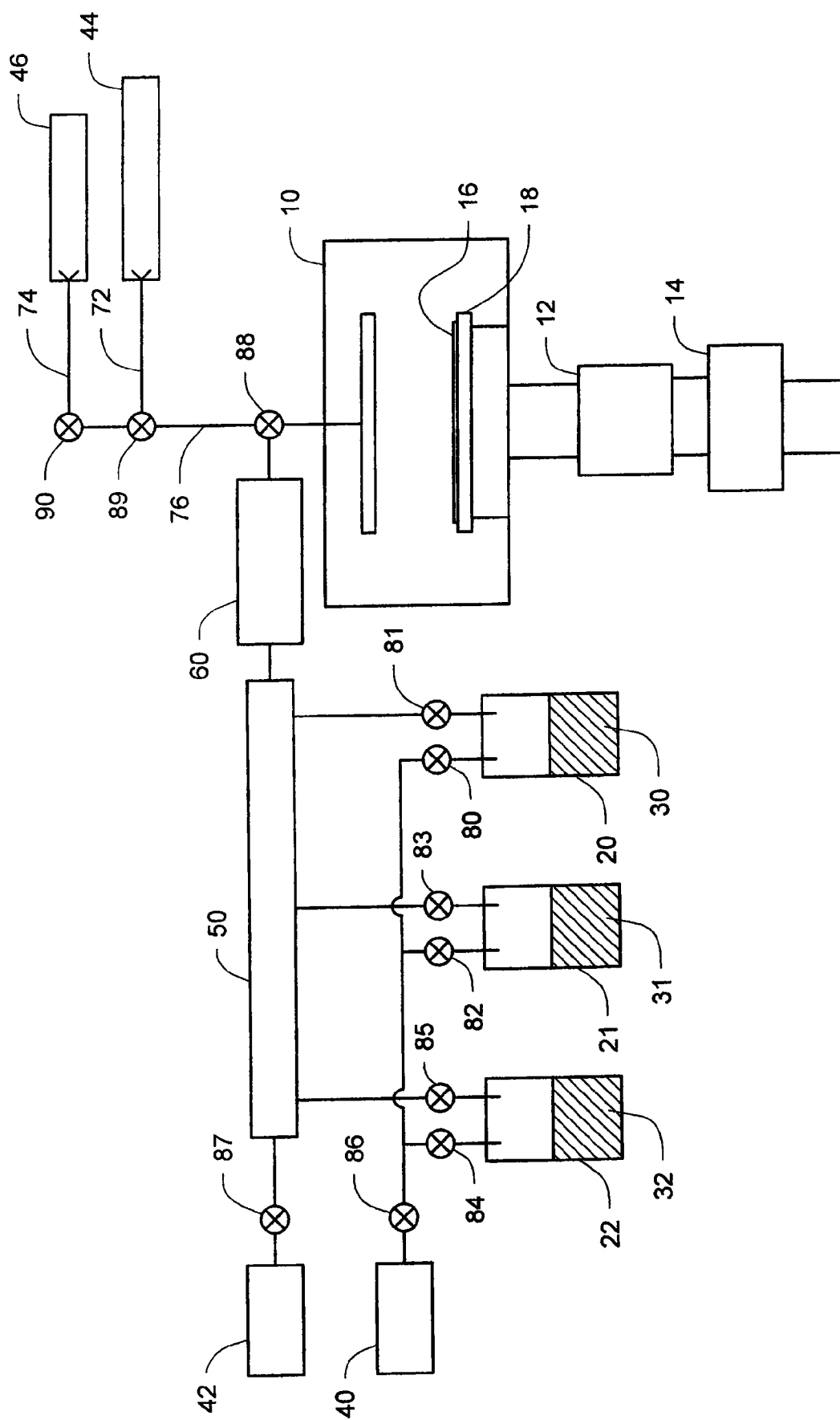


图 2

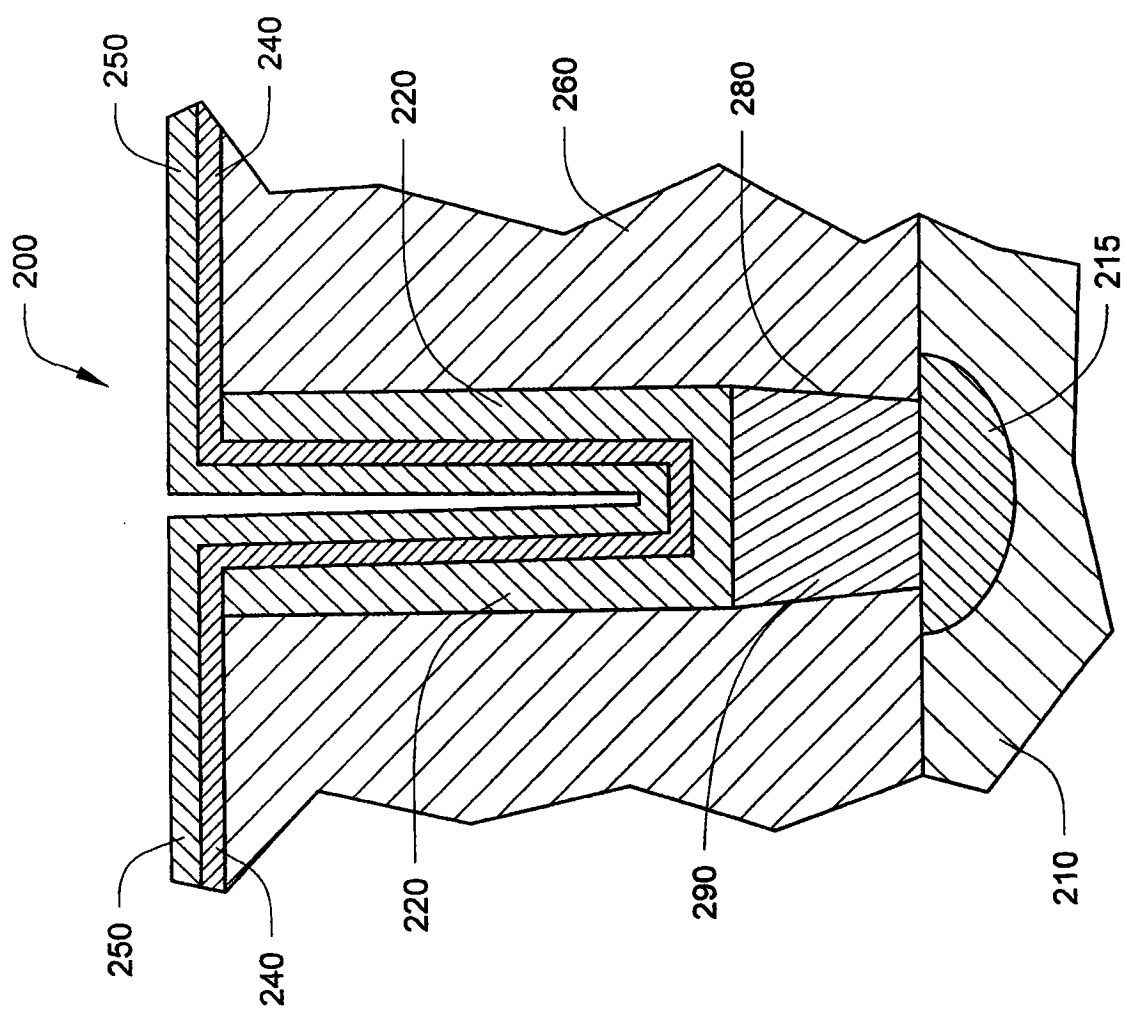


图 3

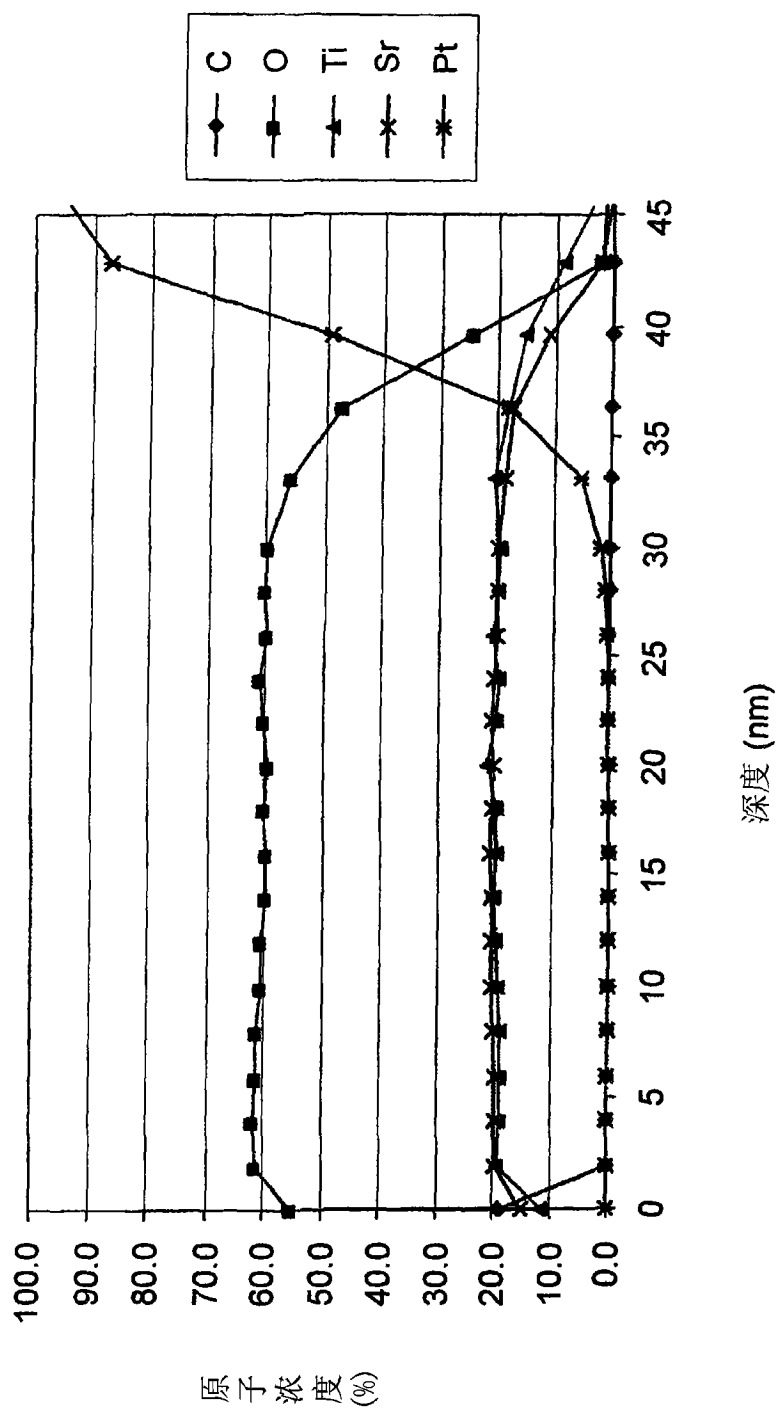


图 4

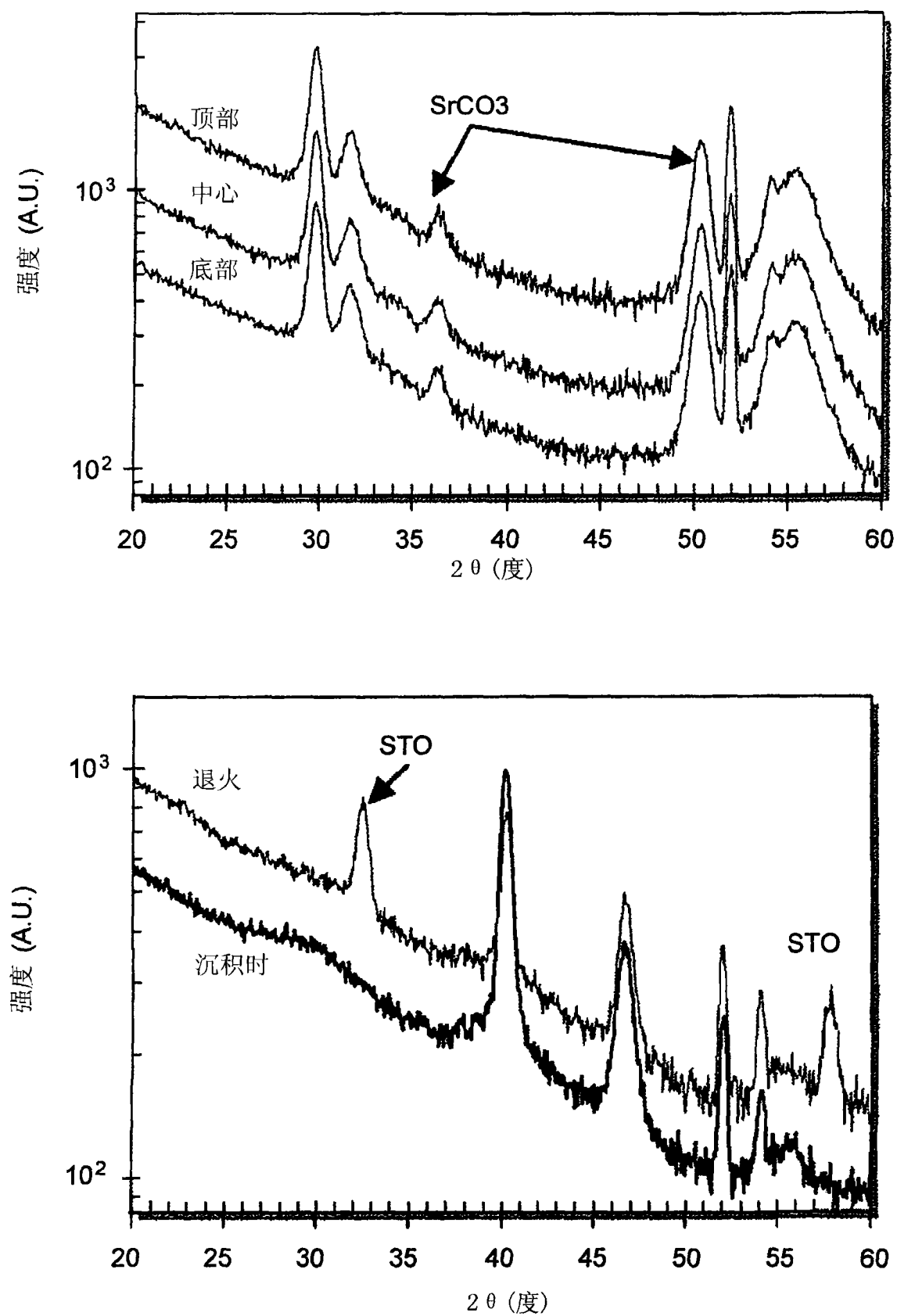


图 5B

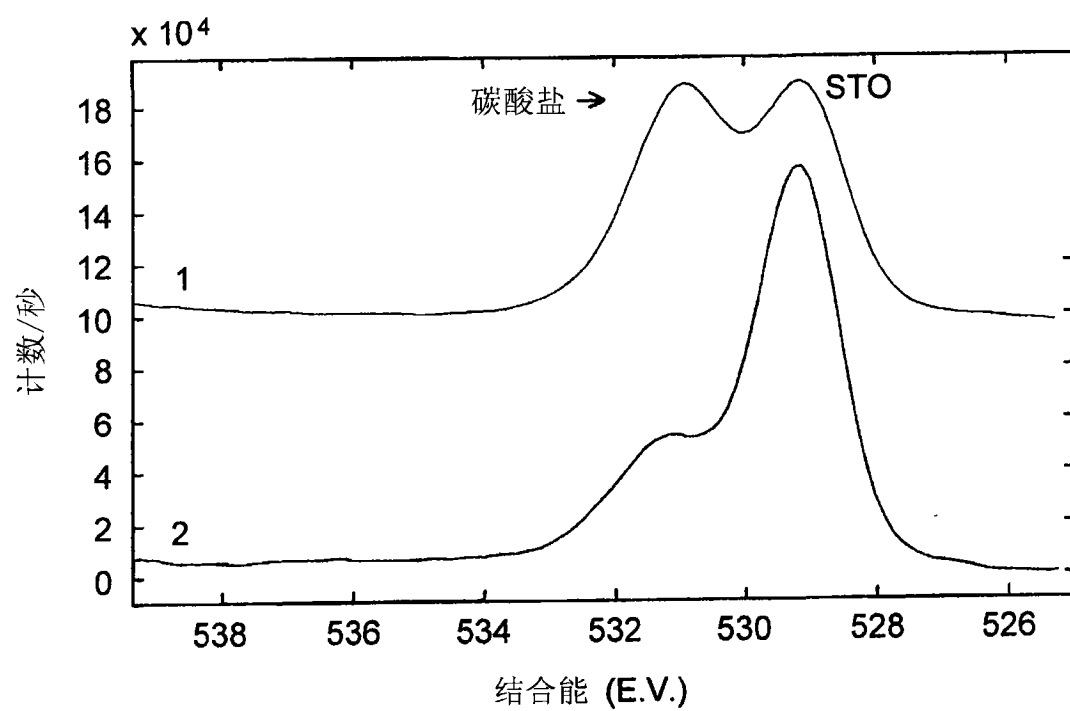


图 6A

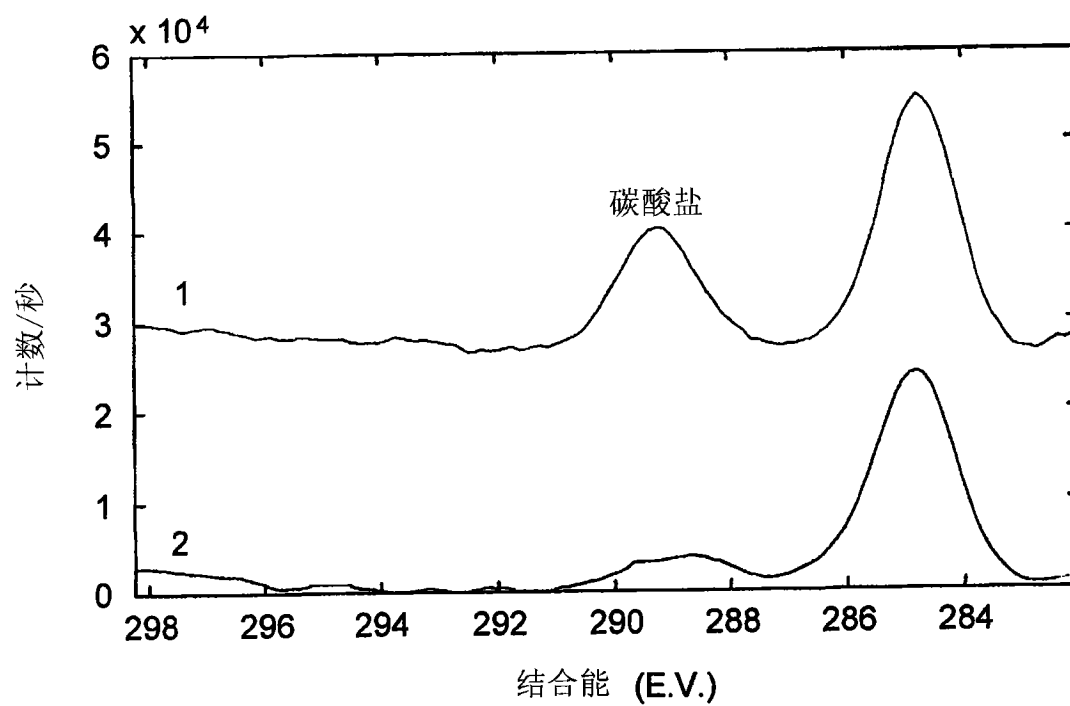


图 6B