

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96142912

※ 申請日期：96 年 11 月 13 日

※IPC 分類：(23C16/42, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

16/44 (2006.01)

高介電常數材料之催化劑輔助矽酸鹽的沉積方法

METHOD OF DEPOSITING CATALYST ASSISTED SILICATES OF
HIGH-K MATERIALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·應用材料股份有限公司

APPLIED MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

鄭錦安

KWONG, RAYMOND K.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州聖大克勞拉市波爾斯大道 3050 號

3050 Bowers Avenue, Santa Clara, CA 95054, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

瑪哈賈尼梅翠伊

MAHAJANI, MAITREYEE

國籍：(中文/英文)

印度/India

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2006 年 11 月 14 日；11/559,486

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

爲了避免水和吡啶在達到室之前互相作用，吡啶和水可使用個別的輸送導管乃至分離注射送氣室，以並流到室。第 1B 圖是根據本發明的一個實施例的注射送氣室 108a-c 的示意性視圖。如在第 1B 圖中所示，每個導管 118a-118d 送入到個別的注射送氣室 108a-108d。因此，可防止吡啶-水的相互作用直到吡啶和水達到室。

矽前驅物(諸如 HCDS 和 TEOS)與鈐前驅物(諸如 TDMAH、TEMAH、TDEAH 和 HfCl_4)不與吡啶相互作用。因此，矽前驅物和吡啶可使用相同的導管和注射送氣室並流到室。在一個實施例中，吡啶和矽前驅物可使用相同的導管和注射送氣室流到室。在另一實施例中，吡啶和矽前驅物可使用個別的導管和注射送氣室流到室。另外，鈐前驅物和吡啶可使用相同的導管和注射送氣室並流到室。在一個實施例中，吡啶和鈐前驅物可使用相同的導管和注射送氣室流到室。另一實施例中，吡啶和鈐前驅物可使用個別的導管和注射送氣室流到室。

使用分離注射送氣室和導管並流吡啶和水的可選實施例爲在將水引入到室之前，將基板暴露於吡啶浸泡。吡啶浸泡可包含將基板暴露於吡啶，而不用引入其他前驅物或氧化劑(諸如水)。基板暴露於吡啶的時間可足以用吡啶使基板飽和。在一個實施例中，吡啶浸泡進行大於約 10 秒的時間。通過執行吡啶浸泡，足夠的催化劑可存在於室內和基板表面，以確保當引入水前驅物時存在催化劑。由於吡啶已經在室中，所以所有的吡啶不會在到達室之前與水相

在鉛前驅物脈衝之後，可淨化和/或抽吸室（步驟 206）。可使用的示例性淨化氣體包括惰性氣體（諸如氫）。在一個實施例中，淨化氣體可包含氮氣。可抽吸室以去除淨化氣體和可能存在於室中的任何殘留鉛前驅物。在一個實施例中，不執行抽吸步驟，從而僅執行淨化步驟。可選地，可去除淨化步驟，從而抽吸室以去除鉛前驅物。在一個實施例中，抽吸可發生在淨化氣體引入之前和之後。在另一實施例中，淨化和抽吸步驟都可重複。抽吸和/或淨化可發生多次。在又一實施例中，淨化和抽吸可結合為一個步驟。

在抽吸和/或淨化之後，可發生吡啶浸泡（步驟 208）。在第一吡啶浸泡之後，可將氧源（諸如水的脈衝）引入到室（步驟 210）。當氧源引入到室時，吡啶可以可選地並流到室中。如果吡啶與水並流到室中，則吡啶和水將具有分離入口進入室中，以使水和吡啶不經由相同的導管和入口同時流入室。

在將氧源脈衝提供到室之後，可如上所述再次抽吸和/或淨化室（步驟 212）。在抽吸和/或淨化之後，可選地進行另一吡啶浸泡。之後，可將矽前驅物脈衝到室中（步驟 214）。當矽前驅物引入到室中時，吡啶可選地提供到室中。在矽前驅物脈衝之後，可再次抽吸和/淨化室（步驟 216）。

在抽吸和/或淨化之後，基板可暴露於另一吡啶浸泡（步驟 218）。吡啶浸泡可利用與上述吡啶浸泡相同的處理條件進行。在吡啶浸泡之後，氧化源（諸如 H_2O ）的脈衝可

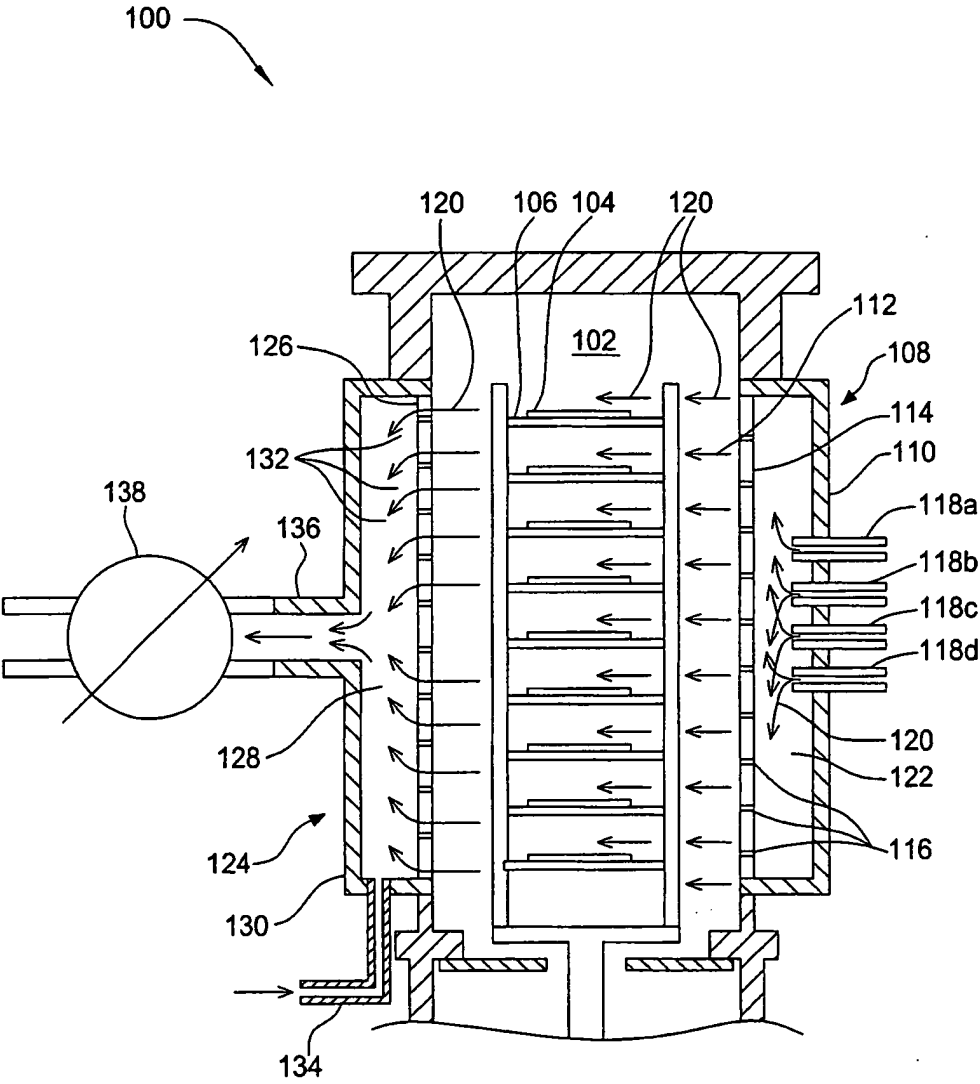
圖 500；

爲了便於理解，盡可能使用相同的附圖標記表示圖中共有的相同元件。預期在一個實施例中公開的元件可以有利地用於其他實施例而不用特別敘述。

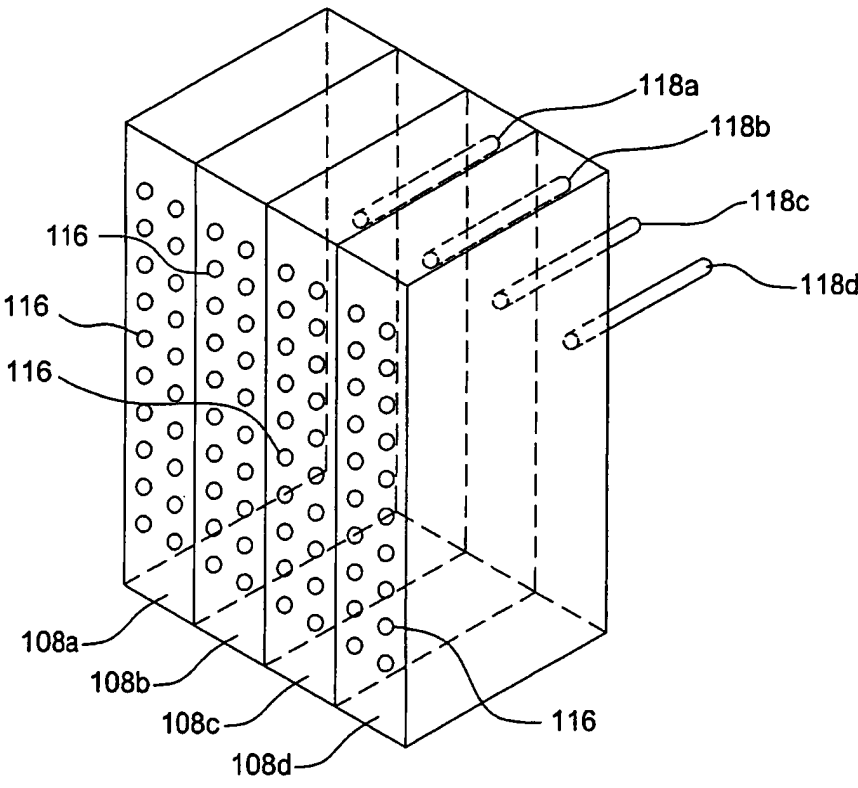
【主要元件符號說明】

100 裝置	102 真空室
104 基板	106 基座
108 注射送氣室	108a-d 導管
110 氣室壁	112 低壓側部
114 注射板	116 孔 118a-d 導管
120 流	122 注射送氣腔
124 排氣增壓室	126 排氣板
128 排氣增壓室	130 氣室壁
132 孔	134 導管
136 排氣口	138 節流閥
200 流程圖	202 步驟
204 步驟	206 步驟
208 步驟	210 步驟
212 步驟	214 步驟
216 步驟	218 步驟
220 步驟	222 步驟

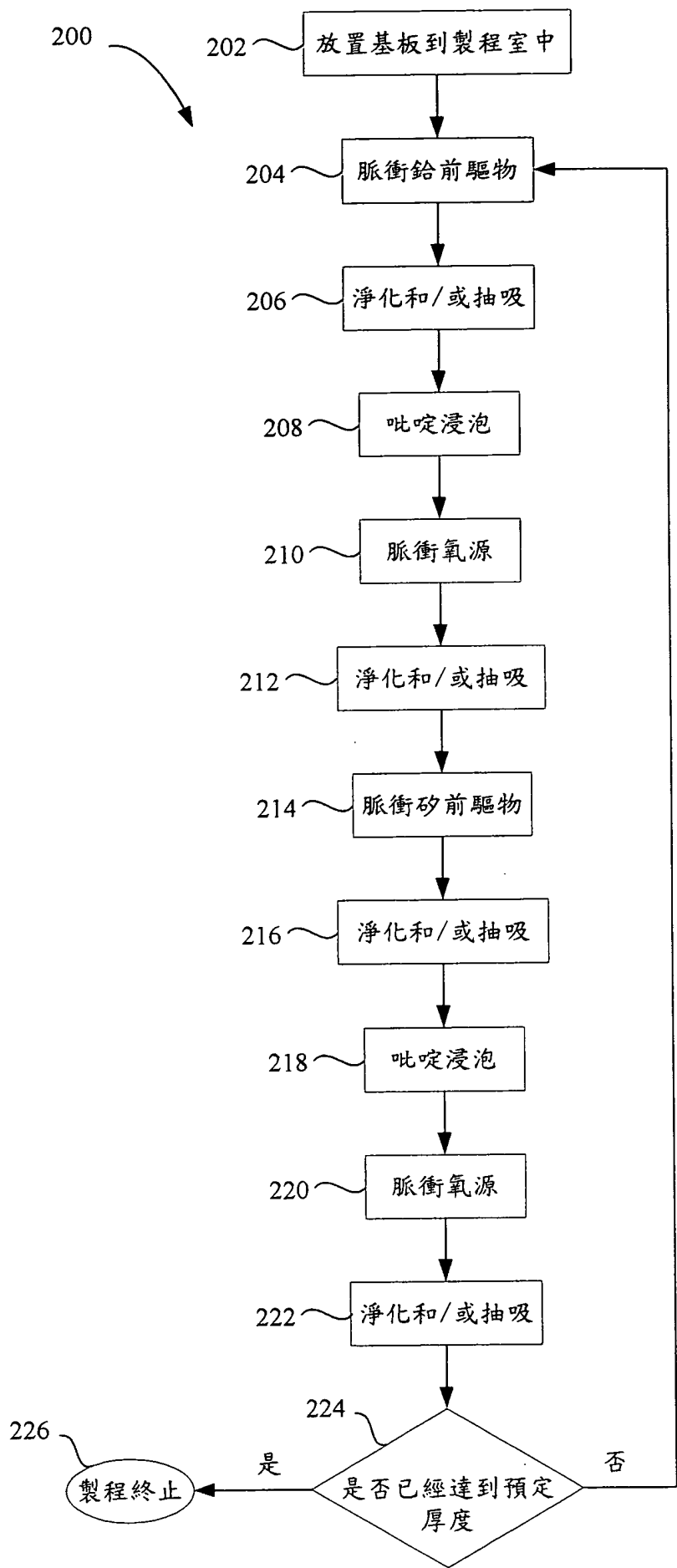
224 步驟	226 步驟
300 流程圖	302 步驟
304 步驟	306 步驟
308 步驟	310 步驟
312 步驟	314 步驟
316 步驟	318 步驟
320 步驟	322 步驟
324 步驟	326 步驟
400 流程圖	402 步驟
404 步驟	406 步驟
408 步驟	410 步驟
412 步驟	414 步驟
416 步驟	418 步驟
420 步驟	422 步驟
500 流程圖	502 步驟
504 步驟	506 步驟
508 步驟	510 步驟
512 步驟	514 步驟
516 步驟	518 步驟
520 步驟	522 步驟



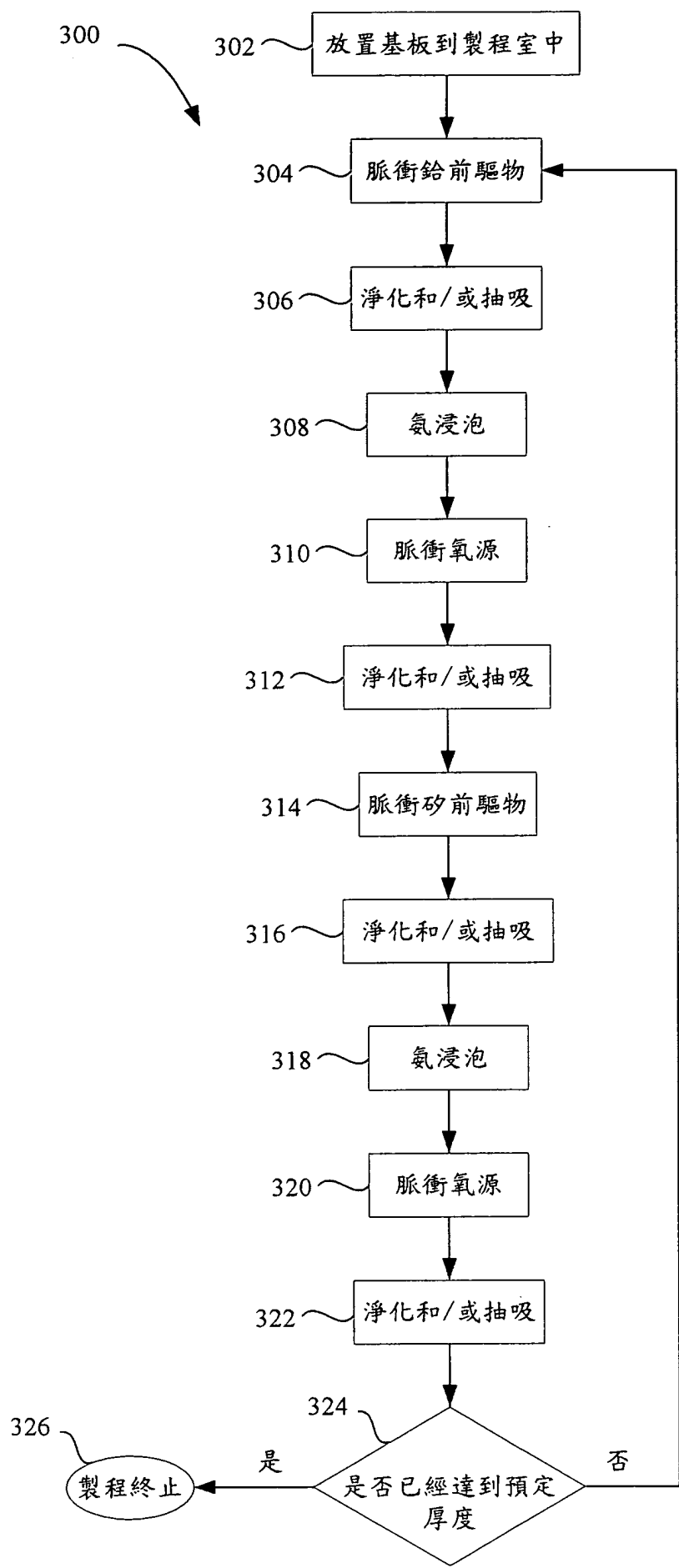
第1A圖



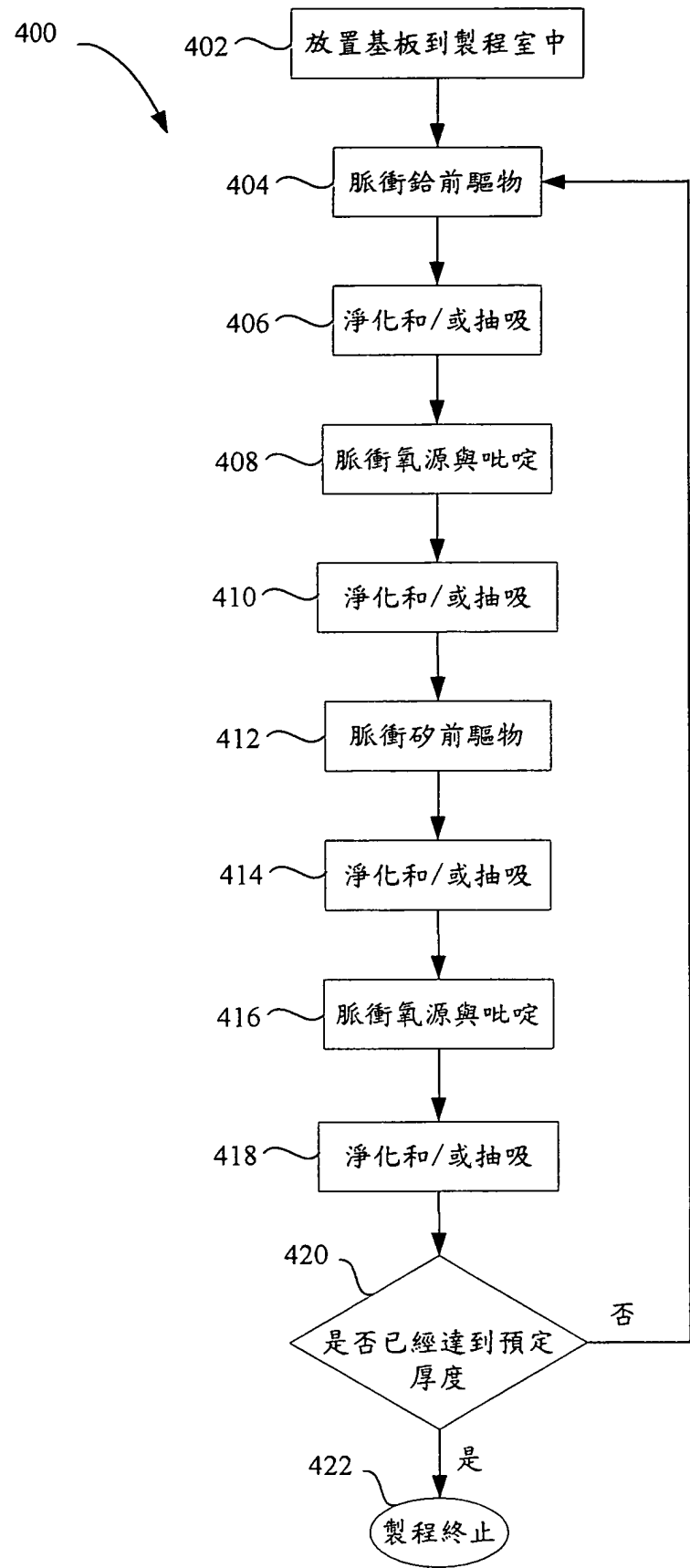
第1B圖



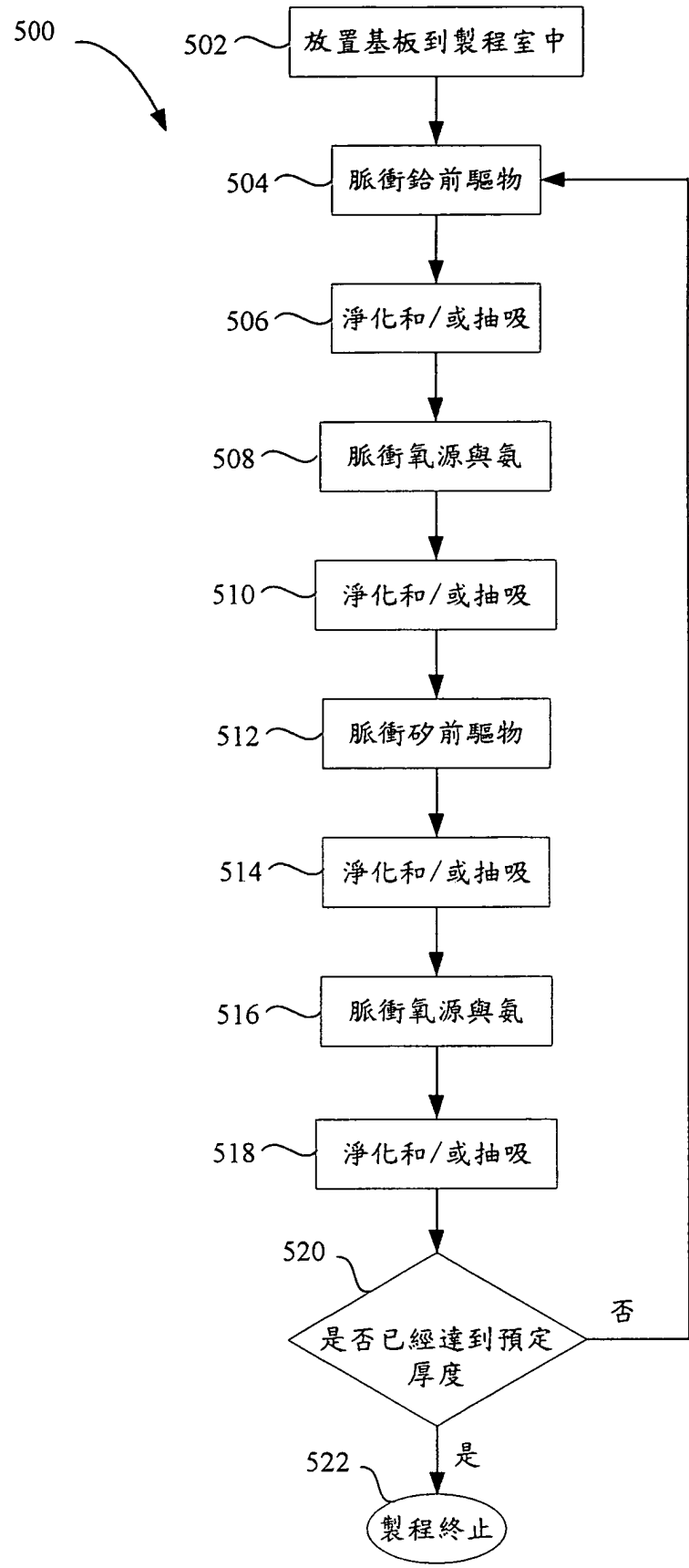
第 2 圖



第3圖



第4圖



第5圖

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

200 流程圖	214 步驟
202 步驟	216 步驟
204 步驟	218 步驟
206 步驟	220 步驟
208 步驟	222 步驟
210 步驟	224 步驟
212 步驟	226 步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明主要涉及一種藉由原子層沉積 (ALD) 在基板上沉積矽酸鋁層的方法。

【先前技術】

在半導體製程、平板顯示器處理或其他電子元件製程領域中，氣相沉積製程在將材料沉積到基板上扮演重要角色。隨著電子元件的幾何尺寸持續縮減，而元件密度持續增加，特徵的尺寸和深寬比變得越來越有挑戰性。因此，材料共形沉積 (conformal deposition) 以形成這些元件變得越來越重要。

雖然已經證明傳統的化學氣相沉積 (CVD) 可成功用於降到約 $0.15\mu\text{m}$ 的元件幾何尺寸和深寬比，但是更有挑戰性的元件幾何尺寸需要可選的沉積技術。引起相當大關注的一種技術是 ALD。在 ALD 製程期間，反應氣體順序引入到包含基板的製程室中。一般地，第一反應物脈衝到製程室中，且被吸附在基板表面上。然後，第二反應物被脈衝到製程室中，並與第一反應物反應以形成沉積材料。抽吸和 / 或淨化步驟可在每種反應物氣體的輸送期間實施。淨化步驟可利用載氣進行連續淨化，或在反應物氣體的輸送之間，進行脈衝淨化。

通過 ALD 形成矽酸鋁是本領域中公知的製程。在通過

ALD 形成矽酸鋁中，可將鋁前驅物脈衝到室中，接著為氧化源。之後，將矽前驅物脈衝室中，其後隨著氧化源。當沉積高介電常數矽酸鹽時，由於氧化源與催化劑的反應，使得氧化源引起許多挑戰。

因此，在該領域中需要一種在 ALD 中，沉積由催化劑輔助的高介電常數材料之矽酸鹽的方法。

【發明內容】

本發明公開一種矽酸鋁 ALD 方法以作為高介電常數矽方法的示例。為了產生矽酸鋁層，基板可暴露於鋁前驅物脈衝、氧化劑脈衝、矽前驅物脈衝和其他氧化劑脈衝。催化劑可額外地與一種或多種反應物穿過個別的入口同向流入室中。選擇性地，催化劑可在反應物引入到浸泡程式之前流入到室。通過穿過個別的入口並流催化劑或者通過執行催化劑浸泡，矽酸鋁形成可在快速和/或在低溫下執行。

在一個實施例中，公開一種矽酸鋁沉積方法。該方法包含順序地將基板放置在室中，將該基板暴露於鋁前驅物，將該基板暴露於第一催化劑浸泡，將該基板暴露於第一氧化源，將該基板暴露於矽前驅物，將該基板暴露於第二催化劑浸泡，以及然後將該基板暴露於第二氧化源。

在其他實施例中，公開一種矽酸鋁沉積方法。該方法包含順序地將基板放置在室中；將該基板暴露於鋁前驅物；將該基板暴露於第一氧化源以及第一催化劑，其中該

第一催化劑和第一氧化源穿過個別的入口流入室中；將該基板暴露於矽前驅物；以及然後將該基板暴露於第二氧化源和第二催化劑，其中該第二催化劑和第二氧化源穿過個別的入口流入室中。

在又一實施例中，公開一種矽酸鋁沉積方法。該方法包含順序地將基板放置在室中；將該基板暴露於鋁前驅物；將該基板暴露於水和吡啶，其中所述水和吡啶穿過個別的入口流入室中；將該基板暴露於六氯二矽烷，以及然後將該基板暴露於水和吡啶，其中該水和吡啶穿過個別的入口流入室中。

【實施方式】

描述矽酸鋁 ALD 方法為高介電常數矽方法的示例。為了產生矽酸鋁層，基板可暴露於鋁前驅物的脈衝、氧化劑的脈衝、矽前驅物的脈衝和另一氧化劑的脈衝。催化劑可額外地經由個別的入口與一種或多種反應物並流到室中。可選地，在浸泡步驟將反應物引入之前，可將催化劑流至室。通過穿過個別的入口與催化劑並流，或者通過執行催化劑浸泡，可以快速和/或在低溫下執行矽酸鋁形成製程。

第 1A 圖是根據本發明的一個實施例的裝置 100 的示意性視圖。裝置 100 包含真空室 102。裝置 100 可為包含一個或多個基座 106 的批次處理裝置 100，基座 106 上則放置基板 104。在一個實施例中，裝置 100 可為單一的基板 104 裝置。在另一實施例中，可使用晶圓舟，其可容納

一個或多個基板而不用基座。其有利於同時處理多個基板 104，從而增加產量。批次處理的一個問題在於保持晶圓到晶圓的均勻性。

前驅物可經由注射送氣室 108 送入到裝置 100。注射送氣室 108 可包含氣室壁 110，以及一起圍繞並定義出注射送氣腔 122 的注射板 114。注射板 114 具有多個孔 116，前驅氣體、淨化氣體和載氣經由該多個孔，以流 120 流入真空室 102。注射板 114 將注射送氣室 108 與真空室 102 分離，使得真空室 102 是注射送氣室 108 的低壓側部 112。前驅氣體、淨化氣體和載氣可經由導管 118a-118d 引入到注射送氣室 108。

裝置 100 可穿過排氣增壓室 124 排氣。排氣增壓室可包含排氣板 126，以及圍繞並定義出排氣增壓室 128 的氣室壁 130。多個孔 132 可存在於排氣板 126 中。氣體可穿過排氣口 136 從排氣增壓室 124 排出。

額外的氣體可經由導管 134 引入到排氣增壓室 124。額外的氣體可除去或轉化反應副產物，否則其將凝聚在排氣增壓室 124 和真空室 102 的表面上。節流閥 138 可控制真空室 102 的壓力。

當通過 ALD 形成高介電常數矽酸鹽時，可將高介電常數前驅物（例如鈐前驅物）輸送至裝置 100。可用於沉積矽酸鈐層的示例性鈐前驅物包括含有配位基的化合物，諸如鹵化物、烷胺基、環戊二烯基、烷基、醇化物及其衍生物或組合。用於鈐前驅物的鈐鹵化合物可包括 HfCl_4 、 HfI_4

和 HfBr_4 。用作鈰前驅物的鈰烷胺基化合物包括 $(\text{RR}'\text{N})_4\text{Hf}$ ，其中 R 或 R' 為獨立的氫、甲基、乙基、丙基或丁基。用於沉積含鈰材料的鈰前驅物包括肆(二乙基胺)鈰 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ，TDEAH)、肆(二甲基胺)鈰 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Hf}$ ，TDMAH)、肆(乙基甲基胺)鈰 $(\text{MeEtN})_4\text{Hf}$ ，TEMAH)、 $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{HfCl}_3$ 、 $(^i\text{PrC}_5\text{H}_4)_2\text{HfCl}_2$ 、 $(^i\text{PrC}_5\text{H}_4)\text{HfCl}_3$ 、 $(^t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{HfMe}_2$ 、 $(\text{acac})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{hfac})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{tfac})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{thd})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{NO}_3)_4\text{Hf}$ 、 $(^t\text{BuO})_4\text{Hf}$ 、 $(^i\text{PrO})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{EtO})_4\text{Hf}$ 、 $(\text{MeO})_4\text{Hf}$ 或其衍生物。

應該理解雖然本發明已於上文對矽酸鈰進行描述，但是本發明還可使用其他高介電常數材料(如含 Al、Zr、La 和 Sr 的矽酸鹽)。可使用的高介電常數前驅物的實施例可見於美國專利公開號 No.2006/0019033 A1 中，在此引入其全部內容作為參考。

也可將矽前驅物也可輸送到裝置 100。用於沉積矽酸鈰的示例性矽前驅物包括矽烷、烷基矽烷、氨基矽烷、烷胺基矽烷、矽烷醇或烷氧基矽烷。例如，矽前驅物可包括 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{Me}_2\text{N})\text{SiH}_3$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Si}$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{MeEtN})_4\text{Si}$ 、 $(\text{MeEtN})_3\text{SiH}$ 、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{NCO})_3$ 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 、 MeSiCl_3 、 HSiCl_3 、 Me_2SiCl_2 、 H_2SiCl_2 、 $\text{MeSi}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{MeO})_4\text{Si}$ 、 $(\text{EtO})_4\text{Si}$ 或其衍生物。其他用作矽前驅物的烷胺基矽烷化合物包括 $(\text{RR}'\text{N})_{4-n}\text{SiH}_n$ ，其中 R

或 R' 為獨立的氫、甲基、乙基、丙基或丁基。並且 $n=0 \sim 3$ 。其他烷氧基矽烷可通過一般化學式 $(RO)_{4-n}SiL_n$ 描述，其中 R=甲基、乙基、丙基或丁基且 $L=H$ 、OH、F、Cl、Br 或 I 及其混合物。另外，較高的烷基可用作本發明部分實施例中的矽前驅物。較高的烷基在共同轉讓的美國專利公開號 No.US 2004/0224089 A1 中揭示，在此引入其全部內容作為參考。在部分實施例中，矽前驅物可包括三(二甲基胺基)矽烷 $((Me_2N)_3SiH$ 或三-DMAS)、肆(二甲基胺基)矽烷 $((Me_2N)_4Si$ 或 TDMAS) 或其他二烷基胺基矽烷，而在其他實施例中矽前驅物可包含矽烷 (SiH_4) 或矽烷醇。在又一實施例中，矽前驅物可包含六氯二矽烷 (HCDS)。在再一實施例中，矽前驅物可包含肆-乙氧基-矽烷 (TEOS)。

用於在 ALD 製程中形成矽酸鈣的氧化源可包含氧氣 (O_2)、臭氧 (O_3)、原子氧 (O)、過氧化氫 (H_2O_2)、一氧化二氮 (N_2O)、一氧化氮 (NO)、五氧化二氮 (N_2O_5)、二氧化氮 (NO_2)、水 (H_2O)、乙醇及其衍生物或組合。在示例性實施例中，氧化源包含水 (H_2O)。

與不存在催化劑情形下相較，當使用水作為氧化源時，供應催化劑允許 ALD 能以較快速度和較低溫度下進行。可使用的催化劑的實施例包括氮和吡啶。吡啶和水可相互作用。因此，當水和吡啶一起穿過相同的進入導管並流到室時，水和吡啶可在到達室之前互相作用。當水和吡啶相互作用時，吡啶不再有效地用作催化劑，因此不增加 ALD 沉積速度。

第 96142912 號專利案 100 年 6 月修正

互作用而消耗。當執行吡啶浸泡時，額外的吡啶可根據需要與氧化劑並流，與矽前驅物並流，以及與鉛前驅物並流。在一個實施例中，當矽前驅物和隨後的水輸送到室時，執行吡啶浸泡並且將吡啶持續流到室中。在另一實施例中，在水輸送和矽前驅物輸送期間，執行吡啶浸泡並且停止吡啶輸送。在又一實施例中，當鉛前驅物以及隨後水輸送到室時，吡啶浸泡執行並且將吡啶持續流到室中。在再一實施例中，在水輸送和鉛前驅物輸送期間，執行吡啶浸泡並停止吡啶輸送。吡啶允許在低溫(諸如從攝氏約 100 度到約 300 度)下發生反應。在一個實施例中，溫度範圍為約攝氏 150 度到約 200 度。隨著溫度降低，矽酸鉛的生長速度增加。

當使用氮作為催化劑時，用與上述關於吡啶浸泡相似的方式執行氮浸泡。氮可使用相同或個別的入口，與鉛和矽前驅物並流到室。當前驅物流到室時，還可停止氮流。當將氧化源提供到室時，可額外地將氮提供到室。可使用相同的入口或使用與氧化源個別的入口提供氮。另外，在引入氧化源之前，可執行或不執行氮浸泡。

第 2 圖是根據本發明一實施例的沉積方法的流程圖 200。首先，可放置一個或多個基板到製程室中(步驟 202)。然後，基板可選地暴露於吡啶浸泡。吡啶浸泡發生至少 10 秒。在可選的吡啶浸泡之後，將鉛前驅物的脈衝引入到室(步驟 204)。當鉛前驅物引入到室時，可選地將吡啶提供到室。

第96142912號專利案(100年6月修正)

引入到室(步驟220)。由於吡啶從浸泡步驟及已存在於室內，所以存在足夠的吡啶作為催化劑。在將基板暴露於氧化源(諸如 H_2O)之後，可在上述條件下執行另一抽吸和/或淨化迴圈(步驟222)。

在抽吸和/或淨化室之後，可測量矽酸鉛層的厚度以確定是否已經達到預定的矽酸鉛厚度(步驟224)。如果還沒有達到預定厚度，則可重複沉積順序。如果已經達到了預定厚度，則製程終止(步驟226)。

第3圖是根據本發明另一實施例的沉積方法流程圖300。首先，將一個或多個基板放置在製程室中(步驟302)。然後基板可選地暴露於氮浸泡。氮浸泡發生至少10秒。在可選的氮浸泡之後，可將鉛前驅物的脈衝引入到室(步驟304)。當鉛前驅物引入到室時，可選地將氮提供到室。

在鉛前驅物的脈衝之後，可如上述淨化和/或抽吸室(步驟306)。在抽吸和/或淨化之後，可發生氮浸泡(步驟308)。在氮浸泡之後，氧源(諸如水)的脈衝可引入到室(步驟310)。當氧源引入到室時，可選地將氮並流到室中。可經由相同的導管或經由個別的導管，將氮和氧源(諸如水)提供到室。

在將氧源脈衝提供到室之後，可如上所述再次抽吸和/或淨化室(步驟312)。在抽吸和/或淨化之後，可選地發生另一氮浸泡。之後，可將矽前驅物脈衝至室中(步驟314)。當將矽前驅物引入到室中時，可選地將氮提供到室。

在矽前驅物脈衝之後，可再次抽吸和/或淨化室（並步驟 316）。

在抽吸和/或淨化之後，基板可暴露於另一氣浸泡（步驟 318）。氣浸泡可在與上述氣浸泡相同的處理條件下發生。在氣浸泡之後，可將氧化源（諸如 H_2O ）脈衝引入到室（步驟 320）。在基板暴露於氧化源（諸如 H_2O ）之後，可在如上所述條件下執行另一抽吸和/或淨化迴圈（步驟 322）。

在已經抽吸和/或淨化室之後，可測量矽酸鉛的厚度以確定是否已經達到預定的矽酸鉛厚度（步驟 324）。如果還沒有達到預定厚度，則重複沉積程序。如果已經達到了預定厚度，則製程終止（步驟 326）。

第 4 圖是根據本發明又一實施例的沉積方法的流程圖 400。首先，將一個或多個基板放置在製程室中（步驟 402）。可將鉛前驅物的脈衝引入到室（步驟 404）。可選地，吡啶可利用與上所述相似的方式，與鉛前驅物並流到室。在鉛前驅物脈衝之後，可如上所述淨化和/或抽吸室（步驟 406）。

在抽吸和/或淨化之後，將氧源（諸如水）的脈衝引入到室（步驟 408）。在將氧源引入到室時，吡啶可並流到室中。吡啶和水將具有個別的入口以流入室，因而水和吡啶不經由相同的導管和入口同時流入室。

在已經將氧源和吡啶提供到室之後，可如上所述再次抽吸和/或淨化室（步驟 410）。之後，矽前驅物可脈衝到室中（步驟 412）。可選地，吡啶可利用與上所述相似的方式

式，與矽前驅物並流到室。在矽前驅物脈衝之後，可再次抽吸和/或淨化室（步驟 414）。

在抽吸和/或淨化之後，可將氧化源（諸如 H_2O ）的脈衝引入到室（步驟 416）。當將氧源引入到室時，吡啶可並流到室中。吡啶和水將具有個別的入口，以流入室，以使水和吡啶不經由相同的導管和入口同時流入室。在將基板暴露於氧化源（諸如 H_2O ）之後，可以上述條件執行另一抽吸和/或淨化迴圈（步驟 418）。

在已經抽吸和/或淨化室之後，可測量矽酸鉛層的厚度以確定是否已經達到了預定矽酸鉛厚度（步驟 420）。如果還沒有達到預定厚度，則重複沉積程序。如果已經達到了預定厚度，則製程終止（步驟 422）。

第 5 圖是根據本發明再一實施例沉積方法的流程圖 500。首先，將一個或多個基板放置在製程室中（步驟 502）。可將鉛前驅物的脈衝引入到室（步驟 504）。可選地，氮可利用與上述相似的方式，與鉛前驅物並流到室。在鉛前驅物脈衝之後，可如上述淨化和/或抽吸室（步驟 506）。

在抽吸和/或淨化之後，可將氧源（諸如水）的脈衝引入到室（步驟 508）。當將氧源引入到室時，氮可並流入室。水和氮可經由個別的導管和入口，或經由相同的導管和入口並流。

在已經將氧源脈衝和氮提供到室之後，可如上所述再次抽吸和/或淨化室（步驟 510）。之後，可將矽前驅物脈衝入室中（步驟 512）。可選地，氮可利用上述的方式，與

矽前驅物並流入室。在矽前驅物脈衝之後，可再次抽吸和/或淨化室（步驟 514）。

在抽吸和/或淨化之後，氧化源（諸如 H_2O ）的脈衝可引入到室（步驟 516）。當將氧源引入到室時，氮可並流入室中。氮和水可如上述流過相同或個別的導管和入口。在基板暴露於氧化源（諸如 H_2O ）之後，可在上述的條件下，執行另一抽吸和/或淨化迴圈（步驟 518）。

在已經抽吸和/或淨化室之後，可測量矽酸鋁層的厚度以確定是否已經達到了預定矽酸鋁厚度（步驟 520）。如果還沒有達到預定厚度，則重複沉積程序。如果已經達到了預定厚度，則製程終止（步驟 522）。

應該理解，當所述指參照處理一基板描述時，還可以處理多個基板。例如，可在批次處理室中處理約 2 個基板、約 25 個基板、約 50 個基板或者約 100 個基板。另外，吡啶浸泡可發生約 1 秒至約 90 分鐘，或 1 分鐘至約 20 分鐘的時間周期。可選地，吡啶浸泡可發生約 30 秒至 60 分鐘，或約 20 分鐘至約 40 分鐘。在又一可選實施例中，吡啶浸泡可發生約 1 分鐘至約 40 分鐘。

藉由提供吡啶浸泡和/或經由個別的導管線路並流吡啶和 H_2O ，有足夠的吡啶到達室，並因此達到基板表面，以確保吡啶作為催化劑。藉由在 H_2O 氧化氣體中，使用吡啶用作催化劑，矽酸鋁 ALD 可在約 150 攝氏度到約 200 攝氏度的溫度範圍下，以較高的速度發生。另外地，通過提供氮浸泡和/或氮與氧化源並流，矽酸鋁層可通過 ALD

在約 150 攝氏度到約 200 攝氏度的溫度範圍下，以較高的速度發生。

雖然前述涉及本發明的實施例，但是在不脫離本發明的基本範圍的情形下，本發明還承認其他和進一步的實施例，並且本發明的範圍由以下的申請專利範圍界定。

【圖式簡單說明】

爲了能詳細理解本發明的上述特徵，將參照實施例對以上的概述進行更加詳細的描述，其中部分實施例在附圖中示出。然而，應該理解，附圖僅示出了本發明的典型實施例，因此不應理解爲本發明範圍的限定，因爲本發明還承認其他等效實施例。

第 1A 圖是根據本發明的一個實施例的裝置 100 的示意性視圖；

第 1B 圖是根據本發明的一個實施例的注射器的示意性視圖；

第 2 圖是根據本發明的一個實施例的沉積方法的流程圖 200；

第 3 圖是根據本發明的另一實施例的沉積方法的流程圖 300；

第 4 圖是根據本發明又一實施例的沉積方法的流程圖 400；

第 5 圖是根據本發明的再一實施例的沉積方法的流程

第96142912號專利案(100年6月修正)

五、中文發明摘要：

本發明公開一種高介電常數矽酸鹽原子層沉積方法。爲了產生矽酸鈺層，基板可暴露於鈺前驅物脈衝、氧化劑脈衝、矽前驅物脈衝和其他氧化劑脈衝。催化劑可額外地與一種或多種反應物經由個別的入口流入室中。選擇性地，催化劑可在反應物引入到浸泡程序之前，流入到室。經由個別的入口並流催化劑，或者藉由執行催化劑浸泡，可在快速和/或在低溫下執行矽酸鈺的形成。

六、英文發明摘要：

A high-k silicate atomic layer deposition method is disclosed. To produce a hafnium silicate layer, a substrate may be exposed to a pulse of a hafnium precursor, a pulse of an oxidizer, a pulse of a silicon precursor, and a pulse of another oxidizer. A catalyst may additionally be co-flowed with one or more reactants into the chamber through a separate inlet. Alternatively, the catalyst may be flowed to the chamber before the reactant is introduced in a soaking procedure. By either co-flowing the catalyst through separate inlets or by performing a catalyst soak, hafnium silicate formation may proceed at a fast rate and/or at a low temperature.

公告本

第96142912號專利案(00年10月修正

十、申請專利範圍：

年 月 日修正替換頁
 100. 10. 21

1. 一種高介電常數矽酸鹽沉積方法，依序地包含：

- (a) 在一室中放置至少一基板；
- (b) 將該至少一基板暴露於一鋁前驅物；
- (c) 將該至少一基板暴露於一第一吡啶浸泡；
- (d) 將該至少一基板暴露於一第一氧化源；
- (e) 將該至少一基板暴露於一矽前驅物；
- (f) 將該至少一基板暴露於一第二吡啶浸泡；以及接
著
- (g) 將該至少一基板暴露於一第二氧化源。

2. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中該矽前驅物選自由六氯二矽烷及肆-乙氧基-矽烷所組成之群組。

3. 如申請專利範圍第1項所述的方法，進一步包含：
將該至少一基板暴露於一淨化氣體。

4. 如申請專利範圍第1項所述的方法，其中該鋁前驅物是選自由肆(二甲基胺)鋁(TDMAH)、肆(乙基甲基胺)鋁(TEMAH)、肆(二乙基胺)鋁(TDEAH)及四氯化鋁(HfCl₄)所組成之群組。

5. 如申請專利範圍第1項所述的方法，進一步包含：

年	月	日	修正	替換	頁
100.	10.	21			

重複 (b) - (g) 步驟一次或多次。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該第一和第二氧化源選自由水 (H_2O)、臭氧 (O_3)、氧氣 (O_2) 及氧自由基所組成之群組。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該矽前驅物包含六氯二矽烷。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該矽前驅物包含肆-乙氧基-矽烷。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括二或更多個基板。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括約 50 個基板。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該矽前驅物為肆-乙氧基-矽烷，且該鈐前驅物為肆(二甲基胺)鈐 (TDMAH)。

12. 一種高介電常數矽酸鹽沉積方法，依序地包含：

年	月	日	修正	替換	頁
100	10	21			

- (a) 將至少一基板放置在一室中；
- (b) 將該至少一基板暴露於一高介電常數前驅物；
- (c) 將該至少一基板暴露於一第一氧化源和吡啶，該吡啶和該第一氧化源經過不同的入口流入該室中；
- (d) 將該至少一基板暴露於一矽前驅物；以及接著
- (e) 將該至少一基板暴露於一第二氧化源和吡啶，該吡啶和該第二氧化源經過不同的入口流入該室中。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中該矽前驅物選自由六氯二矽烷及肆-乙氧基-矽烷所組成之群組。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述的方法，其中該矽前驅物包括六氯二矽烷。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述的方法，其中該矽前驅物包括肆-乙氧基-矽烷。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，進一步包含：
將該至少一基板暴露於一淨化氣體。

17. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中該高介電常數前驅物是選自由肆(二甲基胺)鈐(TDMAH)、肆(乙基甲基胺)鈐(TEMAH)、肆(二乙基胺)鈐(TDEAH)及四氯化鈐

100. 10. 21 年 月 日 修正 替換頁

所組成之群組的鉛前驅物。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述的方法，其中該氧化源為 O_2 ，該鉛前驅物為四氯化鉛，且該矽前驅物為肆-乙氧基-矽烷。

19. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，進一步包含：
重複 (b) - (e) 步驟一次或多次。

20. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中該第一和 second 氧化源選自由水 (H_2O)、臭氧 (O_3)、氧氣 (O_2) 及氧自由基所組成之群組。

21. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括二或更多個基板。

22. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括約 50 個基板。

23. 一種矽酸鉛沉積方法，依序地包含：

將至少一基板放置在一室中；

將該至少一基板暴露於一鉛前驅物；

將該至少一基板暴露於水和吡啶，該水和吡啶經由不

年	月	日	修正	替換	頁
100	10	21			

同的入口流入該室中；

將該至少一基板暴露於六氯二矽烷；以及接著

將該至少一基板暴露於水和吡啶，該水和吡啶經過不同的入口流入該室中。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括二或更多個基板。

25. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中位於該室中的該至少一基板包括約 50 個基板。

26. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，進一步包含在將該至少一基板暴露於該銦前驅物之前，將該至少一基板暴露於吡啶。