(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201319295 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101134509 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C23C16/20 (2006.01)* *C23C16/455 (2006.01)*
(30)優先權：2011/09/23 美國 61/538,600
(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
美國
(72)發明人：湯普森大衛 THOMPSON, DAVID (CA) ；安瑟斯傑佛瑞W ANTHIS, JEFFREY W. (US)
(74)代理人：蔡坤財；李世章
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

來自金屬脒鹽前驅物與鋁前驅物的金屬鋁合金膜

METAL-ALUMINUM ALLOY FILMS FROM METAL AMIDINATE PRECURSORS AND ALUMINUM PRECURSORS

(57)摘要

本發明描述一種使用金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物沉積金屬鋁膜之方法。此類金屬鋁膜可包括金屬鋁碳化物膜、金屬鋁氮化物膜及金屬鋁碳氮化物膜。鋁前驅物可為烷基鋁前驅物或胺鋁烷(amine alane)。

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201319295 A1
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：101134509 (22)申請日： 中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日
(51)Int. Cl.： *C23C16/20 (2006.01)* *C23C16/455 (2006.01)*
(30)優先權：2011/09/23 美國 61/538,600
(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
美國
(72)發明人：湯普森大衛 THOMPSON, DAVID (CA) ；安瑟斯傑佛瑞W ANTHIS, JEFFREY W. (US)
(74)代理人：蔡坤財；李世章
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

來自金屬脒鹽前驅物與鋁前驅物的金屬鋁合金膜

METAL-ALUMINUM ALLOY FILMS FROM METAL AMIDINATE PRECURSORS AND ALUMINUM PRECURSORS

(57)摘要

本發明描述一種使用金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物沉積金屬鋁膜之方法。此類金屬鋁膜可包括金屬鋁碳化物膜、金屬鋁氮化物膜及金屬鋁碳氮化物膜。鋁前驅物可為烷基鋁前驅物或胺鋁烷(amine alane)。

201319295

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫）

※ 申請案號：101134509

※ 申請日期：2012年9月20日　　※IPC分類：C23C 16/40 16/455

一、發明名稱：(中文/英文)

來自金屬脒鹽前驅物與鋁前驅物的金屬鋁合金膜

METAL-ALUMINUM ALLOY FILMS FROM METAL AMIDINATE PRECURSORS AND ALUMINUM PRECURSORS

二、中文發明摘要：

本發明描述一種使用金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物沉積金屬鋁膜之方法。此類金屬鋁膜可包括金屬鋁碳化物膜、金屬鋁氮化物膜及金屬鋁碳氮化物膜。鋁前驅物可為烷基鋁前驅物或胺鋁烷(amine alane)。

三、英文發明摘要：

Described are methods for deposition of metal-aluminum films using metal amidinate precursors and aluminum precursors. Such metal-aluminum films can include metal aluminum carbide, metal aluminum nitride and metal aluminum carbonitride films. The aluminum precursors may be alkyl aluminum precursors or amine alanes.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　無　）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體係關於沉積金屬鋁合金薄膜之方法及使用此類方法沉積的膜。特定言之，本發明係關於金屬鋁膜、金屬鋁碳化物膜、金屬鋁氮化物膜及金屬鋁碳氮化物膜之沉積。

【先前技術】

基板表面上之薄膜沉積是各種工業中的重要製程，包括半導體處理、擴散阻障層塗層及用於磁性讀/寫頭之介電質。在半導體工業中，特定言之，微型化(miniaturization)需要薄膜沉積之原子能級控制以產生高縱橫比結構上的保形塗層。一種用於以原子層控制及保形沉積之薄膜沉積之方法係原子層沉積(Atomic Layer Deposition;ALD)，該方法使用連續的自限制表面反應以形成控制在埃(Ångstrom)或單層能級處的精確厚度層。大部分 ALD 製程係基於沉積二元化合物膜之二元反應序列。兩個表面反應之每一者依序地發生，且因為此兩個表面反應係自限制的，所以可以原子能級控制沉積薄膜。因為表面反應係順序的，所以兩個氣相反應物不接觸，且可形成及沉積顆粒的氣相反應可能受到限制。表面反應之自限制性質亦允許反應在每個反應循環期間被驅動完成，產生連續的及無微孔的膜。

ALD 已用於將金屬及金屬化合物沉積於基板表面上。Al_2O_3 沉積係說明 ALD 之順序的及自限制的反應特性之典型的 ALD 製程之實例。Al_2O_3 ALD 習知地使用三甲基鋁（TMA，經常被稱為反應「A」或「A」前驅物）及 H_2O（經常被稱為「B」反應或「B」前驅物）。在二元反應之步驟 A 中，羥基表面物種與汽相 TMA 反應以產生表面結合的 $AlOAl(CH_3)_2$ 及氣相 CH_4。此反應受到表面上反應部位之數目的自限制。在二元反應之步驟 B 中，表面結合的化合物之 $AlCH_3$ 與汽相 H_2O 反應以產生結合至表面的 AlOH 及氣相 CH_4。此反應受在表面結合的 $AlOAl(CH_3)_2$ 上可用反應部位之有限數目的自限制。在反應之間及在反應循環之間淨化氣相反應產物及未反應的汽相前驅物之 A 及 B 之後續循環產生基本上線性方式的 Al_2O_3 增長以獲得所欲膜厚度。

儘管經常期望完美飽和的單層，但是實務上此目標很難實現。進一步 ALD 開發之典型方法係決定現行的化學作用是否適合於 ALD。雖然已開發了一些對於使用過渡金屬鹵化物及烷基鋁前驅物之某些過渡金屬鋁層沉積係有效的的製程，但大體上用於金屬鋁層之沉積之 ALD 製程還沒有取得用於商業上應用的足夠成功。需要大範圍金屬在商業上可行之新沉積化學製程。本發明藉由提供被特定設計及最佳化以利用原子層沉積製程的新穎前驅物組合解決此問題。

【發明內容】

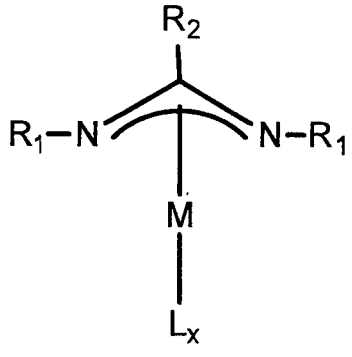
本發明之一個態樣有關於沉積金屬鋁層之方法，該方法包含以下步驟：將基板表面暴露於金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物之脈衝以在基板表面上形成金屬鋁層，其中金屬脒鹽前驅物包含 p 或 f 嵌段金屬且鋁前驅物包含烷基鋁前驅物或胺鋁烷。在各種實施例中，基板表面在金屬鋁層之形成期間不暴露於氧化劑。

在此態樣之一或更多個實施例中，金屬鋁層包含金屬鋁碳化物層、金屬鋁氮化物層或金屬鋁碳氮化物層。在一些實施例中，金屬鋁層包含小於 5、4、3、2、1、0.5、0.25、0.1、0.05 或 0.01 重量%的氧。

在此態樣之某些實施例中，加熱基板至大約 100℃至大約 500℃之溫度。

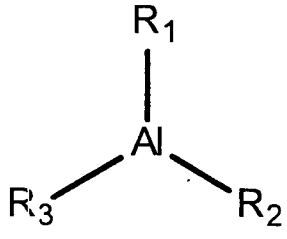
根據一或更多個實施例，基板表面順序地、同時地或實質上同時地暴露於脈衝。在一些實施例中，沉積製程係原子層沉積製程。

在一或更多個實施例中，金屬脒鹽前驅物具有由以下化學式表示的結構：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基，M 為 p 或 f 嵌段金屬，L_x 為 x 個配位基，x 為 1 至 4 之數字，且其中每一 L 獨立地作為與另一 L 相同或不同的配位基。在一些實施例中，一或更多個 L's 係胂配位基。在又一實施例中，金屬胂鹽前驅物包含三(N,N'-二異丙基甲胂)化鑭。

此態樣之一或更多個實施例使用具有由以下化學式表示的結構之烷基鋁前驅物：



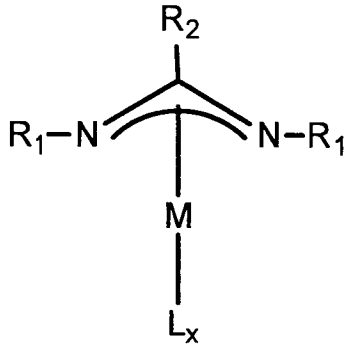
其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。在一個實施例中，R_1、R_2 及 R_3 為相同的。在其他實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁、三乙基鋁及氫化二甲基鋁之一或更多者。根據一些實施例，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁。

在一或更多個實施例中，鋁前驅物係胺鋁烷。胺鋁烷可為配位至三級胺的鋁烷。在一些實施例中，三級胺具有小於 250 g/莫耳的分子量。

根據一或更多個實施例，沉積製程進一步包含以下步驟：將基板表面暴露於包含第二 p 或 f 嵌段金屬的第二金屬胂鹽前驅物。在一些實施例中，第二金屬胂鹽前驅物包含 f 嵌段金屬。

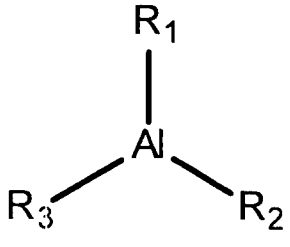
本發明之另一態樣有關於藉由原子層沉積沉積金屬鋁層之方法，該方法包含以下步驟：將基板表面順序地暴露於金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物之交替脈衝以在基板表面上形成金屬鋁層。根據此態樣之一或更多個種實施例，基板表面在金屬鋁層之形成期間不暴露於氧化劑。在一些實施例中，金屬鋁層不含氧化物。

在此態樣之一或更多個實施例中，金屬脒鹽前驅物具有由以下化學式表示的結構：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基，M 為 p 或 f 嵌段金屬，L_x 為 x 個配位基，x 為 1 至 4 之數字，且其中每一 L 獨立地作為與另一 L 相同或不同的配位基。在一些實施例中，M 係 f 嵌段金屬。

根據一或更多個實施例，鋁前驅物係具有由以下化學式表示的結構之烷基鋁前驅物：



其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。

在一或更多個實施例中，鋁前驅物係胺鋁烷。胺鋁烷可為配位至三級胺的鋁烷。在一些實施例中，三級胺具有小於 250 g/莫耳的分子量。

在此態樣之一些實施例中，金屬鋁層包含金屬鋁碳化物層、金屬鋁氮化物層或金屬鋁碳氮化物層。根據一或更多個實施例，加熱基板至大約 100℃至大約 500℃之溫度。

根據一些實施例，一或更多個 L's 係脒配位基。在進一步實施例中，金屬脒鹽前驅物包含三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭。

在一或更多個實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁、三乙基鋁及氫化二甲基鋁之一或更多者。在一些實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁。

本發明之又一態樣有關於藉由原子層沉積沉積鑭鋁層之方法，該方法包含以下步驟：將基板表面順序地暴露至三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭及三甲基鋁之交替脈衝以在表面上形成鑭鋁層。在一些實施例中，鑭鋁層包含碳化鑭鋁。在一或更多個實施例中，加熱基板至大約 100℃至大約 500℃之溫度。

本發明之另一態樣有關於藉由本文描述之方法之一者沉積的金屬鋁層。在一或更多個實施例中，金屬鋁層具有在自大約 1 nm 至大約 10 nm 之範圍中的厚度。在一

些實施例中，金屬鋁層係小於5重量%的氧。

【實施方式】

在描述本發明之若干示範性實施例之前，應瞭解本發明不局限於在以下描述中闡述的構造細節或製程步驟。本發明可有其他實施例且可以多種方式實踐或執行本發明。亦應瞭解本文可使用具有特定立體化學之結構式說明本發明之錯合物及配位基。此等說明意欲僅作為實例且不欲看作將所揭示的結構限制至任一特定立體化學。相反地，所說明的結構意欲涵蓋具有所指示的化學式之所有此類錯合物及配位基。

在整個此說明書中對「一個實施例」、「某些實施例」、「一或更多個實施例」或「實施例」的提及意指關於實施例描述之特定特徵結構、結構、材料或特性被包括在本發明之至少一個實施例中。因此，在整個此說明書中的各個地方中出現的諸如「在一或更多個實施例中」、「在某些實施例中」、「在一個實施例中」或「在實施例中」之用語未必指本發明之同一個實施例。此外，在一或更多個實施例中可以任一適合的方式組合特定特徵結構、結構、材料或特性。

在一或更多個實施例中，主要由金屬及鋁組成之膜及在一些實施例中主要由碳及/或氮組成之膜係被沉積在基板上。此類膜可具有n金屬膜特性且可用作金屬閘極

材料。因此，根據一或更多個實施例，金屬鋁膜不含氧化物，因為氧的存在使膜之介電常數增加且使膜不適合用作金屬閘極材料。

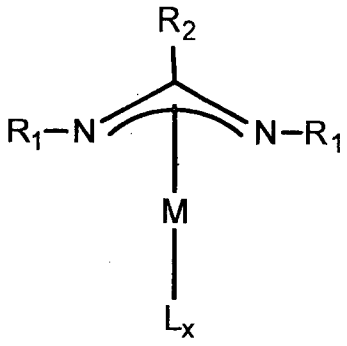
如本文所使用，「不含氧化物」意指金屬鋁膜之氧含量低於某一可容許的臨限值。在一個實施例中，「不含氧化物」膜含有小於 5 重量%的氧。在一些實施例中，金屬鋁層包含小於 5、4、3、2、1、0.5、0.25、0.1、0.05 或 0.01 重量%的氧。

如本文所使用，「實質上同時地」係指共同流動或者在兩個組份之暴露區之間的僅重疊區。

根據本發明之一個態樣，使用金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物將金屬鋁膜沉積在基板表面上。在一或更多個實施例中，基板表面順序地、同時地或實質上同時地暴露於脈衝。在一些實施例中，可藉由將基板表面順序地暴露於金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物之交替脈衝沉積膜。

金屬脒鹽前驅物通常比對應的金屬鹵化前驅物具有較佳的蒸氣壓。對於許多金屬，金屬氯化物不具有允許金屬輸送的充足的蒸氣壓。因此，金屬脒鹽前驅物之使用擴大了可經由原子層沉積或其他沉積製程沉積的金屬之範圍。

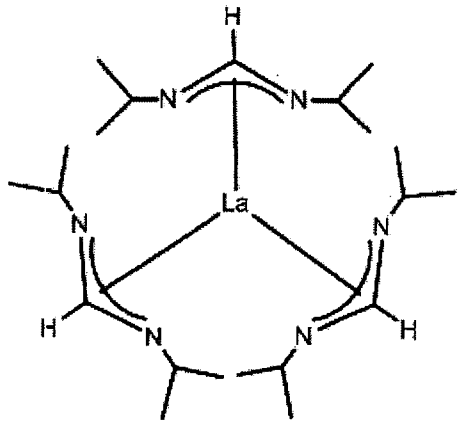
在一個實施例中，金屬脒鹽前驅物包含可由化學式(I)表示的金屬配位錯合物：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基。M 為任何 p 或 f 嵌段金屬。L_x 可為任何配位基集合，其中 x 為 1 至 4 之數字，且其中每一 L 作為與另一 L 之相同或不同的配位基。在一個實施例中，L_x 包含額外的胂配位基。在一些實施例中，M 係 f 嵌段金屬。

在化學式(I)之所有上述配位基中，可選擇 R 基團取代基以控制金屬配位錯合物之特性。可選擇 R_1 以調節前驅物之立體化學(sterics)。應選擇立體化學以使前驅物不變得過於龐大，且蒸氣壓將跌至汽相沉積之不可使用用的水平。

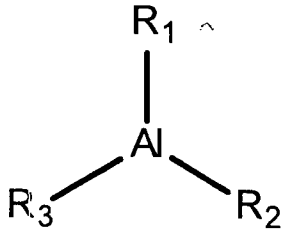
根據一些實施例，金屬胂鹽前驅物包含三(N,N'-二異丙基甲胂)化鑭，該三(N,N'-二異丙基甲胂)化鑭具有化學式(II)之結構：



三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭可購自 Dow Chemical Company。

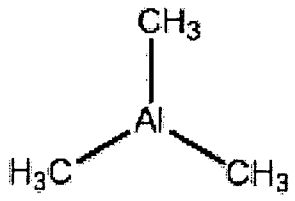
除金屬脒鹽前驅物之外，第二前驅物亦用於沉積製程中。此第二前驅物係鋁前驅物，該鋁前驅物用於為膜供應鋁。若金屬鋁膜包含金屬鋁碳化物膜或金屬鋁碳氮化物膜，則鋁前驅物亦可為碳源。在一或更多個實施例中，鋁前驅物可為烷基鋁前驅物或胺鋁烷。

根據一或更多個實施例，鋁前驅物係可由化學式(III)表示的烷基鋁前驅物：



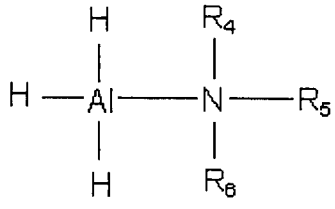
其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。

在一個實施例中，R_1、R_2 及 R_3 係相同的官能基，亦即，全部為氫或全部為相同的烷基。在一些實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁(Trimethyl Aluminum; TMA)、三乙基鋁(Triethyl Aluminum; TEA)及氫化二甲基鋁(Diimethylaluminumhydride; DMAH)中之一或更多者。TMA、TEA 及 DMAH 全部為商業上可得的化合物。在一些實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁，該三甲基鋁具有化學式(IV)之結構：



鋁前驅物亦可為胺鋁烷。在一或更多個實施例中，胺鋁烷可為配位至三級胺的鋁烷。在一些實施例中，胺係三級胺。一些實施例規定三級胺具有小於或等於 250 g/莫耳的分子量。

在一或更多個實施例中，胺鋁烷係由化學式(V)之結構表示：



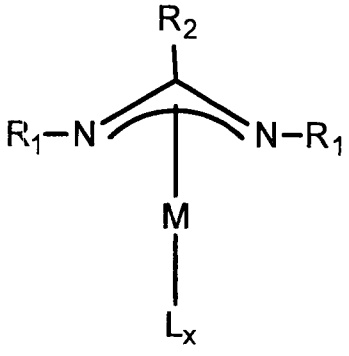
其中 R_4、R_5 及 R_6 各自獨立地為 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。在一或更多個實施例中，R_4、R_5 及 R_6 中之二或更多者可形成諸如具有 N-甲基吡咯啶之環狀結構。

根據一或更多個實施例，沉積製程進一步包含以下步驟：將基板表面暴露於包含第二 p 或 f 嵌段金屬的第二金屬脒鹽前驅物。在一些實施例中，第二金屬脒鹽前驅物包含 f 嵌段金屬。當使用二或更多個金屬脒鹽前驅物時，可將基板順序地、同時地或實質上同時地暴露於兩種前驅物。

某些實施例有關於包含氮之金屬鋁層（諸如金屬鋁氮化物膜或金屬鋁碳氮化物膜）。在此等實施例中，併入膜

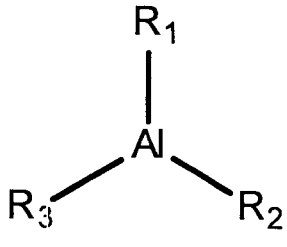
的氮可來源於金屬脒鹽前驅物中的脒配位基。

本發明之另一態樣係關於藉由原子層沉積沉積金屬鋁層之方法，該方法包含以下步驟：將基板表面順序地暴露至金屬脒鹽前驅物及鋁前驅物之交替脈衝以在基板表面上形成金屬鋁層。根據此態樣之實施例，金屬脒鹽前驅物具有由化學式(I)表示之結構：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基。M為任何p或f嵌段金屬。L_x 為x個配位基，其中x為1至4之數字，且其中每一L作為與另一L之相同或不同的配位基。在一或更多個實施例中，L_x 包含額外的脒配位基。在一些實施例中，M係f嵌段金屬。

根據此態樣之鋁前驅物可為具有由化學式(III)表示之結構的烷基鋁前驅物：

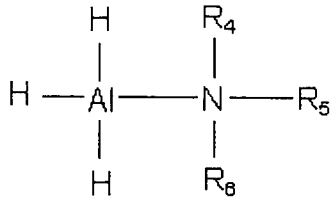


其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或 C_1-C_8 直鏈或支

鏈烷基。

鋁前驅物亦可為胺鋁烷。在一或更多個實施例中，胺鋁烷可為配位至三級胺的鋁烷。在一些實施例中，胺係三級胺。一些實施例規定三級胺具有小於或等於 250 g/莫耳的分子量。

在一或更多個實施例中，胺鋁烷係由化學式(V)之結構表示：



其中 R_4、R_5 及 R_6 各自獨立地為 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。在一或更多個實施例中，R_4、R_5 及 R_6 中之二或更多者可形成諸如具有 N-甲基吡咯啶之環狀結構。

在一或更多個實施例中，金屬鋁層包含金屬鋁碳化物層、金屬鋁氮化物層或金屬鋁碳氮化物層。根據一或更多個實施例中，金屬鋁層不含氧化物。

在一些實施例中，一或更多個 L's 係脒配位基。金屬脒鹽前驅物可包含三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭。

根據一或更多個實施例，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁、三乙基鋁及氫化二甲基鋁中之一或更多者。在一些實施例中，烷基鋁前驅物包含三甲基鋁。

本發明之又一態樣係關於藉由原子層沉積沉積鑭鋁層之方法，該方法包含以下步驟：將基板表面順序地暴露

至三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭及三甲基鋁之交替脈衝以在表面上形成鑭鋁層。在一或更多個實施例中，鑭鋁層不含氧化物。在一些實施例中，鑭鋁層包含碳化鑭鋁。

基於用於金屬脒鹽之經選擇的配位基之性質及鋁前驅物之性質將選擇用於 ALD 反應之反應條件。可以減壓執行沉積。金屬脒鹽之蒸氣壓應足夠低以在此類應用中實踐。基板溫度應足夠高以使表面處金屬原子之間的鍵保持完整並防止氣體反應物之熱分解。儘管如此，基板溫度亦應足夠高以使源材料（亦即，反應物）保持處於氣相並為表面反應提供充足的活化能。適宜溫度取決於所使用的具體前驅物及壓力。根據一或更多個實施例，加熱基板至大約 100℃至大約 500℃之溫度。

可使用此項技術中已知的方法評估供本發明之 ALD 沉積方法使用之前驅物之性質，從而允許選擇用於反應的適宜溫度及壓力。一般而言，較低分子量及使配位基範圍之轉動熵增大的官能基之存在導致在典型的輸送溫度及增大的蒸氣壓處產生液體的熔點。

供本發明之沉積方法使用的最佳化金屬脒鹽前驅物將具有對充足的蒸氣壓、在經選擇的基板溫度處充足的熱穩定性及充足的反應性之所有要求，以在基板之表面上產生自限制反應而在薄膜中無不必要的雜質或無縮合作用。充足的蒸氣壓確保源化合物之分子以足夠濃度存在於基板表面處以賦能完全的自飽和反應。充足的熱穩定性確保源化合物不會經受在薄膜中產生雜質的熱分解。

包括（但不限於）由化學式(I)及/或化學式(II)表示的錯合物且具有適當的蒸氣壓性質之任何金屬脒鹽可用於本發明之薄層膜沉積方法。

在ALD製程之示範性實施例中，脈衝輸送第一化學前驅物（「A」），例如，在第一個半反應中，將含有取代基的金屬物種輸送至基板表面。選擇第一化學前驅物「A」，使該第一化學前驅物之金屬與適當的底層物種反應以形成新的自飽和表面。通常藉由排空-抽氣及/或藉由流入惰性淨化氣體移除過量未用的反應物及反應副產物。然後輸送第二化學前驅物（「B」）至表面，其中第二化學前驅物「B」亦與底層反應物種形成自飽和鍵以提供另一自限制及飽和的第二個半反應。通常利用第二淨化週期移除未用的反應物及反應副產物。

為形成另一層，將第一化學前驅物「A」之第二脈衝自第一沉積循環輸送至層，該第二脈衝然後與基板表面上的層反應。然後重複使用A前驅物、B前驅物、A前驅物、B前驅物（通常包括每一脈衝之間的淨化）之脈衝的沉積循環以構建所欲厚度之金屬鋁層。將瞭解「A」、「B」及淨化氣體可同時流動，且基板及/或氣流噴嘴可振盪以使基板按要求順序地暴露於A氣體、淨化氣體及B氣體。

在一些實施例中，第一化學前驅物「A」係金屬脒鹽前驅物且第二化學前驅物「B」係鋁前驅物，但是有可能用以上兩者之任一前驅物開始循環。

前驅物及/或反應物可為氣體、電漿、蒸氣之狀態或對汽相沉積製程有用的其他物態。在淨化期間，通常惰性氣體被引入處理腔室中以淨化反應區或者自反應區移除任何剩餘反應性化合物或副產物。或者，淨化氣體可在整個沉積製程中連續地流動以使在前驅物及反應物之脈衝之間的時間延遲期間僅有淨化氣體流動。

在一或更多個實施例中，可利用至少二種不同類型之含金屬前驅物。因此，可利用含金屬「C」之前驅物，其中含金屬「C」之前驅物不同於含金屬「A」之前驅物，進而提供 ALD 循環 A、B、C、B、A、B、C、B、A、B、C、B…（每一脈衝中間有淨化）。同樣地，可在反應序列中利用不同類型之第二反應物（「D」反應物），在該反應序列中「B」及「D」反應物係不同的以提供反應序列，在該反應序列中利用以下脈衝輸送的 ALD 循環：A、B、C、D、A、B、C、D…（在每一脈衝之間有淨化）。如上所述，不脈衝輸送反應物，而可使氣體自氣體輸送頭或噴嘴同時地流動且可移動基板及/或氣體輸送頭以使基板順序地暴露於氣體。

當然，上述的 ALD 循環僅為多種形成沉積層之 ALD 製程循環之實例。

如本文所使用之沉積氣體或製程氣體係指單一氣體、多種氣體、含有電漿的氣體、一或更多種氣體及/或一或更多種電漿之組合。沉積氣體可含有用於汽相沉積製程之至少一種反應性化合物。反應性化合物在汽相沉積製

程期間可為氣體、電漿、蒸氣狀態。製程亦可含有淨化氣體或載氣且不含有反應性化合物。

如本文所使用之「基板表面」係指形成在基板上的任一基板或材料表面，在製造製程期間在該基板上執行膜處理。舉例而言，可在基板表面上執行處理的該基板表面取決於應用包括以下材料：諸如矽、氧化矽、應變矽、絕緣物上矽(SOI)、摻碳氧化矽、氮化矽、摻雜矽、鍺、砷化鎵、玻璃、藍寶石及諸如金屬、金屬氮化物、金屬合金及其他導電材料之任何其他材料。基板表面上之障壁層、金屬或金屬氮化物包括鈦、氮化鈦、氮化鎢、鉭及氮化鉭、鋁、銅或任何其他對元件製造有用的導體或導電或非導電障壁層。基板可具有各種尺寸，諸如直徑為 200 mm 或 300 mm 的晶圓，以及矩形或方形晶格。可使用本發明之實施例之基板包括（但不限於）半導體晶圓及圖案化或非圖案化晶圓，該等半導體晶圓諸如晶態矽（例如，Si<100>或 Si<111>）、氧化矽、應變矽、鍺矽、摻雜或無摻雜多晶矽、摻雜或無摻雜矽晶圓、諸如 GaAs、GaN、InP 等之 III-V 族材料。基板可暴露於預處理製程以研磨、蝕刻、減少、氧化、羥化、退火及/或烘焙基板表面。

反應物通常為蒸氣或氣體形態。可用載氣輸送反應物。載氣、淨化氣體、沉積氣體或其他製程氣體可含有氮、氫、氬、氖、氦或以上之組合。電漿可用於本文描述之材料之沉積、形成、退火、處理或其他製程。

在一或更多個實施例中，用於製程之各種氣體可經由氣體通道自各個孔洞或出口脈衝輸送至入口，並通過中央通道。在一或更多個實施例中，沉積氣體可順序地脈衝輸送至噴淋頭及通過噴淋頭。或者，如上所述，該些氣體可經由氣體供應噴嘴或氣體供應頭同時地流動且可移動基板及/或氣體供應頭以使基板順序地暴露於氣體。

本發明之另一態樣有關於用於基板上之膜之沉積之裝置以根據如上所述之實施例之任一者執行製程。在一個實施例中，裝置包含用於基板上之膜之 CVD 或 ALD 之沉積腔室。腔室包含支撐基板之製程區。裝置包括與金屬胂鹽前驅物之供應流體連通的第一入口。裝置進一步包括與淨化氣體流體連通的第二入口。裝置進一步包括與鋁前驅物之供應流體連通的第三入口。裝置可進一步包括用於自沉積腔室移除氣體的真空埠。裝置可進一步包括用於供應諸如惰性氣體之一或更多種輔助氣體至沉積腔室的第四入口。裝置可進一步包括用於藉由輻射熱及/或電阻熱加熱基板的構件。

本發明之另一態樣有關於藉由本文描述之方法之任一者沉積的金屬鋁層。在一或更多個實施例中，金屬鋁層具有在自大約 1 nm 至大約 10 nm 之範圍中的厚度。在一些實施例中，金屬鋁層係小於 5 重量%的氧。

在一或更多個實施例中，金屬鋁層包含金屬鋁碳化物層、金屬鋁氮化物層或金屬鋁碳氮化物層。

實例

實例 1–三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭及三甲基鋁之 ALD

藉由三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭及三甲基鋁之原子層沉積在基板上產生碳化鑭鋁層。基板被加熱至大約 400℃之溫度且沉積腔室之壓力為約 5 托。

雖然已參閱特定實施例描述本文之本發明，但是應瞭解此等實施例僅是對本發明之原理及應用的說明。熟習此項技術者將明白可對本發明之方法及裝置進行各種修改及變化而不脫離本發明之精神及範疇。因此，本發明意欲包括落在隨附申請專利範圍及其等效物之範疇內的修改及變化。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種沉積一金屬鋁層之方法，該方法包含以下步驟：

將一基板表面暴露於一脒鹽前驅物及一鋁前驅物之脈衝，以在該基板表面上形成一金屬鋁層，其中該脒鹽前驅物包含一 p 或 f 嵌段金屬且該鋁前驅物包含一烷基鋁前驅物或一胺鋁烷(amine alane)，且附加條件為該基板表面在該金屬鋁層之形成期間不暴露於一氧化劑。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中該基板表面順序地、同時地或實質上同時地暴露於該等脈衝。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中該金屬脒鹽前驅物包含一 f 嵌段金屬。

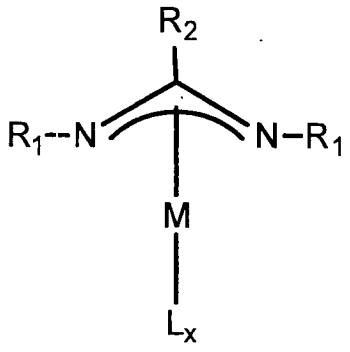
4. 如請求項 1 所述之方法，該方法進一步包含以下步驟：將該基板表面暴露於包含一第二 p 或 f 嵌段金屬的一第二金屬脒鹽前驅物。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中該金屬鋁層包含一金屬鋁碳化物層、一金屬鋁氮化物層或一金屬鋁碳氮化物層。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中該金屬鋁層係小於 5 重量%的氧。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中加熱該基板至約 100℃至約 500℃之一溫度。

8. 如請求項 1 所述之方法，其中該金屬脒鹽前驅物具有由以下化學式表示的一結構：

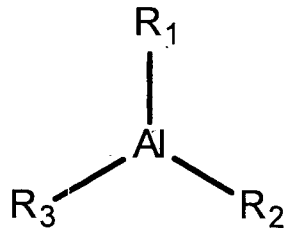


其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或一 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基，M 為 p 或 f 嵌段金屬，L_x 為 x 個配位基，x 為 1 至 4 之一數字，且其中每一 L 獨立地作為與另一 L 相同或不同的配位基。

9. 如請求項 8 所述之方法，其中一或多個 L's 係一脒配位基。

10. 如請求項 8 所述之方法，其中該金屬脒鹽前驅物包含三(N,N'- 二異丙基甲脒) 化鑭 (lanthanum tris(*N,N'*-diisopropylformamidinate))。

11 如請求項 1 所述之方法，其中該鋁前驅物包含具有由以下化學式表示的一結構之一烷基鋁前驅物：



其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或一 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。

12.如請求項 11 所述之方法，其中 R_1、R_2 及 R_3 係相同的。

13.如請求項 11 所述之方法，其中該烷基鋁前驅物包含三甲基鋁(trimethyl aluminum)、三乙基鋁(triethyl aluminum)及氫化二甲基鋁(dimethylaluminumhydride)之一或更多者。

14.如請求項 13 所述之方法，其中該烷基鋁前驅物包含三甲基鋁。

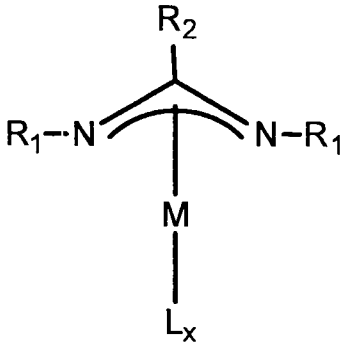
15.如請求項 1 所述之方法，其中該鋁前驅物包含配位至具有小於或等於 250 g/莫耳之一分子量的一三級胺之鋁烷。

16.一種藉由原子層沉積沉積一金屬鋁層之方法，該方法包含以下步驟：

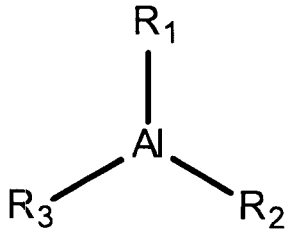
將一基板表面順序地暴露至一金屬脒鹽前驅物及一鋁

前驅物之交替脈衝，以在該基板表面上形成一金屬鋁層，附加條件為該基板表面在該金屬鋁層之形成期間不暴露於一氧化劑，

其中該金屬脒鹽前驅物具有由以下化學式表示的一結構：



其中 R_1 及 R_2 各自獨立地為氫或一 C_{1-8} 直鏈或支鏈烷基，M 為一 f 嵌段金屬，L_x 為 x 個配位基，x 為 1 至 4 之一數字，且其中每一 L 獨立地作為與另一 L 之相同或不同的配位基，且該鋁前驅物係具有由以下化學式表示的一結構的一胺鋁烷或一烷基鋁前驅物：



其中 R_1、R_2 及 R_3 各自獨立地為氫或一 C_1-C_8 直鏈或支鏈烷基。

17.如請求項 16 所述之方法，其中該金屬脒鹽前驅物包含三(N,N'-二異丙基甲脒)化鑭且該鋁前驅物包含三甲基鋁。

18.一種藉由如請求項1之方法沉積之金屬鋁層。

19.如請求項18所述之金屬鋁層，其中該金屬鋁層具有在約1 nm至約10 nm之範圍中的一厚度。

20.如請求項18所述之金屬鋁層，其中該金屬鋁層含小於5重量%的氧。