(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2020 002 781 T5** 2022.02.24

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2021/014266**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2020 002 781.3**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2020/056508**
(86) PCT-Anmeldetag: **10.07.2020**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **28.01.2021**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **24.02.2022**

(51) Int Cl.: ***C23C 16/44*** (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
16/516,423 **19.07.2019** **US**

(71) Anmelder:
International Business Machines Corporation, Armonk, NY, US; ULVAC INC., Chigasaki, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
Richardt Patentanwälte PartG mbB, 65185 Wiesbaden, DE

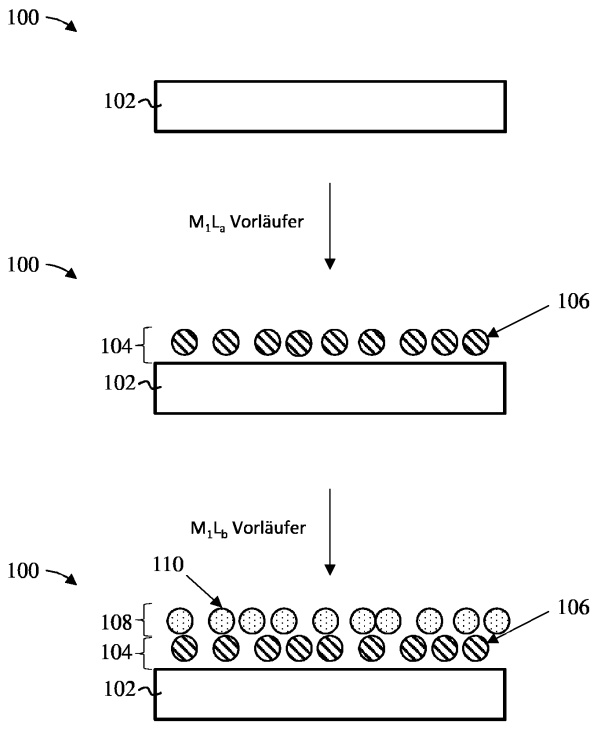
(72) Erfinder:
Rozen, John, Yorktown Heights, NY, US; Frank, Martin Michael, Yorktown Heights, NY, US; Ogawa, Yohei, Yorktown Heights, NY, US

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **SUBSTÖCHIOMETRISCHE METALLOXID-DÜNNSCHICHTEN**

(57) Zusammenfassung: Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen die Ausbildung eines substöchiometrischen Metalloxid-Films unter Verwendung eines geänderten Atomlagenabscheidungs(ALD)-Prozesses. In einer nicht einschränkenden Ausführungsform der Erfindung werden ein erster Vorläufer und ein zweiter Vorläufer ausgewählt. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten. Der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. Das Substrat kann gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines ALD-Zyklus ausgesetzt werden. Das Substrat kann gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus ausgesetzt werden. Der zweite Puls kann direkt nach dem ersten Impuls ohne ein dazwischenliegendes thermisches Oxidationsmittel erfolgen. Das Substrat kann gegenüber dem thermischen Oxidationsmittel während eines dritten Impulses des ALD-Zyklus ausgesetzt werden.



Beschreibung

HINTERGRUND

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich im Allgemeinen auf Verfahren zur Abscheidung von Schichten. Genauer gesagt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf die Abscheidung von substöchiometrischen Metalloxid-Dünnfilmen.

[0002] Die Halbleiterindustrie ist durch einen Trend zur Herstellung größerer und komplexerer Schaltungen auf einem vorgegebenen Halbleiterchip gekennzeichnet. Die größeren und komplexeren Schaltkreise werden dadurch erreicht, dass die Größe der einzelnen Einheiten innerhalb der Schaltkreise verringert wird und die Bauelemente enger beieinander liegen. In den letzten Jahren haben Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante (High-k) schrittweise Siliziumdioxid als Isolierschicht ersetzt, die in modernen CMOS-Fertigungstechnologien verwendet wird, die zum Beispiel die CMOS-Fertigungstechnologien zur Herstellung von Speicherzellen in einem Halbleiterspeichergerät umfassen. Zirkoniumoxid (ZrO), zum Beispiel, hat eine Dielektrizitätskonstante von etwa 24 bis 40. Um die Skalierungsanforderungen für immer kleinere Einheiten zu erfüllen, müssen diese High-k-Schichten in immer geringerer Dicke abgeschieden werden.

[0003] Die Atomlagenabscheidung (ALD) ist eine Abscheidungstechnik, die sich hervorragend für die Abscheidung von Dünnschichten eignet. Bei der ALD wird ein Film Lage für Lage auf einem Substrat aufgewachsen, indem die Substratoberfläche wechselnden Gasarten ausgesetzt wird, die üblicherweise als Vorläufer bezeichnet werden. Die Vorläufer werden in einer Reihe aufeinander folgender, sich nicht überlappender Impulse abgeschieden. In jedem dieser Impulse reagieren die Vorläufermoleküle mit der Oberfläche in einer selbstbegrenzenden Weise, so dass die Reaktion terminiert, sobald alle reaktiven Stellen auf der Oberfläche verbraucht sind. Folglich wird die maximale Menge an Material, die sich nach einer einzigen Aussetzung allen Vorläufern auf der Oberfläche ablagert (ein so genannter ALD-Zyklus), durch die Art der Wechselwirkung zwischen Vorläufern und Oberfläche bestimmt. Durch Variation der Anzahl der Zyklen ist es möglich, Materialien gleichmäßig und mit hoher Präzision auf beliebig komplexen und großen Substraten wachsen zu lassen.

KURZDARSTELLUNG

[0004] Ausführungsformen der Erfindung betreffen ein Verfahren zum Ausbilden eines substöchiometrischen Metalloxid-Films unter Verwendung eines geänderten Prozesses der Atomlagenabscheidung (ALD). Ein nicht einschränkendes Beispiel für das Verfahren beinhaltet das Auswählen eines ersten Vorläufers und eines zweiten Vorläufers. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten. Der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. Ein Substrat kann gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines ALD-Zyklus ausgesetzt werden. Das Substrat kann gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus ausgesetzt werden. Der zweite Impuls kann direkt nach dem ersten Impuls ohne ein zwischengeschaltetes Oxidationsmittel erfolgen. Das Substrat kann gegenüber einem Oxidationsmittel während eines dritten Impulses des ALD-Zyklus ausgesetzt werden.

[0005] In einigen Ausführungsformen der Erfindung ist das Oxidationsmittel ein nicht auf Plasma basierendes thermisches Oxidationsmittel (z.B. H_2O, O_3, etc.). In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird das Metall des ersten Vorläufers während des ersten Impulses auf einer Oberfläche des Substrats chemisorbiert.

[0006] In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird das Metall des zweiten Vorläufers auf einer beschichteten Oberfläche chemisorbiert, die durch die ersten Vorläuferliganden terminiert ist. In einigen Ausführungsformen der Erfindung reagieren der erste Ligand und der zweite Ligand während des zweiten Impulses und bilden ein oder mehrere Nebenprodukte. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird zumindest ein Teil des einen oder der mehreren Nebenprodukte unter Verwendung von Ausgasung entfernt.

[0007] In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt der zweite Impuls direkt nach dem ersten Impuls ohne einen dazwischen stattfindenden Impuls. In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt der zweite Impuls nach dem ersten Impuls, so dass jeder dazwischen stattfindende Impuls ein nicht-reaktiver Spülimpuls ist.

[0008] Ausführungsformen der Erfindung sind auf ein Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids gerichtet. Ein nicht einschränkendes Beispiel für das Verfahren beinhaltet das Aussetzen eines Substrats gegenüber einer ersten ALD mit einem ersten Vorläuferimpuls, einem zweiten Vorläuferimpuls und einem Oxidationsmittelimpuls. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten und der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. Das Verfahren kann beinhalten, dass das Substrat einem zweiten ALD-Zyklus mit dem ersten Vorläuferimpuls und dem zweiten Vorläuferimpuls ohne einen Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird. Das Verfahren kann das Aussetzen des Substrats einem dritten ALD-Zyklus beinhalten, bei dem der erste Vorläuferimpuls oder der zweite Vorläuferim-

puls (aber nicht beide) von einem Oxidationsmittelimpuls gefolgt wird.

[0009] In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst ein Superzyklus den ersten ALD-Zyklus, den zweiten ALD-Zyklus und den dritten ALD-Zyklus in beliebiger Reihenfolge. Der Superzyklus kann bei der Abscheidung des substöchiometrischen Metalloxids ein oder mehrere Male wiederholt werden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der erste ALD-Zyklus ein oder mehrere Male vor dem zweiten ALD-Zyklus wiederholt. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der zweite ALD-Zyklus ein oder mehrere Male vor dem dritten ALD-Zyklus wiederholt.

[0010] In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet das Metall Hafnium, der erste Ligand umfasst ein Chlorid und der zweite Ligand umfasst einen metallorganischen Stoff. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der erste Vorläufer HfCl4 und der zweite Vorläufer Hafnium und Tetrakis-Ethylmethylamino (TEMA). In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der erste Vorläufer TaCl5 und der zweite Vorläufer Tantal und Poly (2,5-dimethoxyanilin) (PDMA).

[0011] In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind der erste ALD-Zyklus und der zweite ALD-Zyklus substöchiometrische Zyklen und der dritte ALD--Zyklus ist stöchiometrisch.

[0012] Ausführungsformen der Erfindung beziehen sich auf ein Verfahren zur Ausbildung einer Halbleiterstruktur. Ein nicht einschränkendes Beispiel des Verfahrens beinhaltet das Ausbilden einer unteren Schicht, einer oberen Elektrode und eines Metall-Suboxid-Films zwischen der unteren Schicht und der oberen Elektrode. Der Metall-Suboxid-Film kann ausgebildet werden, indem die untere Schicht einem ALD-Zyklus mit einem ersten Vorläuferimpuls, einem zweiten Vorläuferimpuls und einem Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten und der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten.

[0013] In einigen Ausführungsformen der Erfindung ist der Metall-Suboxid-Film ein aktiver Bereich eines resistiven Direktzugriffspeichers (RRAM). In einigen Ausführungsformen der Erfindung ist der Metall-Suboxid-Film eine dielektrische Gate-Schicht eines Flash-Speichers mit schwebendem Gate.

[0014] Ausführungsformen der Erfindung sind auf eine Halbleiterstruktur gerichtet. Ein nicht einschränkendes Beispiel der Halbleitereinheit beinhaltet eine untere Schicht aus einem Halbleitermaterial, eine obere Elektrode und einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Schicht und der oberen Elektrode. Der Metall-Suboxid-Film kann ausgebildet werden, indem die untere Schicht einem ALD-Zyklus mit einem ersten Vorläuferimpuls, einem zweiten Vorläuferimpuls und einem Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten und der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst das Halbleitermaterial eines oder mehrere der Materialien Si, Ge, SiGe, aSi:H und InGaAs.

[0015] Ausführungsformen der Erfindung sind auf eine Halbleiterstruktur gerichtet. Ein nicht einschränkendes Beispiel der Halbleitereinheit umfasst eine untere Elektrode mit einem ersten Metall, eine obere Elektrode mit einem zweiten Metall und einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Elektrode und der oberen Elektrode. Der Metall-Suboxid-Film kann ausgebildet werden, indem die untere Elektrode einem ALD-Zyklus mit einem ersten Vorläuferimpuls, einem zweiten Vorläuferimpuls und einem Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird. Der erste Vorläufer umfasst ein drittes Metall und einen ersten Liganden und der zweite Vorläufer umfasst das dritte Metall und einen zweiten Liganden.

[0016] In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die untere Elektrode ein Metallnitrid und der Metall-Suboxid-Film umfasst HfO_{2-x} oder Ta_2O_{3-x}. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der Metall-Suboxid-Film eine oder mehrere Metall-Metall-Bindungen und/oder eine oder mehrere Metall-Nitrid-Metall-Bindungen. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der Metall-Suboxid-Film Suboxid-Bindungen, die mit organischen und halogenidischen Nebenprodukten (z.B. C, Cl, NH_3Cl, etc.) gekoppelt sind.

[0017] Zusätzliche technische Merkmale und Vorteile werden durch die Techniken der vorliegenden Erfindung verwirklicht. Ausführungsformen und Aspekte der Erfindung sind hierin im Detail beschrieben und werden als Teil des beanspruchten Gegenstandes betrachtet. Zum besseren Verständnis wird auf die detaillierte Beschreibung und auf die Zeichnungen verwiesen.

[0018] Gemäß einem ersten Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids bereit, wobei das Verfahren umfasst: Auswählen eines ersten Vorläufers, der ein Metall und einen ersten Liganden umfasst; Auswählen eines zweiten Vorläufers, der das Metall und einen zweiten Liganden umfasst; Aussetzen eines Substrats gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus; Aussetzen des Substrats gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus,

wobei der zweite Impuls direkt nach dem ersten Impuls erfolgt; und Aussetzen des Substrats gegenüber einem Oxidationsmittel während eines dritten Impulses des ALD-Zyklus.

[0019] Unter einem anderen Aspekt betrachtet, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids bereit, wobei das Verfahren umfasst: Aussetzen eines Substrats einem ersten Atomlagenabscheidungs(ALD)--Zyklus, wobei der erste ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das Metall und einen zweiten Liganden umfasst; Aussetzen des Substrats einem zweiten ALD-Zyklus, wobei der zweite ALD-Zyklus den ersten Vorläuferimpuls und den zweiten Vorläuferimpuls ohne einen Oxidationsmittelimpuls umfasst; und Aussetzen des Substrats einem dritten ALD-Zyklus, wobei der dritte ALD-Zyklus entweder den ersten Vorläuferimpuls oder den zweiten Vorläuferimpuls gefolgt von einem Oxidationsmittelimpuls umfasst.

[0020] Unter einem anderen Aspekt betrachtet, stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Ausbilden einer Elektronischen Einheit bereit, wobei das Verfahren umfasst: Ausbilden einer unteren Schicht; Ausbilden eines Metall-Suboxid-Films über der unteren Schicht, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch ausgebildet wird, dass die untere Schicht einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das Metall und einen zweiten Liganden umfasst; und Ausbilden einer oberen Elektrode über dem Metall-Suboxid-Film.

[0021] Unter einem anderen Aspekt betrachtet, stellt die vorliegende Erfindung eine elektronische Einheit bereit, umfassend: eine untere Schicht; eine obere Elektrode; und einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Schicht und der oberen Elektrode, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch gebildet wird, dass die untere Schicht einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläuferimpuls das Metall und einen zweiten Liganden umfasst.

[0022] Unter einem anderen Aspekt betrachtet, stellt die vorliegende Erfindung eine Metall-Isolator-Metall-Einheit bereit, umfassend eine untere Elektrode, die ein erstes Metall umfasst; eine obere Elektrode, die ein zweites Metall umfasst; und einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Elektrode und der oberen Elektrode, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch gebildet wird, dass die untere Elektrode einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläuferimpuls ein drittes Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläuferimpuls das dritte Metall und einen zweiten Liganden umfasst.

Figurenliste

[0023] Die Besonderheiten der hierin beschriebenen ausschließlichen Rechte sind in den Ansprüchen am Ende der Beschreibung besonders hervorgehoben und eindeutig beansprucht. Die vorgenannten und andere Merkmale und Vorteile der Ausführungsformen der Erfindung sind aus der folgenden detaillierten Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen ersichtlich. Die vorliegende Erfindung wird jetzt nur beispielhaft unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben, wie in den folgenden Figuren dargestellt:

Fig. 1 veranschaulicht eine Querschnittsansicht, die eine Struktur zeigt, die aus der Ausführung anfänglicher Herstellungsvorgänge gemäß Ausführungsformen der Erfindung resultiert;

Fig. 2 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß den Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 3 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 4 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 5 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 6 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 7 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 8 stellt eine Querschnittsansicht der Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 9A stellt eine Draufsicht auf eine Struktur nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 9B stellt eine Querschnittsansicht der Struktur aus **Fig. 9A** nach Herstellungsvorgängen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

Fig. 10 stellt ein Ablaufdiagramm dar, das ein Verfahren gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht;

Fig. 11 stellt ein Ablaufdiagramm dar, das ein Verfahren gemäß einer oder mehreren Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht; und

Fig. 12 stellt ein Ablaufdiagramm dar, das ein Verfahren gemäß einer oder mehreren Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht.

[0024] In den begleitenden Figuren und der folgenden detaillierten Beschreibung der beschriebenen Ausführungsformen sind die verschiedenen in den Figuren veranschaulichten Elemente mit zwei- oder dreistelligen Bezugszeichen versehen. Mit geringfügigen Ausnahmen entsprechen die ganz linke(n) Stelle(n) jedes Bezugszeichens der Figur, in der das betreffende Element zuerst veranschaulicht ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

[0025] Der Kürze halber können herkömmliche Verfahren zur Herstellung von Halbleitereinheiten und integrierten Schaltungen (IC) hier im Detail beschrieben werden, müssen es aber nicht. Darüber hinaus können die verschiedenen hier beschriebenen Aufgaben und Prozessschritte in ein umfassenderes Verfahren oder einen Prozess mit zusätzlichen, hier nicht im Detail beschriebenen Schritten oder Funktionen integriert werden. Insbesondere sind verschiedene Schritte bei der Herstellung von HalbleiterEinheiten und halbleiterbasierten ICs allgemein bekannt, so dass im Interesse der Kürze viele herkömmliche Schritte hier nur kurz erwähnt oder ganz weggelassen werden, ohne die bekannten Details des Prozesses bereitzustellen.

[0026] Um nun einen Überblick über die Technologien zu geben, die für die Aspekte der Erfindung von besonderer Bedeutung sind, stützen sich die derzeitigen Atomlagenabscheidungs(ALD)-Techniken zur Abscheidung von Suboxiden auf die Einführung eines Plasmas (entweder aus der Ferne oder direkt). Dies führt zu einer unvollständigen, nicht-konformen und nicht-gleichmäßigen Filmabscheidung. Darüber hinaus werden andere, nicht auf Plasma basierende ALD-Techniken für Mischreaktionen mit verschiedenen Metallen und Liganden ohne ein Oxidationsmittel durchgeführt, was bedeutet, dass diese Prozesse auf Nicht-Suboxide beschränkt sind. Folglich gibt es keine vorhandenen Wege, um konforme, einheitliche ALD-Suboxide auszubilden, die für 3D-Technologien wie Flash- und RRAMs ohne Einfangs-Gate geeignet wären, was die Zahl der verfügbaren Anwendungen für ALD-Suboxide stark einschränkt.

[0027] Ausführungsformen der Erfindung stellen ein neues, vollständig thermisches ALD-Verfahren zur Abscheidung von Dünnfilm-Suboxiden mit oder ohne dazwischen stattfindendes Oxidationsmittel bereit. Ein „vollständig thermischer“ ALD-Prozess bezieht sich auf einen Prozess, wobei während des ALD-Zyklus kein Plasma eingeführt wird. Durch den Verzicht auf die Verwendung von Plasmen ist eine vollständige, konforme und gleichmäßige Filmabscheidung möglich. Dieser Prozess erlaubt die Verwendung von thermischen Oxidationsmitteln (anstelle von plasmabasierten Oxidationsmitteln) und ist daher mit einer breiten Palette von aktuellen und zukünftigen 3D-Technologien kompatibel.

[0028] ALD-Techniken gemäß einem Aspekt der Erfindung nutzen gemischte Vorläuferreaktionen mit demselben Metall, aber unterschiedlichen Liganden, um Dünnfilm-Suboxide auszubilden. Betrachten wir die Abscheidung der ALD-Metallvorläufer P1 und P2, wobei P1 ein erstes Metall und einen ersten Liganden (z. B. M1La) umfasst und P2 das erste Metall und einen zweiten Liganden (z. B. M1Lb). In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgen die M1Lb-Impulse unmittelbar nach den M1La-Impulsen, mit oder ohne dazwischen stattfindende thermische Oxidationsmittelimpulse (oder andere Reaktanten). Wenn kein thermisches Oxidationsmittel (mit „O“ bezeichnet) verwendet wird, wird der ALD-Zyklus mit einem Standard-Metalloxid-ALD-Zyklus zu einem ALD-Superzyklus kombiniert.

[0029] Mit anderen Worten, die vorliegende vollständig thermische ALD-Technik beinhaltet M1La-M1Lb-O ALD-Zyklen und (M1La-M1Lb-O).x + (M1La-M1Lb).y ALD-SuperZyklen, wobei x und y beliebig oft wiederholt werden können (d. h. x und y können jeweils 0, 1, 2, 3, 4, 5...10...N sein, und x und y können den gleichen oder einen anderen Wert haben). In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind die Zyklen (M1La-M1Lb-O).x und (M1La-M1Lb).y substöchiometrische ALD-Zyklen.

[0030] In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind die ALD-Superzyklen ferner so geändert, dass sie nach den substöchiometrischen ALD-Zyklen x und y einen Satz stöchiometrischer ALD-Zyklen z beinhalten. Zum Beispiel (M1La-M1Lb-O).x + (M1La-M1Lb).y + (M1La oder M1Lb).z ALD-Superzyklen, wobei z auch beliebig oft wiederholt werden kann (d.h., x, y und z können jeweils 0, 1, 2, 3, 4, 5...10...N sein, und x, y und z können die gleichen oder unterschiedliche Werte haben). In einigen Ausführungsformen der Erfindung können die ALD-Zyklen des Superzyklus beliebig umgeordnet werden (d. h. der erste Impuls, der zweite Impuls und der Oxida-

tionsmittelimpuls können in jeder gewünschten Reihenfolge erfolgen).

[0031] ALD-Techniken gemäß den Aspekten der Erfindung können die vollständige Bedeckung einer selbstgesättigten M1La-Schicht bereitstellen, gefolgt von der vollständigen Bedeckung einer M1Lb-Schicht nach den La-Lb-Reaktionen und der Entgasung der Nebenprodukte. In einigen Ausführungsformen der Erfindung bilden die selbstgesättigte M1La-Schicht und die M1Lb-Schicht eine Doppelschicht. Die Stöchiometrie eines gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen ausgebildeten Films kann durch Ändern der dazwischen stattfindenden Oxidationsmittel (z. B. O2, H2O, O3, NO, N2O usw.) und/oder durch Abstimmen der ALD-Zyklen x, y und z im ALD-Superzyklus (x,y oder x,y,z) eingestellt werden.

[0032] Die Vorteile dieser Technik gegenüber früheren ALD-Prozessen umfassen die Möglichkeit, konforme und einheitliche substöchiometrische Metalloxid-Materialien auszubilden, ohne dass Einfangselektroden, eine Abstimmung der Zusammensetzung und eine Abstufung durch Ändern der x,y,z-Zyklen der Superzyklus-Reihenfolge erforderlich sind. ALD--Techniken gemäß den Aspekten der Erfindung sind Front-End-of-Line(FEOL)-kompatibel, da keine Plasmaprozesse erforderlich sind.

[0033] Die vorliegende ALD-Technik hat ein breites Spektrum praktischer Anwendungen, z. B. in Metall--Isolator-Metall(MIM)-Stapeln, 3D-Speicheroxiden, 3D-Flash-Einheiten, resistiven Direktzugriffsspeichern (RRAM) oder in dielektrischen High-k-Schichten, wie sie in FETs und MIMCAPs verwendet werden. Dieser Prozess kann zum Beispiel zur Herstellung eines MIM-Stapels verwendet werden, bei dem ein Metallsuboxid (z. B. HfO_{2-x} oder Ta_2O_{3-x}) zwischen einer oberen und einer unteren Elektrode (z. B. TiN) angeordnet ist. Das Metallsuboxid kann erhebliche Spuren von N, Cl, C, H (Nebenprodukte von ALD-Reaktionen) und M1-M1-Metallbindungen enthalten. Außerdem kann das Metall-Suboxid konform sein (selbstbegrenzte Reaktionen und ohne Verwendung von Plasma ausgebildet). RRAM-Einheiten, die unter Verwendung dieses Prozesses ausgebildet werden, können niedrigere Ausbildungs-, Setz- und/oder Rücksetzspannungen aufweisen.

[0034] Um nun zu einer detaillierteren Beschreibung von Aspekten der vorliegenden Erfindung zu kommen, stellen die **Fig. 1-8** Querschnittsansichten eines Teils eines Halbleiter-Wafers/einer Halbleiter--Struktur 100 nach Herstellungsvorgängen zum Ausbilden eines substöchiometrischen Metalloxid-Stapels (dargestellt in **Fig. 8**) aus einem ALD-Prozess unter Verwendung von (M1La-M1Lb-O).x + (M1La-M1Lb).y + (M1La oder M1Lb).z ALD-Superzyklen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar. **Fig. 1** stellt insbesondere eine Querschnittsansicht dar, die drei Beispiele eines anfänglichen Wafers/Struktur/Substrats 102 veranschaulicht, das aus dem Ausführen anfänglicher Herstellungsvorgänge gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung resultiert.

[0035] Wie in **Fig. 1** gezeigt, wird eine Oberfläche des Substrats 102 gegenüber einem ersten Vorläufer M1La ausgesetzt, um eine erste ALD-Schicht 104 während eines ersten Impulses eines ALD-Zyklus auszubilden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die erste ALD-Schicht 104 das chemisorbierte Metall 106 des ersten Vorläufers M1La und seine restlichen Liganden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung führt der erste Impuls zur Abscheidung einer einzigen Schicht des chemisorbierten Metalls 106. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der erste Impuls abgestimmt (z. B. durch Ändern der Impulsdauer auf Grundlage des ausgewählten Vorläufers), um sicherzustellen, dass die Oberfläche des Substrats 102 durch das chemisorbierte Metall 106 vollständig gesättigt (d. h. selbstgesättigt) ist (mittleres Bild). In einigen Ausführungsformen der Erfindung führt die Bildung der ersten ALD-Schicht 104 dazu, dass das Substrat 102 eine beschichtete Oberfläche aufweist, die durch die ersten Vorläufer-Liganden La terminiert ist.

[0036] Das Substrat 102 kann aus jedem geeigneten Substratmaterial hergestellt werden, wie zum Beispiel Silizium, Siliziumgermanium, Siliziumkarbid (SiC), amorphes dotiertes Silizium (z. B. aSi:H), Verbindungshalbleiter der Gruppe III-V, Verbindungshalbleiter der Gruppe II-VI oder Halbleiter-auf-Isolator (SOI). Verbindungshalbleiter der Gruppe III-V beinhalten Materialien mit mindestens einem Element der Gruppe III und mindestens einem Element der Gruppe V, wie z. B. eines oder mehrere der folgenden Elemente: Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs), Aluminiumgalliumnitrid (AlGaN), Aluminiumarsenid (AlAs), Aluminiumindiumarsenid (AlIAs), Aluminiumnitrid (AlN), Galliumantimonid (GaSb), Galliumaluminiumantimonid (GaAlSb), Galliumarsenid (GaAs), Galliumarsenidantimonid (GaAsSb), Galliumnitrid (GaN), Indiumantimonid (InSb), Indiumarsenid (InAs), Indiumgalliumarsenid (InGaAs), Indium-Gallium-Arsenid-Phosphid (InGaAsP), Indium-Gallium-Nitrid (InGaN), Indium-Nitrid (InN), Indium-Phosphid (InP) sowie Legierungskombinationen, die mindestens eines der vorgenannten Materialien umfassen. Die Legierungskombinationen können binäre (zwei Elemente, z. B. Gallium(III)-arsenid (GaAs)), ternäre (drei Elemente, z. B. InGaAs) und quaternäre (vier Elemente, z. B. Aluminium-Gallium-Indium-Phosphid (AlInGaP)) Legierungen beinhalten. Verbindungshalbleiter der Gruppen II-IV beinhalten Materialien mit mindestens einem Element der Gruppe II und mindestens einem Element der Gruppe IV, ähnlich wie Verbindungshalbleiter der

Gruppen III-V. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet das Substrat 102 eine vergrabene Oxidschicht (nicht dargestellt). Die vergrabene Oxidschicht kann aus jedem geeigneten dielektrischen Material bestehen, wie zum Beispiel einem Siliziumoxid. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird die vergrabene Oxidschicht bis zu einer Dicke von etwa 145 nm ausgebildet, obwohl auch andere Dicken im Rahmen der Erfindung in Betracht gezogen werden können.

[0037] Der erste Vorläufer M1La kann ein Metall (M1) und einen Liganden (La) beinhalten. Das Metall kann jedes geeignete Material beinhalten, wie zum Beispiel Hf, Ta, Zr, Al, La, Si, etc. Der Ligand kann jedes geeignete Material beinhalten, wie z. B. Halogenide, ein Chlorid (Cl_4 oder Cl_3) oder einen metallorganischen Stoff (Trimethyl-Metallorganik, Tetramethylethyl-Metallorganik usw., wie $Al_2(CH_3)_6$).

[0038] Der Einfachheit halber nicht veranschaulicht, folgt in einigen Ausführungsformen der Erfindung auf den ersten Impuls (und eigentlich auf jeden der Impulse, einschließlich aller Vorläufer- und Oxidationsmittelimpulse) ein nicht reaktiver Spülimpuls. Der Spülimpuls hat keinen Einfluss auf die Endchemie, und eine detaillierte Erörterung der Spülimpulse wird der Einfachheit halber weggelassen. Die Spülimpulse können z. B. N_2, Ar, He, Vakuum usw. beinhalten und können zum Abführen von Abgasen und nicht umgesetzten Vorläufergasen verwendet werden.

[0039] Wie ferner in **Fig. 1** gezeigt, wird die Oberfläche der ersten ALD-Schicht 104 gegenüber einem zweiten Vorläufer M1Lb ausgesetzt, um eine zweite ALD-Schicht 108 während eines zweiten Impulses eines ALD-Zyklus auszubilden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der zweite Vorläufer M1Lb das gleiche Metall (M1) wie der erste Vorläufer M1La. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der zweite Vorläufer M1Lb das gleiche Metall (M1), aber einen anderen Liganden (Lb) als der erste Vorläufer M1La.

[0040] In einigen Ausführungsformen der Erfindung entsprechen die unterschiedlichen Liganden La und Lb verschiedenen Halogeniden und metallorganischen Liganden, die Amine und Carbo-Hydrate umfassen. In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden der erste Ligand La und der zweite Ligand Lb aus derselben Klasse von Liganden ausgewählt (z. B. sind beide Halogenide, metallorganische Stoffe usw.). In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der erste Ligand La aus einer ersten Klasse von Liganden (z. B. einem Halogenid) und der zweite Ligand Lb aus einer zweiten Klasse von Liganden (z. B. einem metallorganischen Stoff) ausgewählt. Das Metall M1 kann beispielsweise Hafnium (Hf) sein, und die verschiedenen Vorläufer können je nach Anwendung eine Kombination aus HfCl4, TEMAHf und TDMAHf usw. beinhalten. In einem anderen Beispiel entspricht das Metall M1 dem Tantal (Ta), und die verschiedenen Vorläufer beinhalten eine Kombination aus TaCl5, Poly (2,5-dimethoxyanilin)tantal (PDMAT) oder n-Terbutylim mido-tris(dietthylamino)tantal (TBTDET).

[0041] In einigen Ausführungsformen der Erfindung reagiert der erste Ligand La des ersten Vorläufers M1La mit dem zweiten Liganden Lb des zweiten Vorläufers M1Lb während des zweiten Impulses. In einigen Ausführungsformen der Erfindung bilden die umgesetzten Liganden La und Lb ein Abgas, das aus der Halbleiterstruktur 100 entfernt wird. In einigen Ausführungsformen der Erfindung verbleiben in der ersten ALD-Schicht 104 nach der Entgasung das Metall M1 und einige Rückstände (nicht umgesetzte Liganden und Reaktionsnebenprodukte wie N, Cl, C, H).

[0042] In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die zweite ALD-Schicht 108 das chemisorbierte Metall 110 des zweiten Vorläufers M1Lb und seine restlichen Liganden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung führt der zweite Impuls zur Abscheidung einer einzigen Schicht des chemisorbierten Metalls 110. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird das chemisorbierte Metall 110 des zweiten Vorläufers während des zweiten Impulses auf der beschichteten Oberfläche des Substrats 102 abgeschieden, das durch die ersten Vorläuferliganden La terminiert ist.

[0043] In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der zweite Impuls abgestimmt (z. B. durch Ändern der Impulsdauer auf Grundlage des ausgewählten Vorläufers), um sicherzustellen, dass die Oberfläche der ersten ALD-Schicht 104 durch das chemisorbierte Metall 110 vollständig gesättigt (d. h. selbstgesättigt) ist (unterstes Bild). In einigen Ausführungsformen der Erfindung bilden die erste ALD--Schicht 104 und die zweite ALD-Schicht 108 eine einzige ALD-Doppelschicht 104/108. Durch den schichtweisen Aufbau des Stapels auf diese Weise kann der gesamte ALD-Prozess leicht fein abgestimmt werden, um eine Vielzahl von Anforderungen an den Prozess (Zusammensetzung, Dicke usw.) zu erfüllen.

[0044] **Fig. 2** stellt eine Querschnittsansicht dar, die drei Instanzen der Halbleiterstruktur 100 nach einem Prozess gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Während **Fig. 1** den primären Mechanismus für den Einbau von Metall während des zweiten M1Lb-Zyklus veranschaulicht (d. h., wobei das Metall 110 auf die beschichtete Oberfläche des Substrats 102 chemisorbt, die durch die ersten Vorläufer-Liganden La terminiert ist), ist ein zweiter Mechanismus möglich. In

einigen Ausführungsformen der Erfindung können der erste Vorläufer M1La und seine übrigen Liganden einige, aber nicht alle Adsorptions-/Reaktionsstellen blockieren (mittleres Bild). In einigen Ausführungsformen der Erfindung bleiben eine oder mehrere Adsorptionsstellen 202 auf der Oberfläche des Substrats 102 offen.

[0045] Wie in **Fig. 2** veranschaulicht, wird die Oberfläche des Substrats 102 gegenüber dem zweiten Vorläufer M1Lb ausgesetzt, um eine (einige oder alle) der einen oder mehreren Adsorptionsstellen 202 in der ersten ALD-Schicht 104 während eines zweiten Impulses eines ALD-Zyklus aufzufüllen (unterstes Bild). In einigen Ausführungsformen der Erfindung folgt der zweite Impuls unmittelbar auf den ersten Impuls.

[0046] Indem der zweite Impuls direkt nach dem ersten Impuls ausgeführt wird (d. h. indem das Substrat 102 direkt gegenüber dem zweiten Vorläufer M1Lb ohne einen Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird), beschränkt sich die MILb-Aufnahme auf die verfügbaren Reaktionsstellen (z. B. die eine oder mehrere offene Adsorptionsstellen 202). Auf diese Weise kann die erste ALD-Schicht 104 substöchiometrisch ausgebildet werden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung reagiert das chemisorbierte Metall 110 des zweiten Vorläufers M1Lb mit dem chemisorbierten Metall 106 des ersten Vorläufers M1La. Mit anderen Worten, die erste ALD-Schicht 104 kann ein Suboxid mit M1-M1-Metallbindungen sein. In einigen Ausführungsformen kann die erste ALD--Schicht 104 auch (zusätzlich zu den M1-M1-Metallbindungen) eine oder mehrere M1-C- und M1-N-Bindungen aus Vorläufer-Reaktionsnebenprodukten beinhalten.

[0047] In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt die Chemisorbierung des Metalls 110 über eine Kombination aus primären (Chemisorbierung an der beschichteten Oberfläche, terminiert durch die ersten Vorläufer-Liganden) und sekundären Mechanismen (Chemisorbierung an offenen Stellen nach dem ersten Impuls).

[0048] **Fig. 3** stellt einen Querschnitt dar, der zwei Beispiele der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in **Fig. 3** veranschaulicht, wird die Oberfläche der ersten ALD-Schicht 104 und der zweiten ALD--Schicht 108 (oder der Doppelschicht 104/108, je nachdem, wie das zweite Metall chemisorbiert wird, wie zuvor beschrieben) während eines Oxidationspulses des ALD-Zyklus gegenüber einem thermischen Oxidationsmittel (O) ausgesetzt. In einigen Ausführungsformen der Erfindung kann das thermische Oxidationsmittel O z. B. H_2O, N_2O, NO, O_3, O_2 usw. beinhalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung führt der Oxidationsmittelimpuls dazu, dass sich eine einzelne Oxidationsmittelschicht 302 auf einer Oberfläche der ersten ALD-Schicht 104 ausbildet (Bild unten).

[0049] **Fig. 4** stellt eine Querschnittsansicht dar, die zwei Instanzen der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in **Fig. 4** veranschaulicht, wird die Halbleiterstruktur 100 „X“ wiederholten Zyklen des in den **Fig. 1-3** dargestellten ALD-Pulses (M1La-M1Lb-O) ausgesetzt, um substöchiometrische Schichten 402 zu bilden (unteres Bild).

[0050] In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden die substöchiometrischen Schichten 402 aufgebaut, indem die Oberfläche des Substrats 102 nacheinander ausgesetzt wird: (1) einem Impuls des ersten Vorläufers M1La, um eine ALD-Schicht auszubilden (wie in Bezug auf **Fig. 1** beschrieben); (2) einem Impuls des zweiten Vorläufers M1Lb, um eine (einige oder alle) von einer oder mehreren Adsorptionsstellen in der ALD-Schicht aufzufüllen (wie in Bezug auf **Fig. 2** beschrieben); (3) einem thermischen Oxidationsmittelimpuls (wie in Bezug auf **Fig. 3** beschrieben); und (4) Wiederholung nach Bedarf. Die substöchiometrischen Schichten 402 können in jeder beliebigen Dicke ausgebildet werden, indem die Anzahl „X“ der wiederholten M1La-M1Lb-O-Zyklen wie gewünscht erhöht wird.

[0051] **Fig. 5** stellt eine Querschnittsansicht dar, die zwei Instanzen der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. In einigen Ausführungsformen der Erfindung folgt auf die ALD-Impulse (M1La-M1Lb-O).x ein zweiter ALD-Impuls ohne thermische Oxidationsmittelimpulse (d. h. M1La-M1Lb-Zyklen). Wie in **Fig. 5** veranschaulicht, wird die Halbleiterstruktur 100 während des zweiten ALD-Impulses nacheinander dem ersten Vorläufer und dem zweiten Vorläufer ausgesetzt, um eine substöchiometrische Schicht 502 (unteres Bild) auszubilden.

[0052] **Fig. 6** stellt eine Querschnittsansicht dar, die zwei Instanzen der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in **Fig. 6** veranschaulicht, wird die Halbleiterstruktur 100 optional den in **Fig. 5** dargestellten wiederholten „Y“-Zyklen des ALD-Impulses (M1La-M1Lb) ausgesetzt, um zusätzliche substöchiometrische Schichten über der substöchiometrischen Schicht 502 aufzubauen, die die substöchiometrischen Schichten 602 (unteres Bild) definieren. Wie ferner in **Fig. 6** gezeigt, bilden die erste ALD--Schicht 104, die einzelne Oxidationsmittelschicht 302 und die substöchiometrischen Schichten 402

einen ersten Satz von substöchiometrischen Schichten 604 unter den substöchiometrischen Schichten 602.

[0053] In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden die substöchiometrischen Schichten 602 aufgebaut, indem die Oberfläche des Substrats 102 nacheinander ausgesetzt wird: (1) einem Impuls des ersten Vorläufers M1La, um eine ALD-Schicht auszubilden (wie in **Fig. 1** beschrieben); (2) einem Impuls des zweiten Vorläufers M1Lb, um eine (einige oder alle) von einer oder mehreren Adsorptionsstellen in der ALD-Schicht aufzufüllen (wie in **Fig. 2** beschrieben); und (3) Wiederholung nach Bedarf (ohne einen thermischen Oxidationsmittelzyklus). Die substöchiometrischen Schichten 602 können in jeder beliebigen Dicke ausgebildet werden, indem die Anzahl „Y" der wiederholten M1La-M1Lb-Zyklen wie gewünscht erhöht wird. Wie aus **Fig. 6** gewürdigt werden kann, unterscheiden sich die ALD-Impulse (M1La-M1Lb).y von den ALD-Impulsen (M1La-M1Lb-O).x aufgrund des Fehlens der dazwischen stattfindenden thermischen Oxidationsmittelzyklen.

[0054] **Fig. 7** stellt eine Querschnittsansicht dar, die zwei Beispiele der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in **Fig. 7** veranschaulicht, wird die Halbleiterstruktur 100 einem dritten ALD-Impuls (M1La-O oder M1Lb-O) ausgesetzt, um eine oder mehrere stöchiometrische Schichten 702 auf den substöchiometrischen Schichten 602 auszubilden (Bild unten). In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der dritte ALD-Impuls M1La-Impulse, gefolgt von O-Impulsen. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der dritte ALD-Impuls M1Lb-Pulse, gefolgt von O-Impulsen.

[0055] **Fig. 8** stellt eine Querschnittsansicht dar, die zwei Instanzen der Halbleiterstruktur 100 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in **Fig. 8** veranschaulicht, wird die Halbleiterstruktur 100 optional „Z" wiederholten Zyklen des in **Fig. 7** dargestellten dritten ALD-Impulses (M1La-O oder M1Lb-O) ausgesetzt, um zusätzliche stöchiometrische Schichten über der stöchiometrischen Schicht 702 aufzubauen, wodurch die stöchiometrischen Schichten 802 (unteres Bild) definiert werden.

[0056] In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden die stöchiometrischen Schichten 802 aufgebaut, indem die Oberfläche des Substrats 102 nacheinander ausgesetzt wird: (1) einem Impuls des ersten Vorläufers M1La oder des zweiten Vorläufers M1Lb zum Ausbilden einer ALD-Schicht; (2) einem thermischen Oxidationsmittelimpuls (wie in **Fig. 3** beschrieben); und (4) Wiederholung nach Bedarf. Die stöchiometrischen Schichten 802 können in jeder beliebigen Dicke ausgebildet werden, indem die Anzahl „Z" der wiederholten M1La/M1Lb-O-Zyklen wie gewünscht erhöht wird. Wie aus **Fig. 8** gewürdigt werden kann, unterscheiden sich die dritten ALD-Impulse (M1La/M1Lb-O) von den ersten ALD-Impulsen (M1La-M1Lb-O), da nur einer der Vorläufer in jeder Schicht enthalten ist, und unterscheiden sich von den zweiten ALD-Impulsen (M1La-M1Lb) aufgrund des Vorhandenseins der dazwischen stattfindenden thermischen Oxidationsmittelzyklen.

[0057] **Fig. 9A** und **Fig. 9B** stellen eine Halbleiterstruktur 900 nach einem Verarbeitungsvorgang gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung in der Draufsicht bzw. im Querschnitt dar. Wie in **Fig. 9A** veranschaulicht, kann die Halbleiterstruktur 900 einen Teil einer MIM-Struktur (z. B. planarer X-Punkt oder gestapelter 3D-RRAM) bilden. Die Halbleiterstruktur 900 kann zum Beispiel eine Metallleitung 902, ein substöchiometrisches ALD--Metalloxid 904 und eine Elektrode 906 beinhalten. Die Metallleitung 902 und die Elektrode 906 können unter Verwendung bekannter Prozesse ausgebildet werden. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird das substöchiometrische ALD-Metalloxid 904 gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung ausgebildet. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird das substöchiometrische ALD-Metalloxid 904 nacheinander unter Verwendung von „X"- (M1La-M1Lb-O)-Zyklen, „Y"- (M1La-M1Lb)-Zyklen und „Z"- (M1La/M1Lb-O)-Zyklen eines Superzyklus X-Y-Z ausgebildet, wie hier vorangehend beschrieben.

[0058] Die Halbleiterstruktur 900 veranschaulicht eine mögliche Anwendung der substöchiometrischen ALD-Metallsuboxide, die unter Verwendung der vorangehend beschriebenen Techniken ausgebildet wurden. Es versteht sich jedoch von selbst, dass die vorangehend beschriebenen Techniken auch in anderen Prozessen eingesetzt werden können. Vorteilhafterweise kann diese ALD-Technik alle FEOL- oder BEOL-Prozesse ersetzen oder ergänzen, bei denen Oxidfilme oder Suboxidfilme benötigt werden (z. B. der High-k-Dielektrikumsfilm in FETs, der Isolator eines MIMCAP usw.). In einem anderen Beispiel wird das Siliziumnitrid in einem 3D-Ladungsfallen-Flash-Speicher durch einen ALDsubstöchiometrischen Metalloxid-Film (z. B. MO-N,C,H,CI) ersetzt, der gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung ausgebildet wird.

[0059] **Fig. 10** stellt ein Ablaufdiagramm 1000 dar, das ein Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids gemäß einer oder mehreren Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in Block 1002 gezeigt, wird ein erster Vorläufer ausgewählt. Der erste Vorläufer kann ein

Metall und einen ersten Liganden beinhalten. In Block 1004 wird ein zweiter Vorläufer ausgewählt. Der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet das Metall eines oder mehrere der Metalle Hf, Ta, Zr, Al, La und Si. In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden der erste Ligand und der zweite Ligand aus derselben Klasse ausgewählt (z. B. beide Chloride). In einigen Ausführungsformen der Erfindung werden der erste Ligand und der zweite Ligand aus einer anderen Klasse ausgewählt (z. B. ein Chlorid und ein Halogenid). In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet der erste Ligand ein Halogenid und der zweite Ligand einen metallorganischen Stoff. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der erste Ligand einen metallorganischen Stoff und der zweite Ligand ein Halogenid.

[0060] In Block 1006 wird ein Substrat gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines ALD-Zyklus ausgesetzt. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird während des ersten Impulses das Metall des ersten Vorläufers auf einer Oberfläche des Substrats chemisorbiert. In einigen Ausführungsformen der Erfindung bleiben eine oder mehrere Adsorptionsstellen nach dem ersten Impuls offen.

[0061] In Block 1008 wird das Substrat gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus ausgesetzt. In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt der zweite Impuls unmittelbar nach dem ersten Impuls. In einigen Ausführungsformen der Erfindung erfolgt der zweite Impuls nach dem ersten Impuls, so dass jeder dazwischen stattfindende Impuls ein nicht-reaktiver Spülimpuls ist (z. B. ohne einen dazwischen stattfindenden Oxidationsmittelimpuls).

[0062] In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird während des zweiten Impulses das Metall des zweiten Vorläufers auf einer beschichteten Oberfläche chemisorbiert, die durch die Liganden des ersten Vorläufers terminiert ist. In einigen Ausführungsformen der Erfindung reagieren der erste Ligand und der zweite Ligand während des zweiten Impulses und bilden ein oder mehrere Nebenprodukte aus. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird zumindest ein Teil des einen oder der mehreren Nebenprodukte durch Entgasung entfernt.

[0063] Im Block 1010 wird das Substrat während eines dritten Pulses des ALD-Zyklus gegenüber einem Oxidationsmittel (z.B. thermisches Oxidationsmittel, O2, N2O, usw., wie hier vorangehend beschrieben) ausgesetzt.

[0064] Fig. 11 stellt ein Ablaufdiagramm 1100 dar, das ein Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids gemäß einer oder mehrerer Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in Block 1102 gezeigt, wird ein Substrat einem ersten ALD-Zyklus ausgesetzt, der einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls (d.h. den zuvor hierin beschriebenen M1La-M1Lb-O-Zyklus) aufweist. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten und der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst das Metall Tantal, der erste Ligand umfasst ein Chlorid und der zweite Ligand umfasst einen metallorganischen Stoff. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der erste Vorläufer $HfCl_4$ und der zweite Vorläufer Hafnium und Tetrakis-Ethylmethylamino (TEMA). In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst der erste Vorläufer $TaCl_5$ und der zweite Vorläufer Tantal und Poly (2,5-dimethoxyanilin) (PDMA). In Block 1104 wird der erste ALD-Zyklus ein oder mehrere Male wiederholt.

[0065] In Block 1106 wird das Substrat einem zweiten ALD-Zyklus ausgesetzt, der den ersten Vorläuferimpuls und den zweiten Vorläuferimpuls ohne einen thermischen Oxidationsmittelimpuls enthält (d. h. der hier zuvor beschriebene M1La-M1Lb-Zyklus). In Block 1108 wird der zweite ALD-Zyklus ein oder mehrere Male wiederholt.

[0066] In Block 1110 wird das Substrat einem dritten ALD-Zyklus ausgesetzt, der den ersten Vorläuferimpuls oder den zweiten Vorläuferimpuls (nicht beide) enthält, gefolgt von einem thermischen Oxidationsmittelimpuls (d. h. einem der zuvor beschriebenen M1La-O- oder M1Lb-O-Zyklen).

[0067] Im Block 1112 wird der dritte ALD-Zyklus ein oder mehrere Male wiederholt. In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind die wiederholten Impulse die gleichen (z. B. alle M1La-O- oder M1Lb-O-Zyklen). In einigen Ausführungsformen der Erfindung variieren die wiederholten Impulse (z. B. einige M1La-O-Zyklen und einige M1Lb-O-Zyklen). Wenn sie variieren, können die M1La-O-Zyklen und M1Lb-O-Zyklen in beliebiger Reihenfolge (z. B. abwechselnd oder anders) angeordnet werden.

[0068] In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst ein Superzyklus den ersten ALD-Zyklus, den zweiten ALD-Zyklus und den dritten ALD-Zyklus. In einigen Ausführungsformen der Erfindung wird der Superzyklus bei der Abscheidung des substöchiometrischen Metalloxids ein oder mehrere Male wiederholt.

[0069] In einigen Ausführungsformen der Erfindung sind der erste ALD-Zyklus und der zweite ALD-Zyk-

lus substöchiometrische Zyklen und der dritte ALD--Zyklus ist stöchiometrisch.

[0070] **Fig. 12** stellt ein Ablaufdiagramm 1200 dar, das ein Verfahren zum Ausbilden einer Elektronischen Einheit mit einem substöchiometrischen Metalloxid-Film gemäß einer oder mehreren Ausführungsformen der Erfindung veranschaulicht. Wie in Block 1202 gezeigt, wird eine untere Schicht ausgebildet. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die untere Schicht ein Metall. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die untere Schicht ein Halbleitermaterial. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst das Halbleitermaterial eines oder mehrere der Materialien Si, Ge, SiGe, aSi:H und InGaAs. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die untere Schicht eine untere Elektrode. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die untere Elektrode ein Metall. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die untere Elektrode ein Metallnitrid und der Metall-Suboxid-Film umfasst HfO_{2-x} oder Ta_2O_{3-x}.

[0071] In Block 1204 wird ein Metall-Suboxid-Film über der unteren Schicht ausgebildet. Der Metall-Suboxid-Film kann ausgebildet werden, indem die untere Schicht einem ALD-Zyklus mit einem ersten Vorläuferimpuls, einem zweiten Vorläuferimpuls und einem thermischen Oxidationsmittelimpuls ausgesetzt wird. Der erste Vorläufer kann ein Metall und einen ersten Liganden beinhalten, und der zweite Vorläufer kann das gleiche Metall und einen zweiten Liganden beinhalten.

[0072] In Block 1206 wird eine obere Elektrode über dem Metall-Suboxid-Film ausgebildet. In einigen Ausführungsformen der Erfindung beinhaltet die untere Schicht ein Metall und der Metall-Suboxid--Film ist ein aktiver Bereich eines RRAM. In einigen Ausführungsformen der Erfindung umfasst die untere Schicht einen Halbleiter und ein Dielektrikum, und der Metall-Suboxid-Film ist eine Ladungseinfangschicht eines Floating-Gate-Flash-Speichers.

[0073] In einigen Ausführungsformen der Erfindung ist der Metall-Suboxid-Film ein aktiver Bereich eines RRAM. In einigen Ausführungsformen der Erfindung ist der Metall-Suboxid-Film eine dielektrische Schicht eines Floating-Gate-Flash-Speichers.

[0074] Die hier beschriebenen Verfahren können bei der Herstellung von IC-Chips verwendet werden. Die daraus resultierenden integrierten Schaltungen können vom Hersteller in Form von rohen Substraten (d. h. als einzelner Wafer mit mehreren unverpackten Chips), als nackter Chip oder in verpackter Form vertrieben werden. Im letzteren Fall wird der Chip in einem Einzelchip-Gehäuse (z. B. einem Kunststoffträger mit Anschlüssen, die an einer Hauptplatine oder einem anderen übergeordneten Träger befestigt sind) oder in einem Multichip-Gehäuse (z. B. einem Keramikträger, der entweder Oberflächenverbindungen oder vergrabene Verbindungen aufweist) montiert. In jedem Fall wird der Chip dann mit anderen Chips, diskreten Schaltungselementen und/oder anderen signalverarbeitenden Einheiten als Teil entweder (a) eines Zwischenprodukts, z. B. einer Hauptplatine, oder (b) eines Endprodukts integriert. Das Endprodukt kann jedes Produkt sein, das integrierte Schaltungschips beinhaltet, von Spielzeug und anderen einfachen Anwendungen bis hin zu fortgeschrittenen Computer-Produkten mit einer Anzeige, einer Tastatur oder einer anderen Eingabevorrichtung und einem zentralen Prozessor.

[0075] Verschiedene Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden hierin unter Bezugnahme auf die betreffenden Zeichnungen beschrieben. Es können alternative Ausführungsformen der Erfindung entwickelt werden, ohne vom Schutzumfang dieser Erfindung abzuweichen. Es wird darauf hingewiesen, dass verschiedene Verbindungen und Positionsbeziehungen (z.B. oberhalb, unterhalb, benachbart usw.) zwischen Elementen in der folgenden Beschreibung und in den Zeichnungen dargelegt werden. Diese Verbindungen und/oder Positionsbeziehungen können direkt oder indirekt sein, sofern nicht anderes angegeben ist, und die vorliegende Erfindung soll in dieser Beziehung keine Einschränkung darstellen. Demgemäß kann sich eine Verbindung von Einheiten entweder auf eine direkte oder eine indirekte Verbindung beziehen, und eine Positionsbeziehung zwischen Einheiten kann entweder eine direkte oder eine indirekte Positionsbeziehung sein. Bei einer indirekten Positionsbeziehung beinhalten beispielsweise Bezugnahmen in der vorliegenden Erfindung auf Bilden einer Schicht „A“ oberhalb einer Schicht „B“ Situationen, in denen sich eine oder mehrere Zwischenschichten (z.B. Schicht „C“) zwischen der Schicht „A“ und der Schicht „B“ befindet, solange die betreffenden Eigenschaften und Funktionalitäten der Schicht „A“ und der Schicht „B“ durch die Zwischenschicht(en) nicht wesentlich verändert werden.

[0076] Die folgenden Definitionen und Abkürzungen dienen zum Auslegen der Ansprüche und der Beschreibung. Die hierin verwendeten Begriffe „weist auf“, „aufweisend“, „enthält“, „enthaltend“, „hat“, „habend“, „enthält“ oder „enthaltend“ oder beliebige andere Varianten derselben sollen eine nichtexklusive Einbeziehung bedeuten. Zum Beispiel ist eine Zusammensetzung, ein Gemisch, ein Prozess, ein Verfahren, ein Artikel oder eine Vorrichtung, die eine Liste von Elementen aufweist, nicht notwendigerweise allein auf diese Elemente beschränkt, sondern kann auch andere Elemente enthalten, die nicht ausdrücklich aufgeführt oder einer solchen Zusammensetzung, einem solchen

Gemisch, Prozess, Verfahren, Artikel oder einer solchen Vorrichtung eigen sind.

[0077] Außerdem wird der Begriff „beispielhaft“ hierin in der Bedeutung „als Beispiel, Einzelfall oder Erläuterung“ verwendet. Jede hierin als „beispielhaft“ beschriebene Ausführungsform oder Bauform ist nicht unbedingt als gegenüber anderen Ausführungsformen oder Bauformen bevorzugt oder vorteilhaft zu verstehen. Die Begriffe „mindestens ein“ und „ein oder mehrere“ können in dem Sinne verstanden werden, dass sie eine beliebige ganze Anzahl größer als eins, d.h. eins, zwei, drei, vier usw. enthalten. Der Begriff „eine Mehrzahl“ kann so verstanden werden, dass er eine beliebige ganze Anzahl größer als oder gleich zwei, drei, vier, fünf usw. enthält. Der Begriff „Verbindung“ kann sowohl eine indirekte „Verbindung“ als auch eine direkte „Verbindung“ umfassen.

[0078] Verweise in der Beschreibung auf „eine Ausführungsform“, „eine beispielhafte Ausführungsform“ usw. bedeuten, dass die beschriebene Ausführungsform ein bestimmtes Merkmal, eine bestimmte Struktur oder Eigenschaft enthalten kann, jede Ausführungsform das bestimmte Merkmal, die bestimmte Struktur oder Eigenschaft jedoch enthalten kann oder auch nicht. Darüber hinaus beziehen sich solche Formulierungen nicht unbedingt auf dieselbe Ausführungsform. Wenn ein bestimmtes Merkmal, eine bestimmte Struktur oder Eigenschaft in Verbindung mit einer Ausführungsform beschrieben wird, wird ferner darauf hingewiesen, dass es für den Fachmann offensichtlich ist, ein solches Merkmal, eine solche Struktur oder Eigenschaft in Verbindung mit weiteren Ausführungsformen zu beeinflussen, unabhängig davon, ob dies ausdrücklich beschrieben ist oder nicht.

[0079] Im Sinne der nachstehenden Beschreibung beziehen sich die Begriffe „oben“, „unten“, „rechts“, „links“, „vertikal“, „horizontal“, „obere“, „untere“ und deren Ableitungen auf die beschriebenen Strukturen und Verfahren, wie sie in den Zeichnungsfiguren ausgerichtet sind. Die Begriffe „über“, „auf“, „sich befinden auf“ bedeuten, dass sich ein erstes Element wie beispielsweise eine erste Struktur auf einem zweiten Element wie beispielsweise einer zweiten Struktur befindet, wobei sich zwischen dem ersten Element und dem zweiten Element Zwischenelemente wie beispielsweise eine Grenzflächenstruktur befindet können. Der Begriff „direkter Kontakt“ bedeutet, dass ein erstes Element wie beispielsweise eine erste Struktur und ein zweites Element wie beispielsweise eine zweite Struktur ohne dazwischenliegende leitende, isolierende oder Halbleiterschichten an der Grenzfläche der beiden Elemente verbunden sind.

[0080] Hierin können zur Vereinfachung der Beschreibung Begriffe der räumlichen Beziehung wie „unterhalb“, „unter“, „untere“, „oberhalb“, „obere“ und dergleichen verwendet werden, um die Beziehung eines Elements oder Merkmals zu (einem) anderen Element(en) oder Merkmal(en) zu beschreiben, wie in den Figuren veranschaulicht. Es versteht sich, dass die Begriffe der räumlichen Beziehung zusätzlich zu der Orientierung, die in den Figuren abgebildet ist, andere Orientierungen der in Gebrauch oder in Betrieb befindlichen Einheit umfassen sollen. Wenn beispielsweise die Einheit in den FIG. umgedreht wird, wären dann Elemente, die als „unter“ oder „unterhalb“ anderen Elementen oder Merkmalen befindlich beschrieben werden, „oberhalb“ der anderen Elemente oder Merkmale orientiert. Somit kann der Begriff „unter“ sowohl eine Orientierung „über“ als auch eine Orientierung „unter“ umfassen. Die Einheit kann anders orientiert sein (um 90 Grad gedreht sein oder andere Orientierungen aufweisen) und die hierin verwendeten Deskriptoren der räumlichen Beziehung können gleichermaßen entsprechend interpretiert werden.

[0081] Die Begriffe „etwa“, „im Wesentlichen“, „annähernd“ und Abwandlungen davon sollen den Grad des Fehlers beinhalten, der mit der Messung der jeweiligen Menge auf Grundlage der zum Zeitpunkt der Antragstellung vorhandenen Ausrüstung verbunden ist. Beispielsweise kann „etwa“ einen Bereich von ± 8 % oder 5 % oder 2 % eines bestimmten Wertes beinhalten.

[0082] Mit dem Begriff „konform“ (z.B. mit einer konformen Schicht) ist gemeint, dass die Dicke der Schicht auf sämtlichen Oberflächen im Wesentlichen die gleiche ist oder dass die Dickenvariation geringer als 15 % der nominellen Dicke der Schicht ist.

[0083] Mit den Begriffen „epitaxiales Aufwachsen und/oder epitaxiale Abscheidung“ und „epitaxial gebildet und/oder epitaxial aufgewachsen“ ist das Aufwachsen eines Halbleitermaterials (eines kristallinen Materials) auf einer Abscheidungsoberfläche eines anderen Halbleitermaterials (eines anderen kristallinen Materials) gemeint, bei dem das Halbleitermaterial, das aufgewachsen wird, (die kristalline darüberliegende Schicht) im Wesentlichen die gleichen kristallinen Eigenschaften wie das Halbleitermaterial der Abscheidungsoberfläche (des Kristallkeimmaterials) aufweist. Bei einem epitaxialen Abscheidungsprozess können die durch die Quellengase bereitgestellten chemischen Reaktanten so gesteuert werden und können die Systemparameter so vorgegeben werden, dass die Abscheidungsatome die Abscheidungsoberfläche des Halbleitersubstrats mit einer ausreichenden Energie erreichen, so dass sie sich auf der Oberfläche derart umherbewegen, dass sich die Abscheidungsatome in Bezug auf die Kristallanordnung der Atome der Abscheidungsoberfläche selbst ausrichten. Ein epitaxial aufgewachsenes Halbleitermaterial kann im Wesentli-

chen die gleichen kristallinen Eigenschaften wie die Abscheidungsoberfläche aufweisen, auf der das epitaxial aufwachsende Material gebildet wird. Zum Beispiel kann ein epitaxial aufgewachsenes Halbleitermaterial, das auf einer kristallinen Oberfläche mit einer (100)-Orientierung abgeschieden wird, eine (100)-Orientierung annehmen. Bei einigen Ausführungsformen der Erfindung können epitaxiale Aufwachs- und/oder Abscheidungsprozesse selektiv in Bezug auf eine Bildung auf einer Halbleiteroberfläche sein, und es ist möglich, dass ein Material nicht auf freiliegenden Oberflächen abgeschieden wird, wie beispielsweise Siliciumdioxid- oder Siliciumnitrid-Oberflächen.

[0084] Wie bereits hierin erwähnt, können aus Gründen der Kürze herkömmliche Techniken im Zusammenhang mit der Herstellung von Halbleiterbauelementen und integrierten Schaltungen (ICs) hierin ausführlich beschrieben werden oder auch nicht. Im Hintergrund wird nun jedoch eine allgemeinere Beschreibung der Herstellungsverfahren von Halbleiterbauelementen bereitgestellt, die bei der Umsetzung einer oder mehrerer Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Spezifische Herstellungsschritte, die bei der Umsetzung einer oder mehrerer Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können zwar im Einzelnen bekannt sein, die beschriebene Kombination von Arbeitsschritten und/oder die sich daraus ergebenden Strukturen der vorliegenden Erfindung sind jedoch einzigartig. Für die einzigartige Kombination der beschriebenen Arbeitsschritte in Verbindung mit der Herstellung eines Halbleiterbauelements gemäß der vorliegenden Erfindung werden daher verschiedene individuell bekannte physikalische und chemische Prozesse verwendet, die auf einem Halbleitersubstrat (z.B. Silicium) durchgeführt werden, von denen einige in den unmittelbar folgenden Abschnitten beschrieben werden.

[0085] Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Prozesse zum Bilden eines Mikrochips, der in einem IC verpackt wird, in vier allgemeine Kategorien einteilen, d.h. Filmabscheidung, Entfernen/Ätzen, Halbleiterdotierung und Strukturierung/Lithographie. Bei der Abscheidung handelt es sich um einen Prozess, bei dem ein Material auf dem Wafer aufwächst, der Wafer mit dem Material beschichtet wird oder das Material anderweitig auf den Wafer übertragen wird. Zu den verfügbaren Technologien gehören unter anderem die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die elektrochemische Abscheidung (ECD), die Molekularstrahlepitaxie (MBE) und in jüngster Zeit die Atomlagenabscheidung (ALD). Unter Entfernen/Ätzen ist ein Prozess zu verstehen, bei dem Material vom Wafer entfernt wird. Zu Beispielen zählen Ätzprozesse (nass oder trocken), chemisch-mechanisches Planarisieren (CMP) und Ähnliches. Das reaktive Ionenätzen (RIE) ist beispielsweise eine Art des Trockenätzens, bei dem ein chemisch reaktives Plasma verwendet wird, um ein Material, z. B. ein maskiertes Muster aus Halbleitermaterial, zu entfernen, indem das Material einem Ionenbeschuss ausgesetzt wird, der Teile des Materials von der ausgesetzten Oberfläche ablöst. Das Plasma wird in der Regel unter niedrigem Druck (Vakuum) durch ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Halbleiterdotierung ist die Änderung elektrischer Eigenschaften, indem beispielsweise Sources und Drains von Transistoren im Allgemeinen durch Diffusion und/oder Ionenimplantation dotiert werden. Nach diesen Dotierungsprozessen erfolgt ein Tempern im Ofen oder ein schnelles thermisches Tempern (RTA). Das Tempern dient zum Aktivieren der implantierten Dotiermittel. Filme aus sowohl Leitern (z.B. Polysilicium, Aluminium, Kupfer usw.) als auch Isolatoren (z.B. verschiedene Formen von Siliciumdioxid, Siliciumnitrid usw.) werden verwendet, um Transistoren und ihre Komponenten zu verbinden und zu isolieren. Die selektive Dotierung verschiedener Bereiche des Halbleitersubstrats ermöglicht es, die Leitfähigkeit des Substrats durch Anlegen einer Spannung zu verändern. Durch das Schaffen von Strukturen aus diesen verschiedenen Komponenten können Millionen von Transistoren gebaut und miteinander verdrahtet werden, um die komplexe Schaltung einer modernen mikroelektronischen Einheit zu bilden. Bei der Halbleiterlithographie werden dreidimensionale Reliefbilder oder Strukturen auf dem Halbleitersubstrat erzeugt, um die Struktur anschließend auf das Substrat zu übertragen. Bei der Halbleiterlithographie werden die Strukturen durch ein lichtempfindliches Polymer gebildet, das als Photoresist bezeichnet wird. Um die komplexen Strukturen, aus denen ein Transistor besteht, und die vielen Drähte, die die Millionen von Transistoren einer Schaltung verbinden, aufzubauen, werden Lithographie- und Ätzstrukturübertragungsschritte mehrfach wiederholt. Jede Struktur, die auf den Wafer gedruckt wird, wird den zuvor gebildeten Strukturen angeglichen und die Leiter, Isolatoren und selektiv dotierten Bereiche werden langsam zu der endgültigen Einheit aufgebaut.

[0086] Der Ablaufplan und die Blockschaubilder in den Figuren veranschaulichen mögliche Umsetzungen von Herstellungs- und/oder Betriebsverfahren gemäß verschiedener Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Verschiedene Funktionen/Arbeitsschritte des Verfahrens werden im Ablaufplan durch Blöcke dargestellt. In einigen alternativen Ausführungen können die in dem Block angegebenen Funktionen in einer anderen Reihenfolge als in den Figuren gezeigt stattfinden. Zwei nacheinander gezeigte Blöcke können zum Beispiel in Wirklichkeit im Wesentlichen gleichzeitig ausgeführt werden, oder die Blöcke können manchmal je nach ent-

sprechender Funktionalität in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden.

[0087] Die Beschreibungen der verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wurden zu Zwecken der Darstellung wiedergegeben, sollen jedoch nicht erschöpfend oder auf die hierin beschriebenen Ausführungsformen beschränkt sein. Für den Fachmann sind viele Modifikationen und Variationen ersichtlich, ohne von dem Umfang und dem Inhalt der Erfindung abzuweichen. Die hierin verwendete Terminologie wurde gewählt, um die Grundgedanken der Ausführungsform, die praktische Anwendung oder die technische Verbesserung gegenüber auf dem Markt zu findenden Technologien am besten zu erläutern oder es anderen Fachleuten zu ermöglichen, die hierin beschriebenen Ausführungsformen zu verstehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung eines substöchiometrischen Metalloxids, wobei das Verfahren umfasst:
Auswählen eines ersten Vorläufers, der ein Metall und einen ersten Liganden umfasst;
Auswählen eines zweiten Vorläufers, der das Metall und einen zweiten Liganden umfasst;
Aussetzen eines Substrats gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus;
Aussetzen des Substrats gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus, wobei der zweite Impuls direkt nach dem ersten Impuls erfolgt; und
Aussetzen des Substrats gegenüber einem Oxidationsmittel während eines dritten Impulses des ALD-Zyklus.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Oxidationsmittel ein nicht auf Plasma basierendes thermisches Oxidationsmittel ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei während des ersten Impulses das Metall des ersten Vorläufers auf einer Oberfläche des Substrats chemisorbiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei während des zweiten Impulses das Metall des zweiten Vorläufers auf eine beschichtete Oberfläche chemisorbiert wird, die durch die ersten Vorläuferliganden terminiert ist; und wobei der erste Ligand und der zweite Ligand während des zweiten Impulses reagieren, um ein oder mehrere Nebenprodukte auszubilden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, das ferner das Ausgasen mindestens eines Teils des einen oder der mehreren Nebenprodukte umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweite Impuls direkt nach dem ersten Impuls ohne einen dazwischen stattfindenden Impuls erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der zweite Impuls nach dem ersten Impuls erfolgt, so dass jeder dazwischen stattfindende Impuls ein nicht-reaktiver Spülimpuls ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall eines oder mehrere der Elemente Hf, Ta, Zr, Al, La und Si umfasst, der erste Ligand ein Halogenid umfasst und der zweite Ligand einen metallorganischen Stoff umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall eines oder mehrere der Elemente Hf, Ta, Zr, Al, La und Si umfasst, der erste Ligand einen metallorganischen Stoff umfasst und der zweite Ligand ein Halogenid umfasst.

10. Verfahren zum Abscheiden eines substöchiometrischen Metalloxids, wobei das Verfahren umfasst:
Aussetzen eines Substrats einem ersten Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus, wobei der erste ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das Metall und einen zweiten Liganden umfasst;
Aussetzen des Substrats einem zweiten ALD-Zyklus, wobei der zweite ALD-Zyklus den ersten Vorläuferimpuls und den zweiten Vorläuferimpuls ohne einen Oxidationsmittelimpuls umfasst; und
Aussetzen des Substrats einem dritten ALD-Zyklus, wobei der dritte ALD-Zyklus entweder den ersten Vorläuferimpuls oder den zweiten Vorläuferimpuls gefolgt von einem Oxidationsmittelimpuls umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei ein Super-Zyklus den ersten ALD-Zyklus, den zweiten ALD-Zyklus und den dritten ALD-Zyklus in beliebiger Reihenfolge umfasst; und wobei der Super-Zyklus bei der Abscheidung des substöchiometrischen Metalloxids ein oder mehrere Male wiederholt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der erste ALD-Zyklus ein oder mehrere Male vor dem zweiten ALD-Zyklus wiederholt wird und der zweite ALD-Zyklus ein oder mehrere Male vor dem dritten ALD-Zyklus wiederholt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Metall Hafnium umfasst, der erste Ligand ein Chlorid umfasst und der zweite Ligand einen metallorganischen Stoff umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei der erste Vorläufer $HfCl_4$ umfasst und der zweite Vorläufer Hafnium und Tetrakis-Ethylmethylamino (TEMA) umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der erste ALD-Zyklus und der zweite ALD-Zyklus substöchiometrische Zyklen sind und der dritte ALD--Zyklus stöchiometrisch ist.

16. Verfahren zum Ausbilden einer elektronischen Einheit, wobei das Verfahren umfasst:
Bilden einer unteren Schicht;
Ausbilden eines Metall-Suboxid-Films über der unteren Schicht, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch ausgebildet wird, dass die untere Schicht einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das Metall und einen zweiten Liganden umfasst; und
Ausbilden einer Top-Elektrode über dem Metall-Suboxid-Film.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die untere Schicht ein Metall umfasst und der Metall-Suboxid-Film einen aktiven Bereich eines resistiven Direktzugriffspeichers (RRAM) umfasst.

18. Einheit nach Anspruch 16, wobei die untere Schicht einen Halbleiter und ein Dielektrikum umfasst; und wobei der Metall-Suboxid-Film eine Ladungseinfangschicht eines Flash-Speichers mit schwebendem Gate umfasst.

19. Elektronische Einheit, umfassend:
eine untere Schicht;
eine obere Elektrode; und
einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Schicht und der oberen Elektrode, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch ausgebildet wird, dass die untere Schicht einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das Metall und einen zweiten Liganden umfasst.

20. Einheit nach Anspruch 19, wobei die untere Schicht eine Metallelektrode umfasst und der Metall-Suboxid-Film einen aktiven Bereich eines resistiven Direktzugriffspeichers (RRAM) umfasst.

21. Einheit nach Anspruch 19, wobei die untere Schicht einen Halbleiter und eine dielektrische Schicht umfasst; und wobei der Metall-Suboxid-Film eine Ladungseinfangschicht eines Floating-Gate-Flash-Speichers umfasst.

22. Metall-Isolator-Metall Einheit umfassend:
eine untere Elektrode, die ein erstes Metall umfasst;
eine obere Elektrode, die ein zweites Metall umfasst; und
einen Metall-Suboxid-Film zwischen der unteren Elektrode und der oberen Elektrode, wobei der Metall-Suboxid-Film dadurch gebildet wird, dass die untere Elektrode einem Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus ausgesetzt wird, wobei der ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst, wobei der erste Vorläufer ein drittes Metall und einen ersten Liganden umfasst und der zweite Vorläufer das dritte Metall und einen zweiten Liganden umfasst.

23. Einheit nach Anspruch 22, wobei die untere Elektrode ein Metallnitrid umfasst und der Metall-Suboxid-Film HfO_{2-x} oder Ta_2O_{3-x} umfasst.

24. Einheit nach Anspruch 22, wobei der Metall--Suboxid-Film eine oder mehrere Metall-Metall-Bindungen und eine oder mehrere Metall-Nitrid-Metall--Bindungen umfasst; und wobei der Metall-Suboxid--Film ferner mit organischen und Halogenid-Nebenprodukten gekoppelte Suboxid-Bindungen umfasst.

25. Einheit nach Anspruch 22, wobei der Metall--Suboxid-Film einen substöchiometrischen Film eines dreidimensionalen resistiven Direktzugriffspeichers (RRAM), eines Fin-Typ-Feldeffekttransistors (finFET) oder eines Flash-Speichers umfasst.

Es folgen 12 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

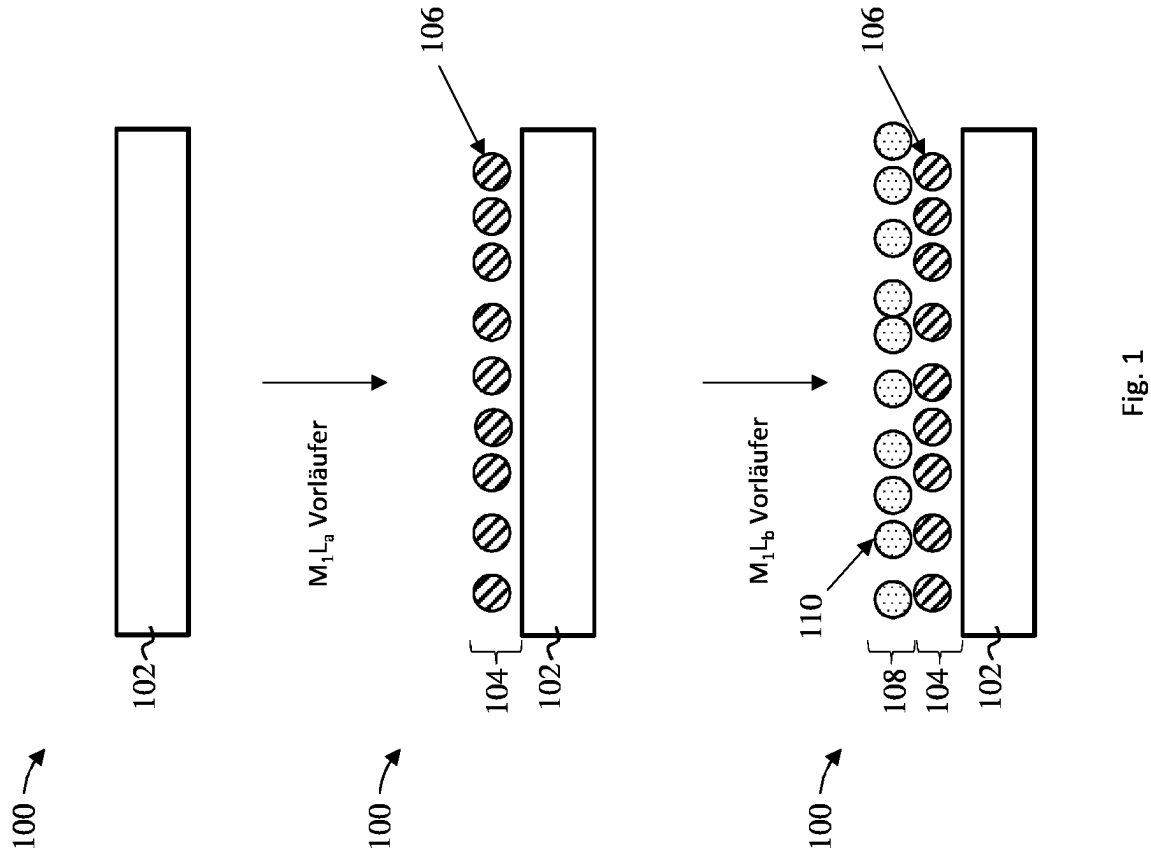


Fig. 1

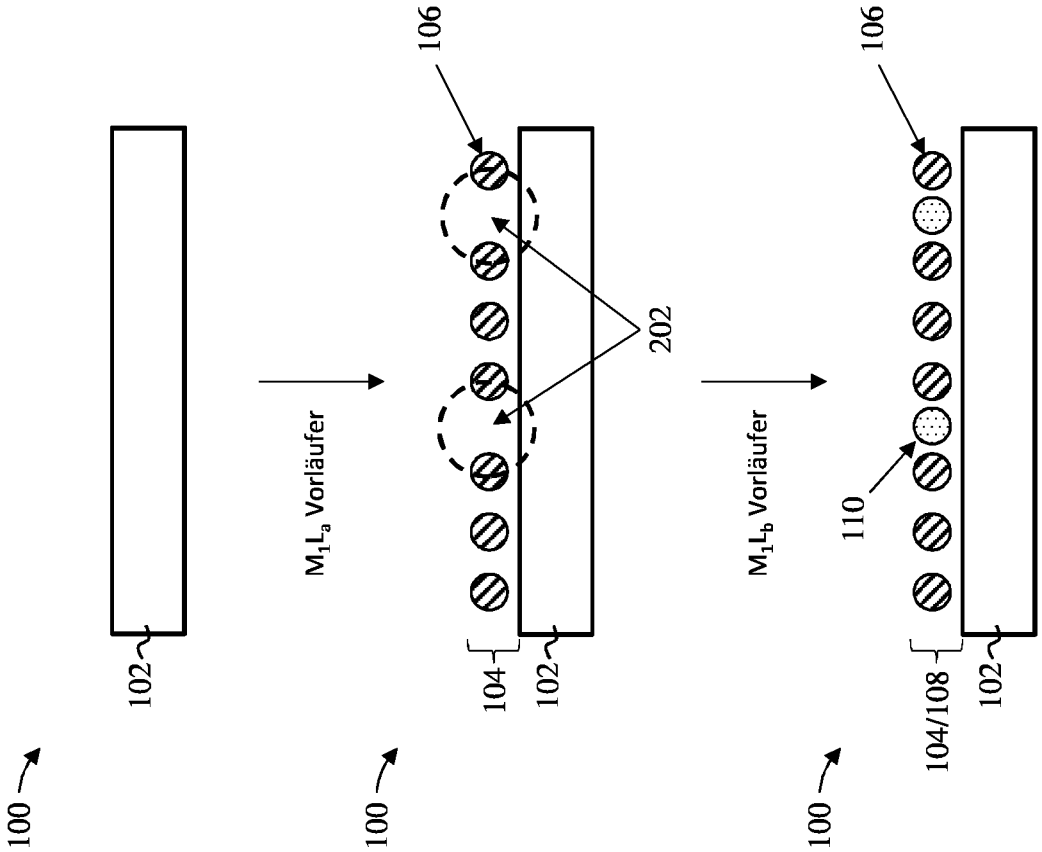

100
102
M_1L_a Vorläufer
106
202
104
102
M_1L_b Vorläufer
110
104/108

Fig. 2

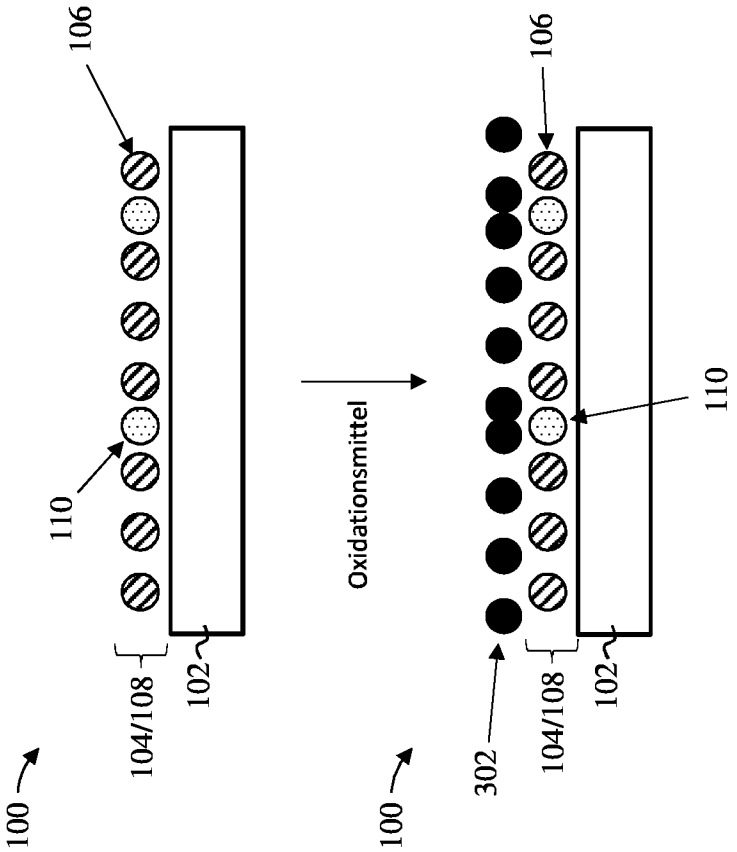

106
110
104/108
102
100
Oxidationsmittel
106
110
302
104/108
102
100

Fig. 3

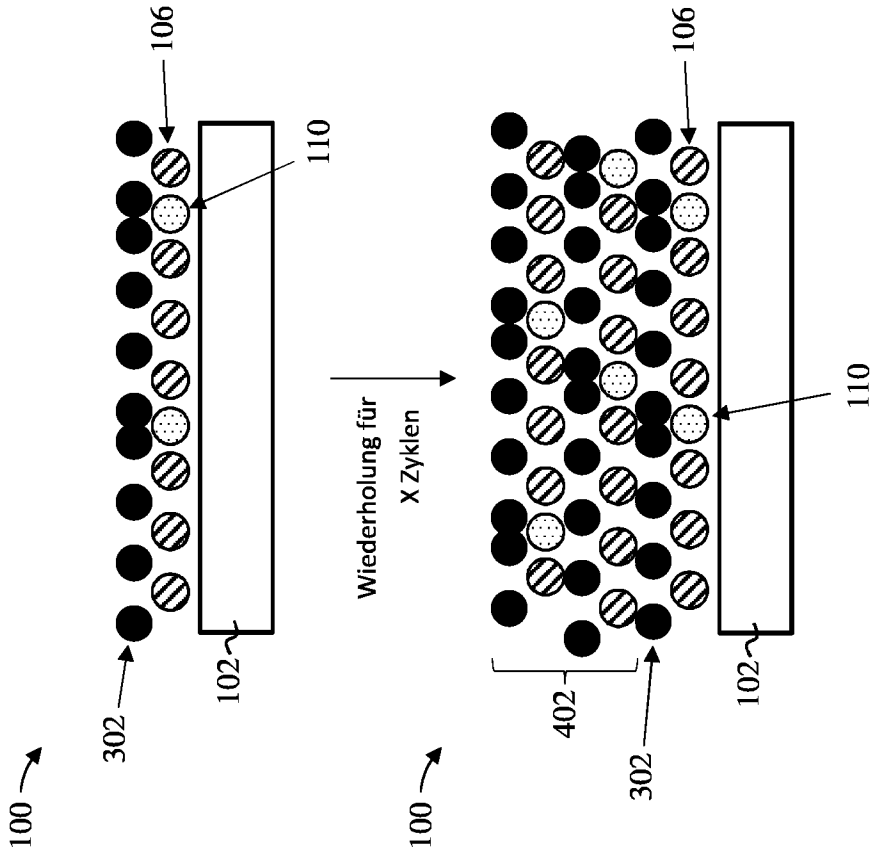

100
302
102
110
106
Wiederholung für
x Zyklen
100
402
302
102
110
106

Fig. 4

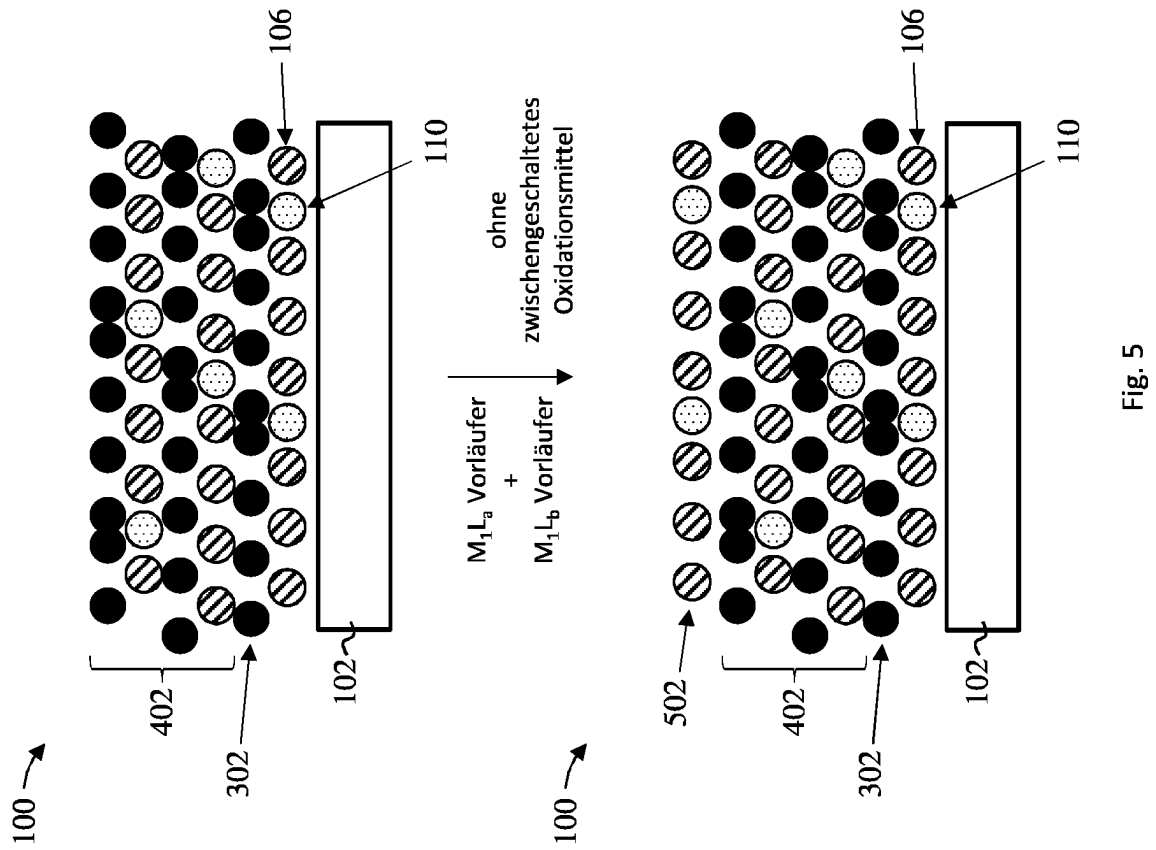

100
402
302
102
110
106
ohne zwischengeschaltetes Oxidationsmittel
M_1L_a Vorläufer + M_1L_b Vorläufer
100
502
402
302
102
110
106

Fig. 5

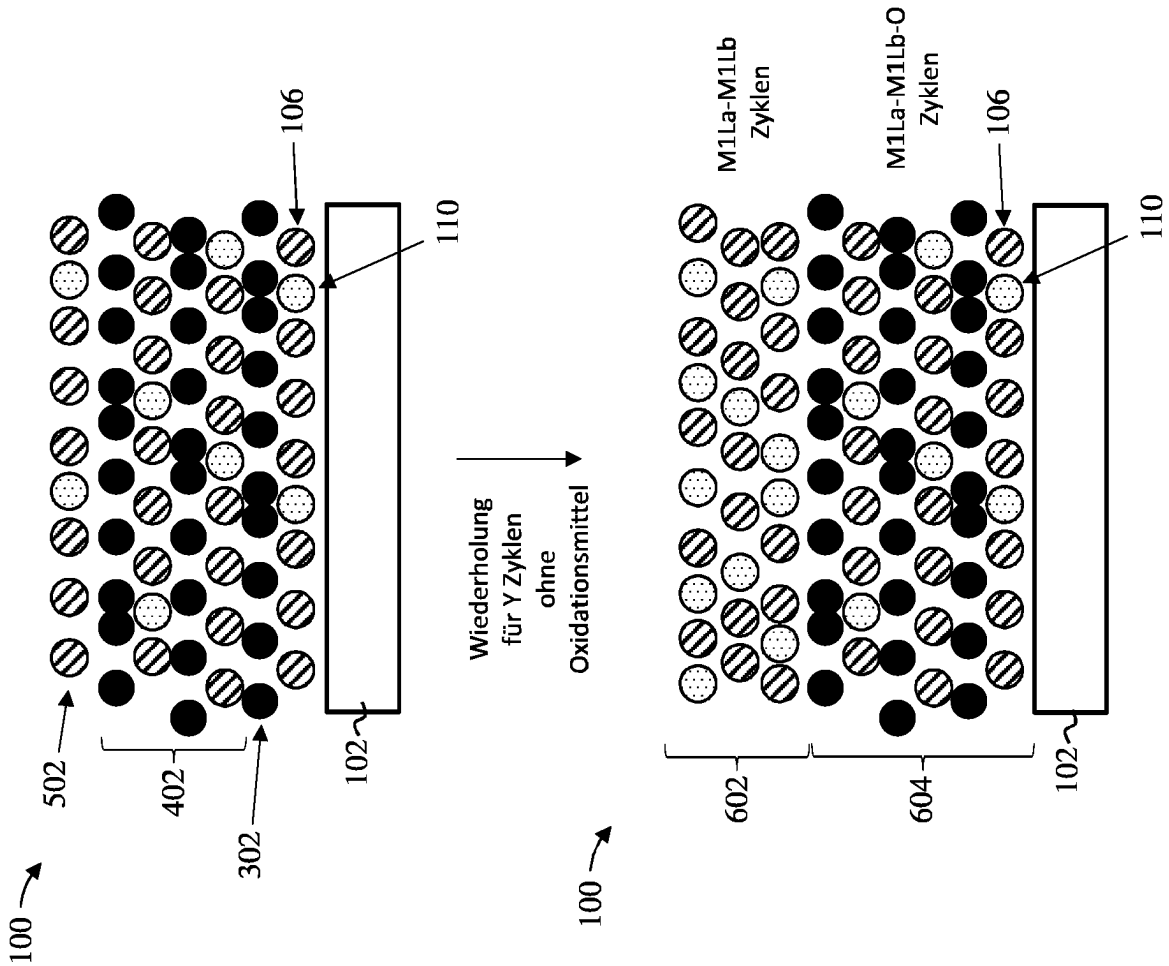

100
502
402
302
102
106
110
Wiederholung
für Y Zyklen
ohne
Oxidationsmittel
100
602
604
102
M1La-M1Lb
Zyklen
M1La-M1Lb-O
Zyklen
106
110

Fig. 6

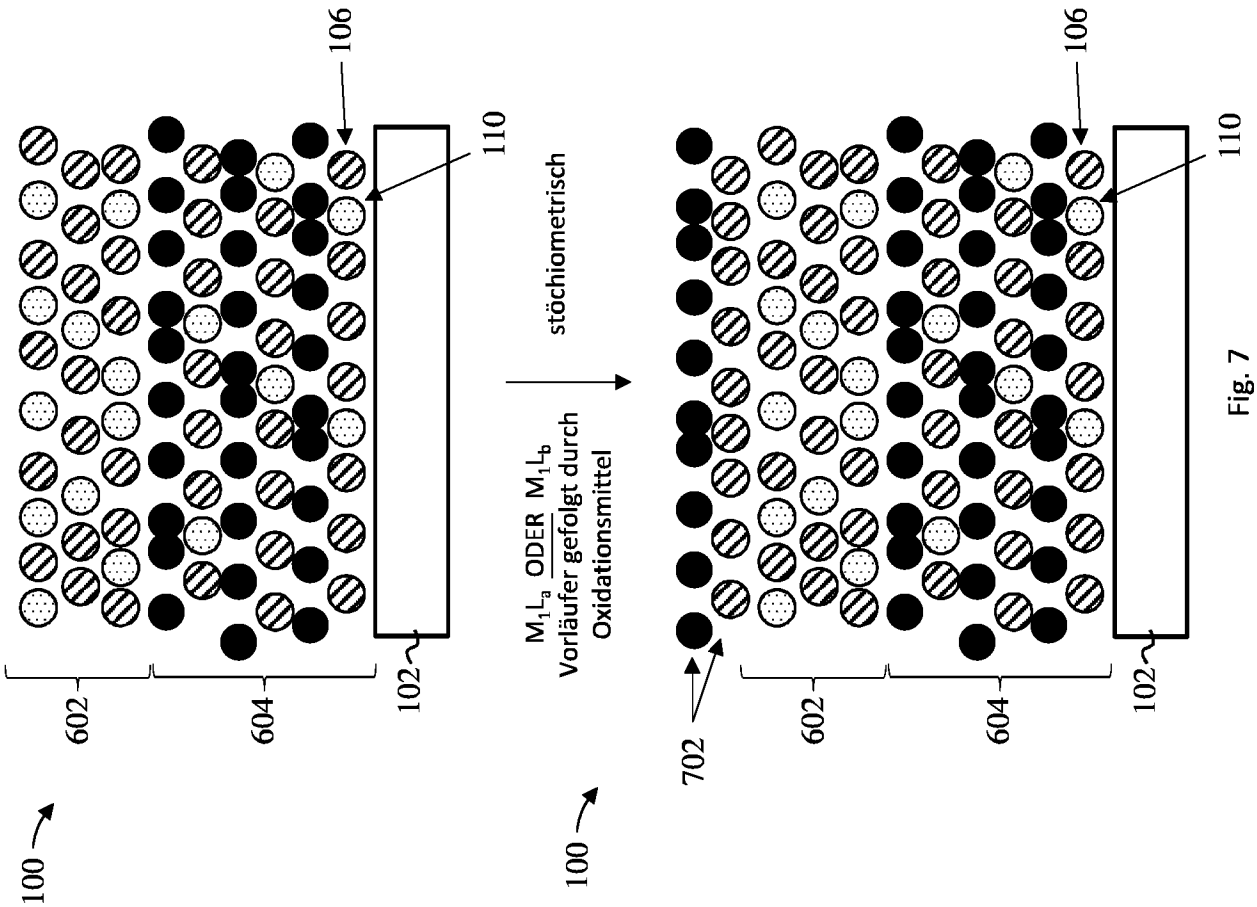

100
602
604
102
106
110
M_1L_a ODER M_1L_b
Vorläufer gefolgt durch
Oxidationsmittel
stöchiometrisch
100
702
602
604
102
106
110

Fig. 7

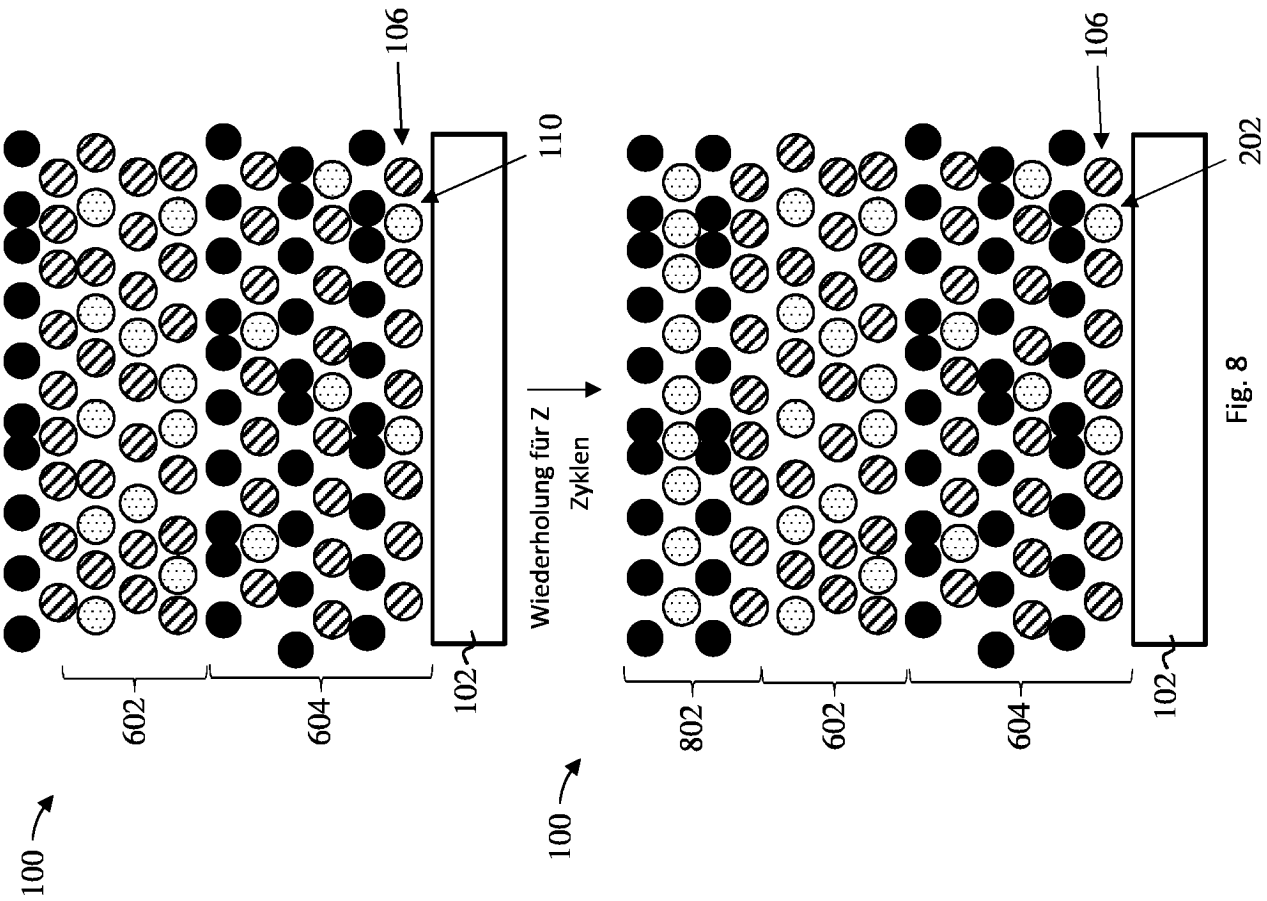

100
602
604
102
106
110
Wiederholung für Z Zyklen
100
802
602
604
102
106
202

Fig. 8

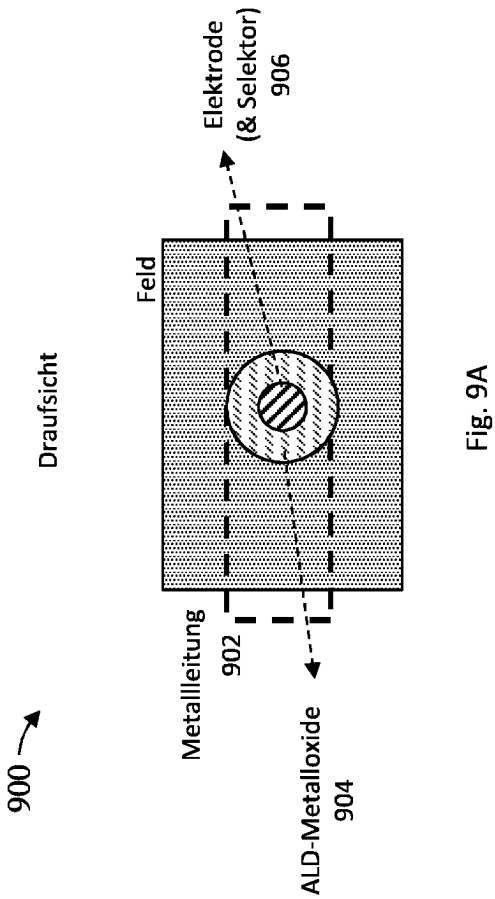

Draufsicht
900
Elektrode
(& Selektor)
906
Feld
Metallleitung
902
ALD-Metalloxide
904

Fig. 9A

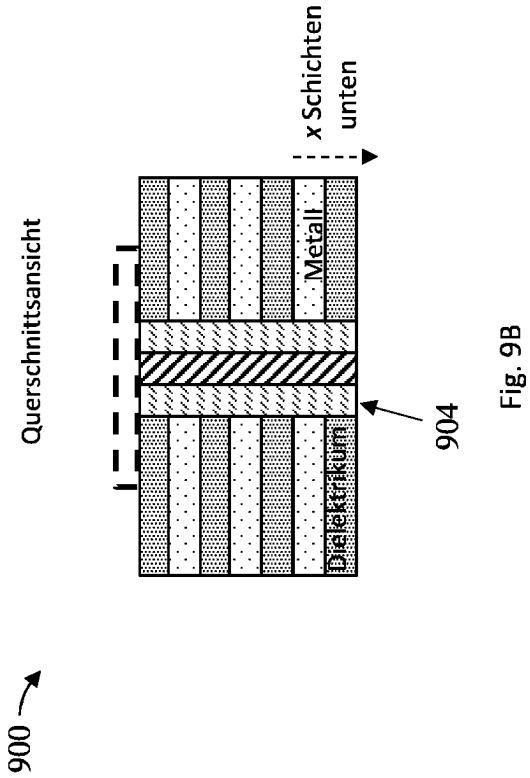

Querschnittsansicht
900
x Schichten
unten
Metall
Dielektrikum
904

Fig. 9B

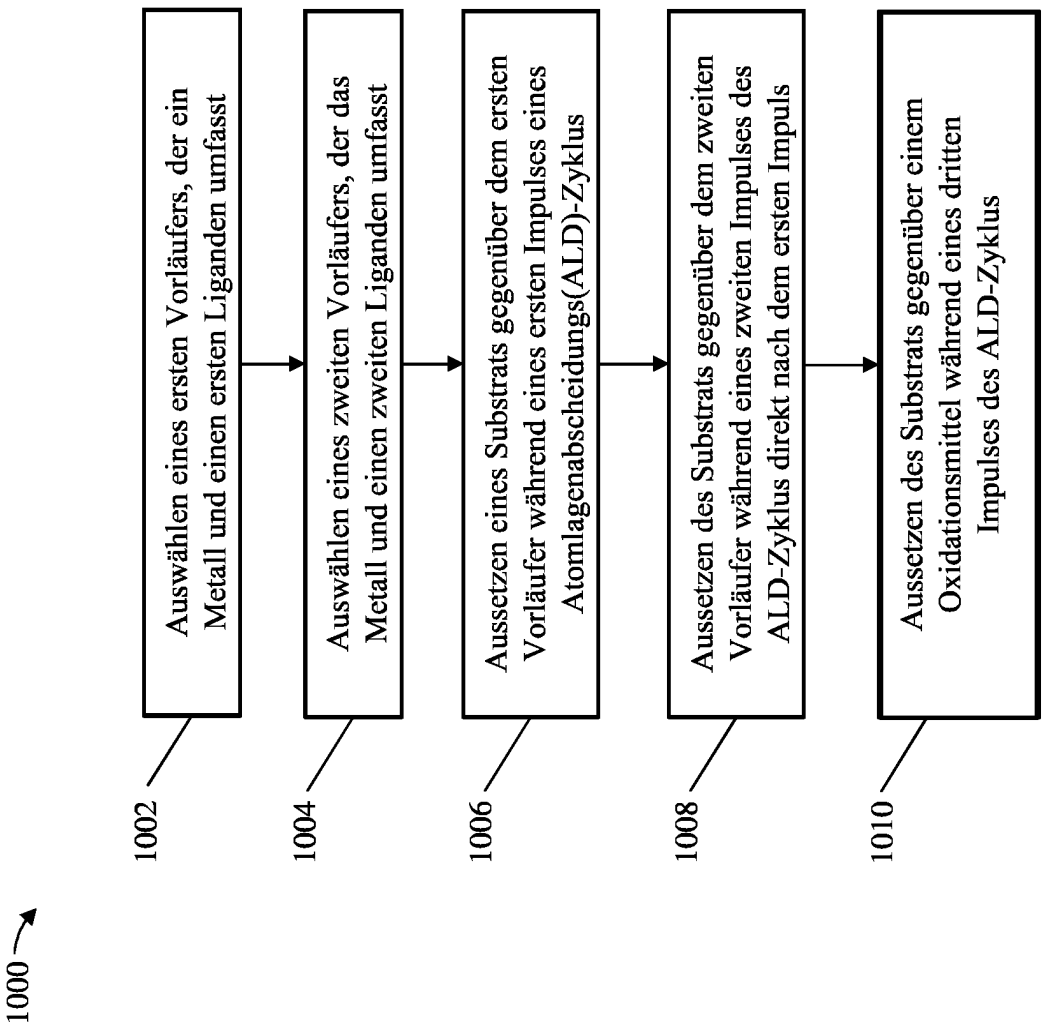

1000
1002
Auswählen eines ersten Vorläufers, der ein Metall und einen ersten Liganden umfasst
1004
Auswählen eines zweiten Vorläufers, der das Metall und einen zweiten Liganden umfasst
1006
Aussetzen eines Substrats gegenüber dem ersten Vorläufer während eines ersten Impulses eines Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus
1008
Aussetzen des Substrats gegenüber dem zweiten Vorläufer während eines zweiten Impulses des ALD-Zyklus direkt nach dem ersten Impuls
1010
Aussetzen des Substrats gegenüber einem Oxidationsmittel während eines dritten Impulses des ALD-Zyklus

Fig. 10

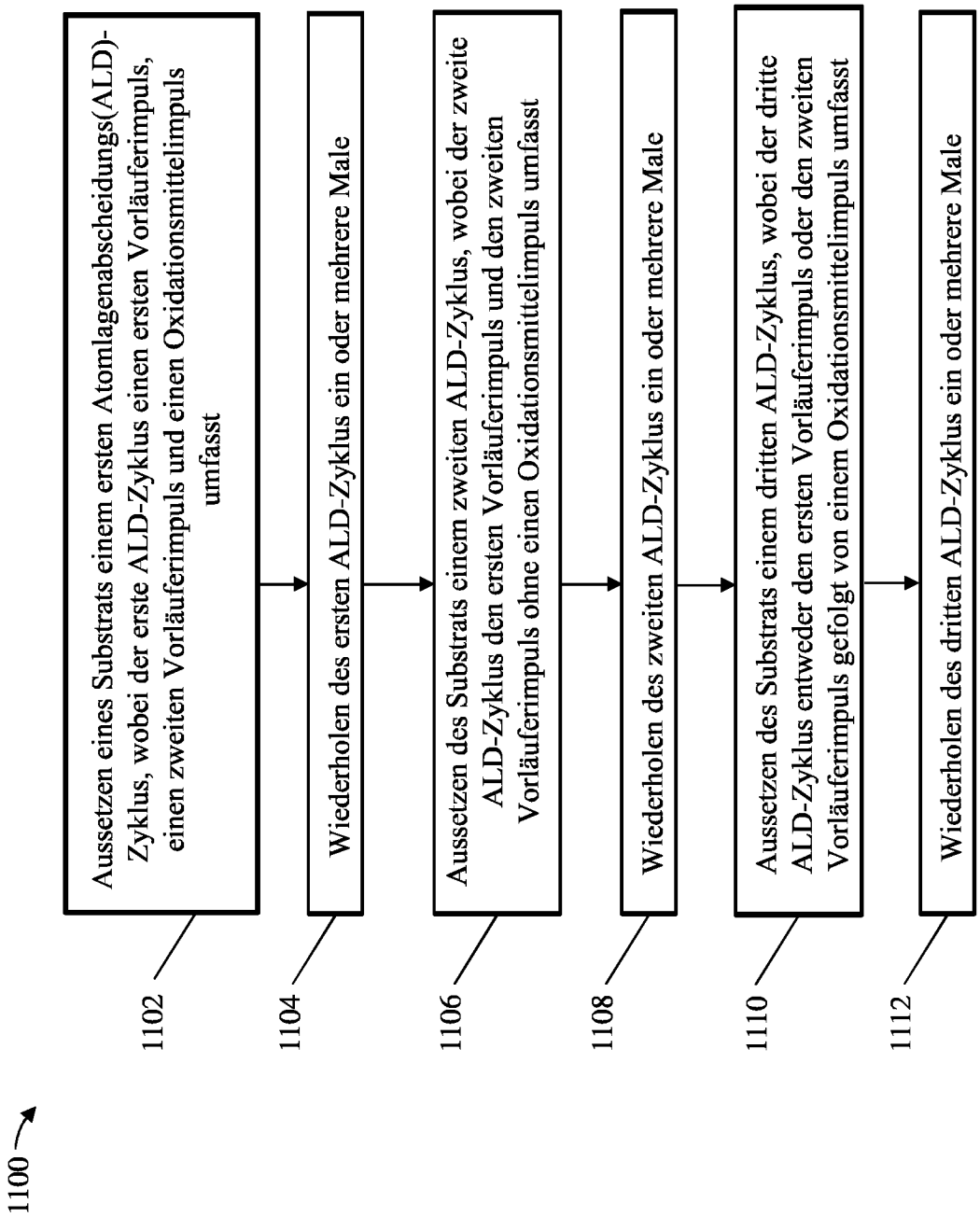

1100
Aussetzen eines Substrats einem ersten Atomlagenabscheidungs(ALD)-Zyklus, wobei der erste ALD-Zyklus einen ersten Vorläuferimpuls, einen zweiten Vorläuferimpuls und einen Oxidationsmittelimpuls umfasst
1102
Wiederholen des ersten ALD-Zyklus ein oder mehrere Male
1104
Aussetzen des Substrats einem zweiten ALD-Zyklus, wobei der zweite ALD-Zyklus den ersten Vorläuferimpuls und den zweiten Vorläuferimpuls ohne einen Oxidationsmittelimpuls umfasst
1106
Wiederholen des zweiten ALD-Zyklus ein oder mehrere Male
1108
Aussetzen des Substrats einem dritten ALD-Zyklus, wobei der dritte ALD-Zyklus entweder den ersten Vorläuferimpuls oder den zweiten Vorläuferimpuls gefolgt von einem Oxidationsmittelimpuls umfasst
1110
Wiederholen des dritten ALD-Zyklus ein oder mehrere Male
1112

Fig. 11

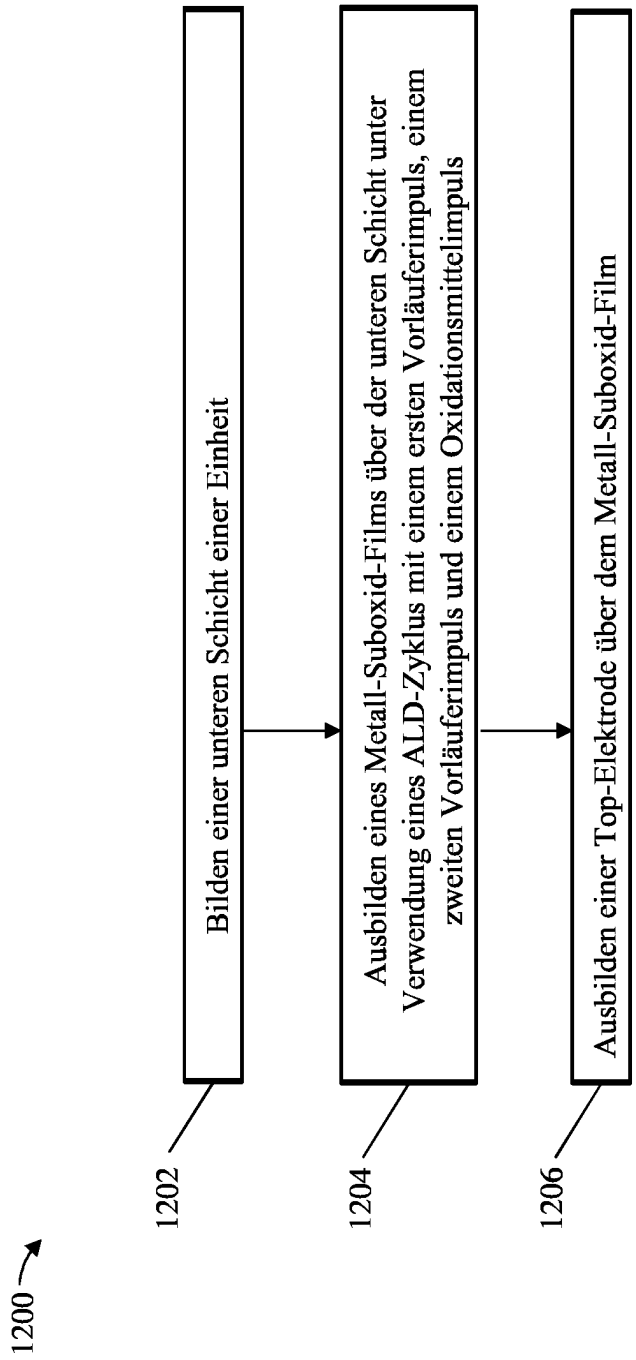


Fig. 12

 Das Dokument wurde durch die Firma Jouve hergestellt.