

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

H01L 21/00

H01L 21/316

C30B 25/02

C23C 16/40

[21] ZL 专利号 00131662.1

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1196172C

[22] 申请日 2000.10.24 [21] 申请号 00131662.1

[30] 优先权

[32] 1999.10.25 [33] US [31] 09/425,945

[71] 专利权人 自由度半导体公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 加莫·拉姆达尼

拉文德兰纳特·德鲁帕德

志仪·J·于

审查员 冀小强

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

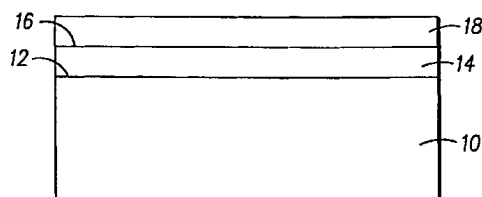
代理人 王永刚

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称 与硅之间具有金属氧化物界面的半
导体构造的制造方法

[57] 摘要

一种半导体构造的制造方法，具有下述步骤：
准备具有表面(12)的硅衬底(10)；用原子层淀积法
在硅衬底(10)的表面(12)上边形成籽晶层(20；
20')。其特征是：在籽晶层(20；20')上边用原
子层淀积法(ALD)形成一层或多层的高介电系数氧
化物(40)。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制造半导体构造的方法，其特征是具有下述步骤：
准备具有表面的硅衬底；
在硅衬底上形成硅氧化物；
通过把金属氧化物层淀积到硅氧化物的表面上，用惰性气体冲洗该金属氧化物层，并使该金属氧化物层与硅氧化物进行反应以形成硅酸盐，从而用原子层淀积法在硅衬底的表面上边形成籽晶层；
在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层的高介电系数氧化物。
2. 权利要求 1 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物的步骤，包括把籽晶层暴露于金属先质中，以形成金属层，用惰性气体冲洗该金属层，把该金属层暴露于具有或不具有等离子体的氧、水、氧化亚氮或一氧化氮中的至少一种之中以使金属层氧化，形成单独的高介电系数氧化单层，然后用惰性气体冲洗该氧化后的单层。
3. 权利要求 1 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：还包括反复进行原子层淀积以形成期望厚度的高介电系数氧化物层的步骤。
4. 一种制造半导体构造的方法，其特征是具有以下步骤：
准备具有表面的硅衬底；
采用氢钝化法，在该硅衬底的表面上形成氢层；
采用原子层淀积法在该氢层的表面上形成籽晶层；
采用原子层淀积法在该籽晶层上形成一层或多层高介电系数氧化物。
5. 权利要求 4 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：用原子层淀积法形成籽晶层的步骤，还包括这样的步骤：解除形成在衬底上边的氢层的吸附，把硅衬底暴露于硅先质和至少一种金属先质中，在硅衬底的表面上边形成硅和金属构成的层，用惰性气体冲洗硅层以

除去任何过剩的硅和金属先质材料，使硅层的表面暴露于具有或不具有等离子体的氧气、水、氧化亚氮或一氧化氮中的至少一种之中以使硅和金属构成的层氧化，形成单独氧化后的单层，然后用惰性气体冲洗该氧化后的单层。

6. 权利要求 5 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：还包括反复进行原子层淀积以形成单层的步骤。

7. 权利要求 4 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物的步骤，包括把籽晶层暴露于金属先质中，以形成金属层，用惰性气体冲洗该金属层，把该金属层暴露于具有或不具有等离子体的氧、水、氧化亚氮或一氧化氮中的至少一种之中以使金属层氧化，形成单独的高介电系数氧化单层，然后用惰性气体冲洗该氧化后的单层。

8. 权利要求 4 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：还包括反复进行原子层淀积以形成期望厚度的高介电系数氧化物层的步骤。

9. 一种半导体构造的制造方法，其特征是具有下述步骤：

准备具有表面的硅衬底；

在硅衬底上形成硅氧化物；

用原子层淀积法在硅氧化物上形成籽晶层，所形成的籽晶层由硅酸盐构成，所述硅酸盐材料是从锶硅氧化物、锆硅氧化物和铪硅氧化物构成的组中选择出来的；以及

在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物层。

10. 权利要求 9 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物层的步骤，所述氧化物由下述氧化物组中选择：氧化铪、氧化锆、钛酸锶、氧化镧、氧化钇、氧化钛、钛酸钡、铝酸镧、氧化镧铈和氧化铝。

11. 权利要求 9 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：用原子层淀积法形成籽晶层的步骤，还包括这样的步骤：把金属氧化物层淀积到硅氧化物的表面上，用惰性气体冲洗该金属氧化物层，使该金

属氧化物与硅氧化物进行反应以形成硅酸盐。

12. 一种半导体构造的制造方法，其特征是具有下述步骤：

准备具有表面的硅衬底；

在硅衬底上形成氢层；

用原子层淀积法在氢层上形成籽晶层，所形成的籽晶层由硅酸盐构成，所述硅酸盐材料是从锆硅氧化物、锆硅氧化物和铪硅氧化物构成的组中选择出来的；以及

在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物层。

13. 权利要求 12 所述的半导体构造的制造方法，其特征是：用原子层淀积法形成籽晶层的步骤，还包括这样的步骤：解除形成在衬底上边的氢层的吸附，把硅衬底暴露于硅先质和至少一种金属先质中，在硅衬底的表面上边形成硅和金属构成的层，用惰性气体冲洗硅层以除去任何过剩的硅和金属先质材料，把硅层的表面暴露于具有或不具有等离子体的氧气、水、氧化亚氮或一氧化氮中的至少一种之中以使硅和金属构成的层氧化，形成单独氧化后的单层，然后用惰性气体冲洗该氧化后的单层。

与硅之间具有金属氧化物 界面的半导体构造的制造方法

技术领域

本发明一般说涉及在硅衬底与金属氧化物之间具有硅酸盐界面的半导体构造的制造方法，说得更详细点，涉及具有利用原子层淀积或原子层外延的籽晶层的界面的制造方法。

背景技术

对于供非易失性高密度存储器和下一代MOS器件使用的例如象铁电或高介电系数氧化物之类的许多器件应用来说，为了进行接下来的在硅上边外延生长金属氧化物薄膜，最为理想的莫过于有一个稳定的硅(Si)表面。为了在接下来要进行的高-k金属氧化物的生长，重要的是在Si表面上建立一个稳定的过渡层。

某些已报道的这些氧化物的生长，例如在Si(100)上边生长BaO和BaTiO₃，基于的是用分子束外延在温度大于850℃以上在Si(100)上边淀积1/4单层Ba的办法形成BaSi₂(立方)模板。例如参看：R. McKee et al., Appl. Lett. 59(7), pp. 782-784(12 August 1991); R. McKee et al., Appl. Phys. Lett. 63(20), pp. 2818-2820(15 November 1993); R. McKee et al., Mat. Res. Soc. Symp., Vol. 21, pp. 131-135(1991); 'PROCESS FOR DEPOSITING AN EPITAXIALLY ONTO A SILICON SUBSTRATE AND STRUCTURES PREPARED WITH THE PROCESS', 美国专利(U. S. Patent) 5225031号(1993年7月6号出版), 'PROCESS FOR DEPOSITING EPITAXIAL ALKALINE EARTH OXIDE ONTO A SUBSTRATE AND STRUCTURES PREPARED WITH THE PROCESS', 美国专利 5482003号(1996年1月9号出版)。人们还提出了具有c(4*2)构造的硅化锶(SrSi₂)界面模型。例如参

看: R. McKee et al. Phys. Rev. Lett. 81 (14), 3014 (5 October 1998)。但是所提出的构造的原子级模拟表明, 在高温下它似乎不太稳定。

应用 SrO 缓冲层在硅(100)上边生长 SrTiO₃ 的工作已经实现。例如参看: T. Tambo et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37 (1998), pp. 4454-4459。但是, 该 SrO 缓冲层厚(100Å), 因此限制了在晶体管薄膜中的应用, 而且, 在生长期间结晶性不能维持。

此外, 还应用 SrO 或 TiO_x 的厚的氧化物层(60-120Å), 在硅上边生长出了 SrTiO₃。例如, 参看 B. K. Moon et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33 (1004), pp. 1472-1477。厚的缓冲层将限制其在晶体管中的应用。

高-k 氧化物对于下一代 MOSFET 产品是非常重要的。典型地说, 在所有的已知的这些构造中, 他们都准备使用分子束外延(MBE)、脉冲激光淀积(PLD)、溅射和/或金属有机物化学汽相淀积(MOVCD)。在这些类型的制备方法中, 要把硅氧化物界面控制为达到低界面陷阱浓度、低漏泄电流, 且在诸如 8 英寸以上的大的面积内使厚度和组分都很均匀, 并均匀地覆盖沟槽, 是很困难的。因此, 就需要这样一种方法: 可以在硅衬底和金属氧化物层之间提供更好的界面, 该界面既可简单地制造, 又可以控制, 而且该方法还应在 MOSFET 中抑制边缘效应, 并适合于大量生产。

因此, 本发明的目的之一是提供一种制造对硅来说薄而稳定的硅酸盐界面。

本发明的另一个目的是提供制造与硅之间具有金属氧化物界面的半导体构造的制造方法, 该方法对于高生产能力生产是可靠且经得住考验的。

发明内容

在具有下述步骤的制造半导体构造的方法中, 至少是部分地解决了上述那些问题并实现了上述目的。

根据本发明的一方面, 提供一种制造半导体构造的方法, 其特征是

具有下述步骤：准备具有表面的硅衬底；在硅衬底上形成硅氧化物；通过把金属氧化物层淀积到硅氧化物的表面上，用惰性气体冲洗该金属氧化物层，并使该金属氧化物层与硅氧化物进行反应以形成硅酸盐，用原子层淀积法在硅衬底的表面上边形成籽晶层；在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层的高介电系数氧化物。

根据本发明的另一方面，提供一种制造半导体构造的方法，其特征是具有以下步骤：准备具有表面的硅衬底；采用氢钝化法，在该硅衬底的表面上形成氢层；采用原子层淀积法在该氢层的表面上形成籽晶层；采用原子层淀积法在该籽晶层上形成一层或多层高介电系数氧化物。

根据本发明的另一方面，提供一种半导体构造的制造方法，其特征是具有以下步骤：准备具有表面的硅衬底；在硅衬底上形成硅氧化物；用原子层淀积法在硅氧化物上形成籽晶层，所形成的籽晶层由硅酸盐构成，所述硅酸盐材料是从锶硅氧化物、锆硅氧化物和铪硅氧化物构成的组中选择出来的；以及在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物层。

根据本发明的另一方面，提供一种半导体构造的制造方法，其特征是具有以下步骤：准备具有表面的硅衬底；在硅衬底上形成氢层；用原子层淀积法在氢层上形成籽晶层，所形成的籽晶层由硅酸盐构成，所述硅酸盐材料是从锶硅氧化物、锆硅氧化物和铪硅氧化物构成的组中选择出来的；以及在籽晶层上边用原子层淀积法形成一层或多层高介电系数氧化物层。

附图说明

图 1 示出了本发明的实施例 1 的具有在其上边形成的多个氧化物层的干净的半导体衬底剖面图。

图 2 示出了本发明的具有利用原子层淀积法形成的界面籽晶层的半导体衬底的剖面图。

图 3 示出了本发明的实施例 2 的具有在其上边形成的氢层的干净的半导体构造的剖面图。

图 4 示出了本发明的具有在其上边形成的氧化物层的半导体构造的剖面图。

图 5 示出了本发明的用原子淀积法形成的硅酸盐层构成的界面籽晶层的半导体构造的剖面图。

图 6 示出了本发明的利用原子层淀积法形成界面籽晶层的方法。

图 7 和 9 示出了本发明的利用原子层淀积法在图 2 和图 5 所示的构

造上边形成的具有高介电系数的金属氧化物层的半导体衬底的剖面图。

图 8 示出了本发明的利用原子层淀积法形成高介电系数金属氧化物层的方法。

具体实施方式

本发明给出了一种制造与硅衬底之间具有界面的高介电系数（高-k）金属氧化物的方法。其工序基于使用原子层淀积法（ALD）来形成对于接下来要进行的碱土金属氧化物层生长来说所必须的稳定的硅酸盐籽晶层。因此，本发明是一种利用原子层淀积法生长籽晶层和金属氧化物层的新方法。

为了在硅（Si）衬底和一层或多层的高介电系数（高-k）金属氧化物之间形成新的界面，取决于衬底，可以使用两种特有的方法。第 1 个例子从表面上形成有二氧化硅（ SiO_2 ）的 Si 衬底开始。二氧化硅是自然的氧化物，或者利用热或化学工艺等形成。 SiO_2 是非晶的而不是单晶，对于在衬底上边形成籽晶层材料以制作界面层的用途来说是理想的。第 2 个例子是从经受了氢（H）钝化的 Si 衬底开始，因此在表面上已经形成了氢（H）层。

现在回到附图中来，在全部附图中同一要素被赋予同一标号，图 1 示出了一个具有表面 12、在表面上边的 SiO_2 层 14 的 Si 衬底 10。在该特别的例子中， SiO_2 层 14，一旦当硅衬底 10 暴露于大气中就自然地会存在（自然氧化物）。此外， SiO_2 层 14 还可以有目的地以一种在前人的文献中广为人知的受控的形式形成，例如，在高温下把氧气加到表面 12 上边热学性地形成，或使用标准的化学刻蚀工艺化学性地形成。层 14 的厚度在 5-100Å 的范围内，尤其是厚度在 10-15Å 的范围内。

利用原子层淀积法来形成新的籽晶层（目前讨论的）。首先，用氯化物或 β 二酮酸盐（ β -diketonate）先质和氧（ O_2 ）、水（ H_2O ）氧化亚氮（ N_2O ）、一氧化氮（NO）等在一个诸如小于 600℃ 的相对低的温度下，在 SiO_2 层 14 的表面 16 上淀积小于 20Å 的诸如氧化锆（ ZrO_2 ）、氧化铪（ HfO_2 ）、氧化锶（ SrO_2 ）之类的金属氧化物 18 的薄层。说得更为详细一点，Si 衬底 10 和非晶 SiO_2 层 14 被加热到低于 SiO_2 层 14 的升华温度的温度，一般地说是低于 900℃，在优选实施例中，在金属氧化物 18 的淀积之前，被加热到低于 600℃。

其次，衬底 10 的温度，如图 2 所示，按照层 18 金属氧化物（MO

x) 和 SiO_2 层 14 的顺序升温到大约 600°C 进行反应以形成 MSiO_x (硅酸盐) 的籽晶层 20。

该步骤用来在硅衬底上边形成稳定的硅酸盐, 说得详细点, 用来形成籽晶层 20。硅酸盐或籽晶层 20 的厚度近似于几个单层, 而 SiO_2 层 14 的厚度更为明确地说为 $5\text{-}100\text{\AA}$ 的范围内, 理想的厚度在 $10\text{-}25\text{\AA}$ 的范围内。在本特例中, 把金属氧化物 18 应用到层 14 的表面 16 上然后用氮气 (N_2)、氩气 (Ar) 或氦气 (He) 进行冲洗和加热, 使之进行化学反应以作为籽晶层 20 形成铪硅氧化物 (HfSiO_4)、锆硅氧化物 (ZrSiO_4)、锶硅氧化物 (SrSiO_4) 等等。半导体构造的监控可以利用诸如反射差分光谱仪、分光椭圆仪或在现场技术中用来监控表面的别的技术之类的任何表面敏感技术。

本专业的技术人员应当明白, 提供给这些工序的温度是推荐给所说的特例的, 但是本发明并不受限于特定的温度或压力范围。

如图 3-6 所示, 在本发明的另一个实施例中, 具有表面 12' 的 Si 衬底 10' 已经经受了氢 (H) 钝化处理, 因此, 具有在其上边形成的氢 (H) 层 13。应当指出, 图 1 到图 2 的所有的组成要素与图 3-5 的组成要素是相同的, 赋予他们相同的数字, 同时给他们加上了一个撇 (prime) 以表明不同的实施例。在本特例中, 氢 (H) 层 13 借助于氢钝化技术以受控形式形成。

利用原子层沉积技术形成新的籽晶层 (目前讨论的)。首先, 在高温下 (理想的是在 300°C 以上) 使氢 (H) 层 13 从表面 12' 上解除吸附。然后, 在图 6 中的标号 30 所示的时间等于 T_1 的期间内, Si 衬底 10' 的表面 12' 被暴露到诸如硅烷 (SiH_4)、乙硅烷 (SiH_6) 之类的 Si 先质内和图 4 中标号为 15 的诸如铪 (Hf)、锶 (Sr)、锆 (Zr) 之类的金属先质中。衬底 10' 一般在 $100^\circ\text{C}\text{-}500^\circ\text{C}$ 的温度下而在优选实施例中则在 250°C 的温度下, 和大气压为 0.5mTorr 下暴露于先质内。一旦沉积上先质, 如图 4 和图 6 所示, 表面 17 就用诸如氩气 (Ar)、氮气 (N_2) 或氦气 (He) 进行冲洗 (32), 时间为 T_2 以除去任何过剩的材料。该叠层体然后要暴露 (34) 于具有或不具有等离子体的氧 (O)、水 (H_2O)

或一氧化氮 (NO) 中, 时间期间为 T3, 使 Si 和金属构成的层 15 氧化, 以形成籽晶层 20', 该籽晶层 20' 通常与图 2 的籽晶层 20 相同。最后, 如图 6 所示, 用氩气 (Ar)、氮气 (N₂) 或氦气 (He) 冲洗 (36) 籽晶层 20', 以除去任何过剩的氧 (O)。

该步骤用来在硅表面上形成稳定的已经进行了氢钝化处理的硅酸盐, 说得更详细点, 用来形成籽晶层 20'。籽晶层 20' 的厚度近似于几个单层, 更为详细地说在 5-100Å 的范围内, 理想的厚度是在 10-25Å 的范围内。在本特例中, 原子层淀积要反复进行几个循环, 理想的是 4-5 个循环, 以形成几个单层。因此, 发生化学反应, 形成铪硅氧化物 (HfSiO₄)、锆硅氧化物 (ZrSiO₄)、锶硅氧化物 (SrSiO₄) 等作为籽晶层 20'。

人们应当明白, 具有成分组成式为 M_xSi_{1-x}O 的组分可以用为了进行更好的控制而事先引入到反应室内的金属和硅混合物的先质流进行调节, 在层 20' 中 x = 0 ~ 1。说得更为详细点, 可以用分等级的成分组成, 借助于该组成, 用 ALD 形成的最后的淀积层为单独的金属氧化物层, 不含有硅。

现在参看图 7、8 和 9, 用原子层淀积法形成高介电系数氧化物层 40。首先, 使籽晶层 20 暴露 (50) 于诸如铪 (Hf)、锶 (Sr)、锆 (Zr)、镧 (La)、铝 (Al)、钇 (Y)、钛 (Ti)、钡 (Ba) 和钪化镧 (LaSc) 之类的金属先质中, 时间期间为 T1, 以在籽晶层 20 的表面 21 上边形成层 42。籽晶层 20 在温度一般地说在 100°C-500°C 的温度下而在优选实施例中则在 250°C 的温度下, 和大气压为 0.5mTorr 下暴露于先质内。接着, 对层 42 的表面 43, 用诸如氩气 (Ar)、氮气 (N₂) 或氦气 (He) 进行冲洗 (52), 时间期间为 T2 以除去任何过剩的金属先质。最后, 如图 9 所示, 半导体构造被暴露 (54) 具有或不具有等离子体的氧气 (O₂)、水 (H₂O)、氧化亚氮 (N₂O)、或一氧化氮 (NO) 中, 时间为 T3, 使层 42, 更为详细地说使金属先质氧化, 以形成高-k 金属氧化物层 40。因此, 人们发现高-k 金属氧化物层 40 包括从下述高介电系数氧化物组中选择出来的至少一种高介电系数氧化物, 它们是: 氧化铪 (HfO₂)、氧化锆 (ZrO₂)、钛酸锶 (SrTiO₃)、氧化镧 (La₂O₃)、氧化钇 (Y₂O₃)、

氧化钛 (TiO_2)、钛酸钡 (BaTiO_3)、铝酸镧 (LaAlO_3)、氧化镧钪 (LaScO_3) 和氧化铝 (Al_2O_3)。

作为最后一个步骤，层 40 用氩气 (Ar)、氮气 (N_2)、氦气 (He) 等进行冲洗 (56) 以除去任何过剩的氧。该原子层淀积要反复进行规定的循环次数以形成所希望厚度的高-k 氧化物。

因此，本发明是一种如上边说过的那样应用原子层淀积法 (ALD) 制造具有硅 10 的薄籽晶层 20 的方法。用原子层淀积法强制形成硅酸盐层保证了在大的区域内厚度和组分的高精度控制。此外，还实现了在沟槽内的均匀生长。在淀积工艺的每一个循环中，在表面上的物质的迁徙都得到了增强。

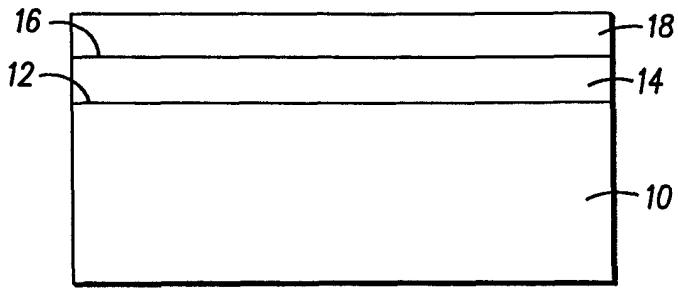


图1

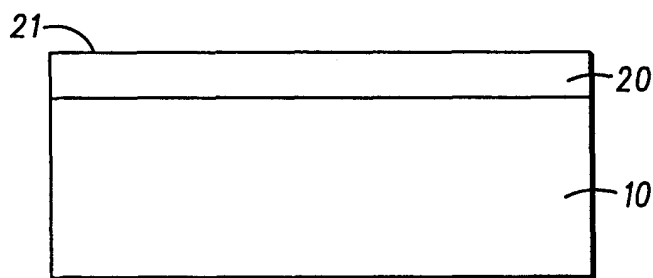


图2

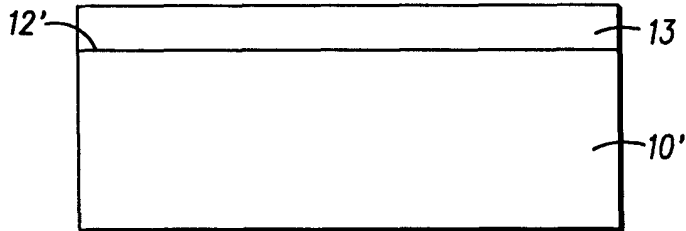


图3

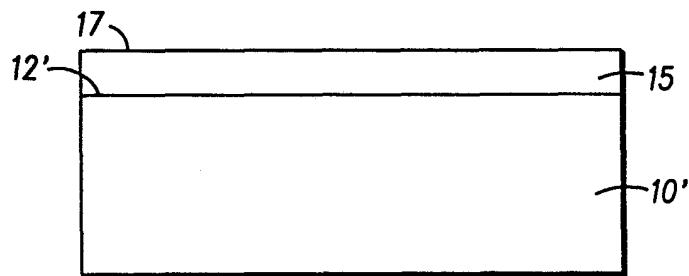


图4

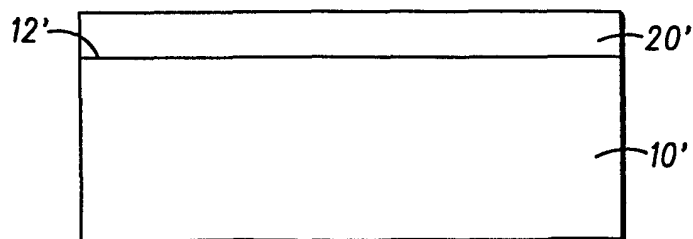


图5

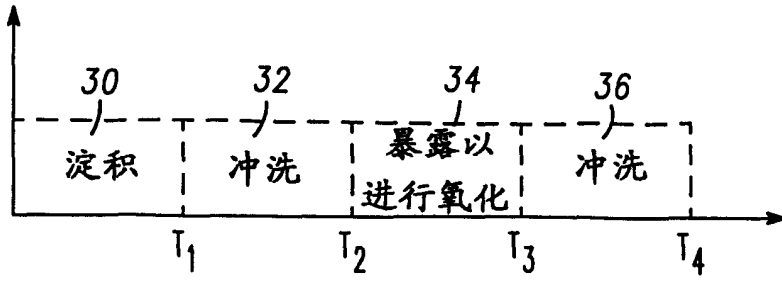


图6

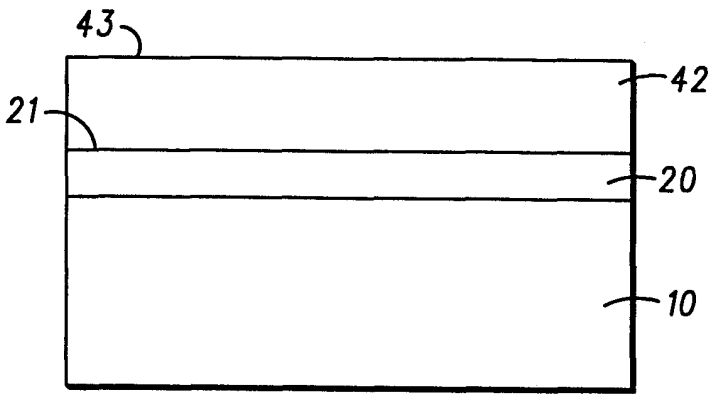


图7

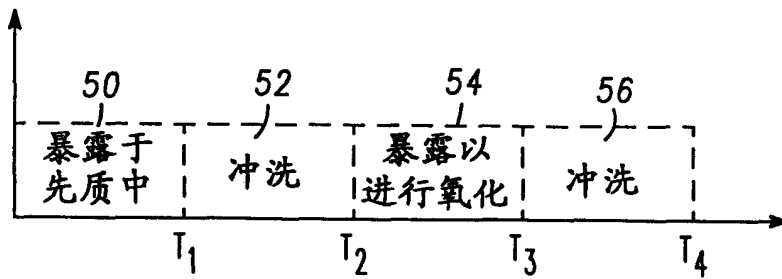


图8

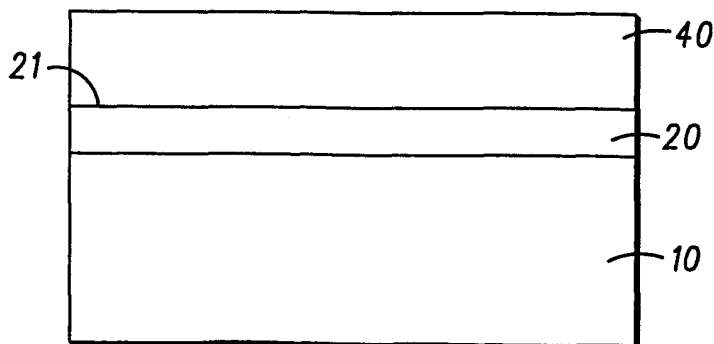


图9