



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102132389 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200980133509. 0

H01L 29/808 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 08. 22

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

US 2007/0059929 A1, 2007. 03. 15, 全文.

12/197, 756 2008. 08. 25 US

审查员 王勇

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/054707 2009. 08. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/027715 EN 2010. 03. 11

(73) 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 长谷川利夫 格利特·J·莱乌辛克

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有

(51) Int. Cl.

H01L 21/337 (2006. 01)

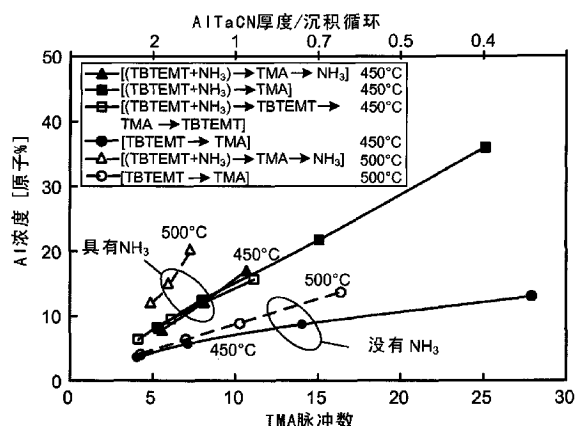
权利要求书3页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

形成铝掺杂碳氮化物栅电极的方法

(57) 摘要

本发明描述了一种用于形成用于半导体器件的铝掺杂金属(钽或者钛)氮化碳栅电极的方法。该方法包括提供其上包含电介质层的衬底,并且在没有等离子体的情况下在电介质层上形成栅电极。通过沉积金属氮化碳膜并且将铝前驱物的原子层吸附在金属氮化碳膜上来形成栅极。沉积和吸附的步骤可以重复期望的次数,直到铝掺杂金属氮化碳栅电极具有期望的厚度。



1. 一种形成半导体器件的方法,所述方法包括:

提供其上包含电介质层的衬底;以及

通过下述步骤在没有等离子体的情况下在所述电介质层上形成铝掺杂金属氮化碳栅电极:

通过将所述衬底暴露到金属氮化碳前驱物的气体脉冲来沉积金属氮化碳膜,所述金属氮化碳前驱物包括钽、钛或者其组合,

通过将所述衬底暴露到铝前驱物的气体脉冲来将所述铝前驱物的原子层吸附在所述金属氮化碳膜上,其中在所述沉积和吸附过程中,所述衬底维持在高于所述金属氮化碳前驱物的热分解温度且低于所述铝前驱物的热分解温度的温度,并且

以期望的次数重复所述沉积和吸附。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述沉积和吸附没有时间上的重叠。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,在不将所述衬底暴露到包含附加氮源气体的气体脉冲的情况下执行沉积所述金属氮化碳膜的步骤。

4. 根据权利要求3所述的方法,还包括:

在沉积所述金属氮化碳膜之前在所述电介质层上沉积第一附加金属氮化碳膜,并且/或者,在所述铝掺杂金属氮化碳栅电极上沉积第二附加金属氮化碳膜,其中,沉积所述第一和/或者第二附加金属氮化碳膜包括将所述衬底暴露到附加金属氮化碳前驱物和附加氮源气体的气体脉冲,所述附加金属氮化碳前驱物包括钽、钛或者其组合,并且所述附加氮源气体包括 NH_3 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 、 N_2H_4 或者 $\text{N}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,沉积所述金属氮化碳膜还包括将所述衬底暴露到包含附加氮源气体的气体脉冲,所述气体脉冲与所述金属氮化碳前驱物的气体脉冲至少具有部分时间重叠。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,包含所述附加氮源气体的所述气体脉冲包括 NH_3 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ 、 N_2H_4 或者 $\text{N}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ 。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述形成步骤还包括将所述衬底暴露到所述附加氮源气体的第二气体脉冲,其中,所述附加氮源气体的所述第二气体脉冲与所述金属氮化碳前驱物的气体脉冲或者与所述铝前驱物的气体脉冲不具有重叠。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中,沉积所述金属氮化碳膜还包括将所述衬底暴露到所述金属氮化碳前驱物的附加气体脉冲,所述附加气体脉冲与所述金属氮化碳前驱物的气体脉冲或者所述铝前驱物的气体脉冲不具有重叠。

9. 根据权利要求5所述的方法,还包括:

在所述铝掺杂金属氮化碳栅电极上沉积附加金属氮化碳膜,其中,沉积所述附加金属氮化碳膜包括将所述衬底暴露到附加金属氮化碳前驱物和附加氮源气体的气体脉冲,所述附加金属氮化碳前驱物包括钽、钛或者其组合。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属氮化碳前驱物包括具有 Ta-N 分子内键的钽氮化碳前驱物。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述钽氮化碳前驱物包括 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3(\text{NCMe}_2\text{Et})$ (TA1MATA)、 $\text{Ta}(\text{NEt}_2)_5(\text{PDEAT})$ 、 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5(\text{PDMAT})$ 、 $\text{Ta}(\text{NEtMe})_5(\text{PEMAT})$ 、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3(\text{TBTDMT})$ 、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NEt}_2)_3(\text{TBTDDET})$ 、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NEtMe})_3(\text{TBTEMT})$ 或者 (iPrN)

Ta(NEt₂)₃(IPTDET)。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述金属氮化碳前驱物包括具有Ti-N分子内键的钛氮化碳前驱物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述钛氮化碳前驱物包括Ti(NEt₂)₄(TDEAT)、Ti(NMeEt)₄(TEMAT)或者Ti(NMe₂)₄(TDMAT)。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铝前驱物包括AlMe₃、AlEt₃、AlMe₂H、[Al(OsBu)₃]₄、Al(CH₃COCHCOCH₃)₃、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃、Al(OiPr)₃、[Al(NMe₂)₃]₂、Al(iBu)₂Cl、Al(iBu)₃、Al(iBu)₂H、AlEt₂Cl、Et₃Al₂(OsBu)₃、Al(THD)₃、H₃AlNMe₃、H₃AlNEt₃、H₃AlNMe₂Et或者H₃AlMeEt₂。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述铝掺杂金属氮化碳栅电极包括5原子%和50原子%之间的铝。

16. 一种形成半导体器件的方法,所述方法包括:

提供其上包含高k膜的衬底;以及

在没有等离子体的情况下在所述高k膜上形成铝掺杂金属氮化碳栅电极:所述形成包括:

通过将所述衬底暴露到金属氮化碳前驱物的气体脉冲并将所述衬底暴露到包含附加氮源气体的气体脉冲来沉积金属氮化碳膜,所述附加氮源气体的气体脉冲与所述金属氮化碳前驱物的气体脉冲至少具有部分时间上的重叠,所述金属氮化碳前驱物包括具有Ta-N分子内键的钽氮化碳前驱物或者具有Ti-N分子内键的钛氮化碳前驱物,

通过将所述衬底暴露到铝前驱物的气体脉冲来将所述铝前驱物的原子层吸附在所述金属氮化碳膜上,其中,所述沉积和吸附不具有时间重叠,并且在所述沉积和吸附过程中,所述衬底维持在高于所述金属氮化碳前驱物的热分解温度且低于所述铝前驱物的热分解温度的温度下,并且

以期望的次数重复所述沉积和吸附。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,包含所述附加氮源气体的所述气体脉冲包括NH₃、NH(CH₃)₂、N₂H₄或者N₂H₃CH₃。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述钽氮化碳前驱物包括Ta(NMe₂)₃(NCMe₂Et)(TA1MATA)、Ta(NEt₂)₅(PDEAT)、Ta(NMe₂)₅(PDMAT)、Ta(NEtMe)₅(PEMAT)、(tBuN)Ta(NMe₂)₃(TBTDMT)、(tBuN)Ta(NEt₂)₃(TBTDET)、(tBuN)Ta(NEtMe)₃(TBTEMT)或者(iPrN)Ta(NEt₂)₃(IPTDET),所述钛氮化碳前驱物包括Ti(NEt₂)₄(TDEAT)、Ti(NMeEt)₄(TEMAT)或者Ti(NMe₂)₄(TDMAT),并且所述铝前驱物包括AlMe₃、AlEt₃、AlMe₂H、[Al(OsBu)₃]₄、Al(CH₃COCHCOCH₃)₃、AlCl₃、AlBr₃、AlI₃、Al(OiPr)₃、[Al(NMe₂)₃]₂、Al(iBu)₂Cl、Al(iBu)₃、Al(iBu)₂H、AlEt₂Cl、Et₃Al₂(OsBu)₃、Al(THD)₃、H₃AlNMe₃、H₃AlNEt₃、H₃AlNMe₂Et或者H₃AlMeEt₂。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述铝掺杂金属氮化碳栅电极包括5原子%和50原子%之间铝。

20. 一种形成半导体器件的方法,所述方法包括:

提供其上包含高k膜的衬底;以及

在没有等离子体的情况下在所述高k膜上形成铝掺杂金属氮化碳栅电极:所述形成包

括：

通过将所述衬底暴露到 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NetMe})_3(\text{TBTEMT})$ 前驱物的气体脉冲来沉积钽氮化碳膜，

通过将所述衬底暴露到 AlMe_3 前驱物的气体脉冲来将所述 AlMe_3 前驱物的原子层吸附在所述钽氮化碳膜上，其中，在所述沉积和吸附过程中，所述衬底维持在高于所述 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NetMe})_3(\text{TBTEMT})$ 前驱物的热分解温度且低于所述 AlMe_3 前驱物的热分解温度的温度下，并且

以期望的次数重复所述沉积和吸附，其中，所述铝掺杂金属氮化碳栅电极包括 5 原子%和 50 原子%之间的铝。

形成铝掺杂碳氮化物栅电极的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及题为“SEMICONDUCTOR DEVICE CONTAINING ANALUMINUM TANTALUM CARBONITRIDE BARRIDER FILM ANDMETHOD OF FORMING”于2007年8月15日提交的待审的美国专利申请 No. 11/839, 410, 该专利申请的全部内容通过引用而结合于此。

技术领域

[0003] 本发明一般涉及形成半导体器件的技术领域,更具体地,涉及形成具有可调的铝浓度的铝掺杂金属碳氮化物栅电极。

背景技术

[0004] 在半导体工业中,微电子器件的最小特征尺寸正接近深亚微米阶段以满足对更快更低功率微处理器和数字电路的要求。硅基微电子技术当前主要面临着材料挑战以实现集成电路器件的进一步小型化。具有更高电容的栅极叠层将会替换已经服务该工业几十年的包含 SiO₂ 栅电介质层和退化的掺杂多晶 Si 栅电极的栅极叠层。

[0005] 通常称为高 k 材料(其中“k”是指该材料的电介质常数)的高电容材料以电介质常数大于 SiO₂ 的电介质常数(k 约 3.9)为特征。此外,高 k 材料可以指掺杂到衬底(例如, HfO₂、ZrO₂)而不是在衬底的表面上生成的(例如, SiO₂、SiO_xN_y)诸如金属硅酸盐或者氧化物。

[0006] 除了栅电介质层,栅电极还代表了未来微电子器件的小型化的主要挑战。引入含金属的栅电极来置换传统的掺杂多晶硅栅电极能带来若干优势。这些优势包括消除多晶硅栅损耗效应,降低表面电阻,对先进的高 k 电介质材料提高可靠性和潜在地提高热稳定性。在一个示例中,从多晶硅转换到含金属的栅电极能在栅极叠层的有效厚度或者电子厚度上实现 2-3 埃(Å)的改进。产生这种改进很大程度是因为全部消除了在与其他材料的界面处的多晶硅损耗的问题。

[0007] 对于新的栅电极材料,功函数、电阻系数和与互补金属氧化物半导体(CMOS)的兼容性是主要参数。正通道金属氧化物半导体(PMOS)和负通道金属氧化物半导体(NMOS)晶体管栅电极要求不同的栅材料以实现可接受的阈值电压;前者具有接近硅价带的费米能级(E 约 4eV),而后者具有接近导带的费米能级(E 约 5.1eV)。

[0008] 用于控制栅电极的功函数的常规技术包括带边缘金属方法,其中选择具有特定功函数的金属;P 金属(Re、Co、Ni、Ru、Pt 等)的功函数大于约 5eV;并且 N 金属(Ta、Hf、Y、La、Ir 等)的功函数小于约 4.5eV。然而,栅极叠层的有效功函数还取决于主体材料和表面材料的性能、结晶取向和与栅电极交界的高 k 膜的介电常数。尤其是,在层界面处不同材料的相互作用和在后处理期间(诸如高温退火)整个栅极叠层的化学物质的扩散能影响半导体器件的功函数和其他性能。

[0009] 近年来,栅电极金属和电介质阈值电压调节层已经被用来控制栅极叠层的功函数并在制造的半导体器件中获得 N-MOS 和 P-MOS 晶体管的期望阈值电压。示例性的阈值电压

调节层包括 N-MOS 器件的氧化镧 (La_2O_3) 和 P-MOS 器件的氧化铝 (Al_2O_3)。电介质阈值电压调节层一般定位在高 k 栅电介质的上方并与栅电极接触。已经表明在高温处理过程中,电介质阈值电压调节层中的元素一般穿过高 k 栅电介质朝着定位在高 k 栅电介质和衬底之间的界面层(例如,高移动性、低缺陷 SiO_2 层)扩散,以在高 k 栅电介质和下面的界面层交界附近进行阈值电压调节。然而,一些电介质阈值电压调节层中的元素不能穿过高 k 栅电介质充分地扩散以将半导体器件的阈值电压完全调整到期望值。

[0010] 因而,鉴于以上问题,需要新的方法来将含金属的栅电极集成到栅极叠层中,尤其需要新的方法来允许形成具有可调功函数的含金属栅电极。

发明内容

[0011] 本发明的实施例提供一种用于形成具有可调铝浓度的铝掺杂金属(钽或者钛)氮化碳栅电极的方法。根据本发明的实施例,钽氮化碳(TaCN)或者钛氮化碳(TiCN)膜在没有等离子体的情况下通过化学气相沉积(CVD)而沉积并与铝掺杂以调节功函数和阈值电压(V_t)。

[0012] 根据一个实施例,该方法包括提供在其上包含电介质层的衬底,并且在没有等离子体的情况下在电介质层上形成铝掺杂金属氮化碳栅电极。铝掺杂金属氮化碳栅电极通过将衬底暴露到金属氮化碳前驱物的气体脉冲来沉积金属氮化碳膜而形成,其中,金属氮化碳前驱物包含钽、钛或者其组合。该方法还包括通过将衬底暴露到铝前驱物的气体脉冲而将铝前驱物的原子层吸附在金属氮化碳膜上,其中,在沉积和吸附过程中,衬底维持在金属氮化碳前驱物的热分解温度以上和铝前驱物的热分解温度以下的温度下。沉积和吸附的步骤可以重复期望的次数,直到铝掺杂金属氮化碳栅电极具有期望的厚度。

附图说明

[0013] 本发明通过以下示例的方式图示而不是在附图中作为限制。

[0014] 图 1A-1C 示出了根据本发明实施例形成包含铝掺杂金属氮化碳栅电极的栅极叠层的方法的示意截面视图;

[0015] 图 2A-2D 是用于根据本发明实施例在处理室中的衬底上沉积铝掺杂钽氮化碳膜的示意气体流程图;

[0016] 图 3A-3D 示出了根据本发明实施例包含铝掺杂金属氮化碳栅电极的栅极叠层的示意截面视图;

[0017] 图 4 示出了使用 TBTEMT 前驱物在衬底上沉积的钽氮化碳膜的实验数据;

[0018] 图 5 示出了在铝掺杂钽氮化碳膜中的铝浓度作为衬底温度函数的实验数据;

[0019] 图 6 示出了在铝掺杂钽氮化碳膜中的铝浓度作为 TMA 脉冲的总次数的函数的实验数据;

[0020] 图 7 示出了钽氮化碳膜和铝掺杂钽氮化物膜的组成与处理条件的函数关系;以及

[0021] 图 8 描述了根据本发明用于形成铝掺杂金属氮化碳栅电极的处理系统的示意图。

具体实施方式

[0022] 铝掺杂金属碳氮化物栅电极和包含这种栅电极的栅极叠层的形成在不同的实施

例中公开。铝参照金属碳氮化物栅电极包含铝 (Al)、碳 (C)、氮 (N) 和钽 (Ta) 和 / 或钛 (Ti)。铝掺杂金属碳氮化物栅电极能进一步包含可能源自膜沉积处理和 / 或者膜沉积处理之后在空气中衬底转移的诸如氧 (O)、氯 (Cl) 和氢 (H) 的杂质。在一些示例中, 铝掺杂金属碳氮化物栅电极可以包含 1-50 原子%的 C 和 1-50 原子%的 N 的组合。在一些实施例中, 铝钽碳氮化物栅电极至少包括 5 (并且在一些实施例中至少包括 10、15、20、25、30、35、40、45 或者甚至至少包括 50) 原子百分比的铝。根据一个实施例, 铝掺杂金属碳氮化物栅电极能包含 5 至 50 之间的原子百分比的铝。这允许将铝掺杂金属碳氮化物栅电极的功函数改变几十电子伏特 (eV)。

[0023] 本领域本领域技术人员将认识到不需要公开一个或者多个具体技术细节而可以实施本发明各种实施例或者可以利用其他替代的和 / 或者附加的方法、材料或者部件来实施各种实施例。在其他情况下, 公知的结构、材料或者操作没有详细地示出或者描述以避免使本发明的各种实施例变得模糊。类似地, 为了说明的目的, 陈述了具体的编号、材料和构造以提供本发明的完整的理解。不管怎样, 本发明可以在没有具体技术细节的情况下实施。此外, 可以理解到, 在附图中示出的各种实施例是图示性的表示, 并且不一定按照比例绘制。

[0024] 本说明书通篇引用的“一个实施例”或者“实施例”的意思是结合本实施例描述的特定特征、结构、材料或者特性包括在本发明的至少一个实施例中, 但是并非表明它们一定出现在每个实施例中。因而, 术语“在一个实施例中”或者“在实施例中”在说明书通篇各个地方的出现不一定是指本发明相同的实施例。此外, 特定的特征、结构、材料或者特性可以以任何适合的方式在一个或者多个实施例中组合。在其他实施例中可以包括各种附加层和 / 或者结构, 并且 / 或者可以省略所描述的特征。

[0025] 以最有助于理解本发明的方式依次将各种操作描述为多个离散操作。然而, 描述的顺序不应理解是要暗示这些操作一定是依赖于顺序的。尤其是, 这些操作不一定以呈现的顺序执行。所描述的操作可以在与所描述的实施例不同的顺序执行。可以在附加实施例中执行各种附加操作并且 / 或者可以省略所描述的操作。

[0026] 图 1A-1C 示出了根据本发明实施例形成包含铝掺杂金属碳氮化物栅电极的栅极叠层的方法的示意截面视图。图 1A 示意性地示出包含形成在其上的高 k 膜 102 的衬底 100。衬底 100 可以是任何尺寸, 例如 200mm 衬底、300mm 衬底或者甚至更大的衬底。根据一个实施例, 衬底 100 能包含 Si, 例如, 晶体硅、多晶硅或者无定形硅。在一个实施例中, 衬底 100 可以是拉伸应变的硅层。根据另一实施例, 衬底 100 可以包含 Ge 或者 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 化合物, 其中 x 是硅的原子分率, $1-x$ 是 Ge 的原子分率, 并且 $0 < 1-x < 1$ 。示例性的 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 化合物包括 $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ 、 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ 、 $\text{Si}_{0.3}\text{Ge}_{0.7}$ 、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ 、 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 、 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 、 $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ 、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 和 $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ 。在一个示例中, 衬底 100 可以是沉积在松弛的 $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ 缓冲层上的压缩应变 Ge 层或者拉伸应变的 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x > 0.5$)。尽管未示出, 图 1A 中的结构还可以在衬底 100 和高 k 膜 102 之间包括界面层。界面层可以例如包含厚度在约 5 埃和约 15 埃之间 (例如约 8 埃) 的硅氧氮化物 (SiON) 或者高移动性低缺陷的 SiO_2 。

[0027] 高 k 膜 102 可以例如包含铪、锆、或者铪和锆, 包括氧化铪 (HfO_2)、氧氮化铪 (HfON)、硅酸铪 (HfSiO)、氧氮化铪硅 (HfSiON)、氧化锆 (ZrO_2)、氧氮化锆 (ZrON)、硅酸锆 (ZrSiO)、氧氮化锆硅 (ZrSiON)、氧化铪锆 (HfZrO_2)、氧氮化铪锆 (HfZrON)、硅酸铪锆

(HfZrSiO)、氮化钪钨硅 (HfZrSiON) 或者它们两个以上的组合。然而,其他高 k 电介质材料可以想到并且可以使用。

[0028] 图 1B 示意性地示出形成在高 k 膜 102 上的铝掺杂金属氮化碳栅电极 108a。铝掺杂金属氮化碳栅电极 108a 包含形成在高 k 膜 102 上的金属氮化碳膜 104a 和吸附在金属氮化碳膜 104a 上的铝前驱物的原子层 106a。金属氮化碳膜 104a 通过在没有等离子体的条件下将高 k 膜 102 暴露于在高 k 膜 102 上热分解的金属氮化碳前驱物而沉积。在暴露于金属氮化碳前驱物之后,在没有等离子体的条件下将金属氮化碳膜 104a 暴露于铝前驱物以在金属氮化碳膜 104a 上形成原子层 106a。原子层 106a 包括部分分解的铝前驱物。在一个示例中,铝前驱物包含三甲基铝 (AlMe_3 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、TMA),并且可以想到原子层 106a 可以包括 AlMe_x 。

[0029] 根据本发明的实施例,在形成铝掺杂金属氮化碳栅电极 108a 的过程中,衬底 100 维持在高于金属氮化碳前驱物的热分解温度并低于铝前驱物的热分解温度的温度下。这允许金属氮化碳膜 104a 的热化学气相沉积 (CVD),其中金属氮化碳膜 104a 的厚度与到金属氮化碳前驱物的暴露的长度成比例。相反,一旦在金属氮化碳膜 104a 上实现铝前驱物的约一个原子层 106a 的自限制饱和度或者更小,金属氮化碳膜 104a 到铝前驱物的暴露不取决于暴露的长度。金属氮化碳前驱物和铝前驱物的热分解温度可以分别如图 4 和图 5 所示通过实验确定。

[0030] 交替暴露到金属氮化碳前驱物和铝前驱物可以重复任何次数。图 1C 示意性地示出在交替暴露于金属氮化碳前驱物和铝前驱物分别达到总计 n 次以分别形成金属氮化碳膜 104a、104b、104c、...、104n 和原子层 106a、106b、106c、...、106n 之后的铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n。根据本发明的一个实施例,铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 能包含 2 至 40 层之间的金属氮化碳膜,或者 5 到 20 层之间的金属氮化碳膜。铝掺杂金属氮化碳栅电极中的铝含量可以通过控制每个金属氮化碳膜 104a、104b、...、104n 的厚度来选择。铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 可以退火,以便进一步使金属氮化碳膜和铝混合并形成具有期望电性能和材料性能的非晶形铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n。在一个示例中,铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 可以在 300 度和 500 度之间的温度下退火。

[0031] 根据本发明的一个实施例,铝的量可以通过铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 的厚度而变化。例如,通过依次减小每个金属氮化碳膜 104a、104b、104c、...、104n 的厚度,铝的量可以随着铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 的厚度而逐渐地增大或者减小。在一些实施例中,铝掺杂金属氮化碳栅电极 108n 的铝浓度是至少 5 (在一些实施例中至少 10、15、20、25、30、35、40、45 或者甚至至少 50) 原子百分比的铝。

[0032] 大量钽和钛氮化碳前驱物可以用于沉积钽氮化碳膜和钛氮化碳膜。钽氮化碳前驱物可以包含 Ta、C 和 N,但是附加的氮源气体 (例如, NH_3) 可以加入为附加的氮源。包含“Ta-N”分子内键的钽氮化碳前驱物的代表性示例包括 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3(\text{NCMe}_2\text{Et})$ (TA1MATA)、 $\text{Ta}(\text{NET}_2)_5$ (PDEAT)、 $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ (PDMAT)、 $\text{Ta}(\text{NetMe})_5$ (PEMAT)、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NMe}_2)_3$ (TBTDMT)、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NET}_2)_3$ (TBTDET)、 $(\text{tBuN})\text{Ta}(\text{NetMe})_3$ (TBTEMT) 和 $(\text{iPrN})\text{Ta}(\text{NET}_2)_3$ (IPTDET)。类似地,钛氮化碳前驱物可以包含 Ti、C 和 N,但是附加的氮源气体 (例如, NH_3) 可以加入为附加的氮源。包含“Ti-N”分子内键的钛氮化碳前驱物的代表性示例包括 $\text{Ti}(\text{NET}_2)_4$ (TDEAT)、 $\text{Ti}(\text{NMeEt})_4$ (TEMAT) 和 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ (TDMAT)。

[0033] 本发明的实施例可以使用多种铝前驱物。例如,许多铝前驱物具有以下分子式:



[0035] 其中, L^1 、 L^2 、 L^3 是各个阴离子配体,并且 D 是中性供体配体,其中 x 可以是 0、1 或者 2。每个 L^1 、 L^2 、 L^3 配体可以分别从烷氧化物、卤化物、芳氧化物、酰胺、环戊二烯、烷基、硅烷基、咪、 β -二酮、酮亚胺、硅烷化物和羧酸盐的组中分别选择。D 配体可以从醚、呋喃、吡啶、吡咯、吡咯烷、酰胺、冠醚、甘醇二甲醚和脒组成的组中选择。

[0036] 铝前驱物的其他示例包括: $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $AlMe_2H$ 、 $[Al(OsBu)_3]_4$ 、 $Al(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $Al(OiPr)_3$ 、 $[Al(NMe_2)_3]_2$ 、 $Al(iBu)_2Cl$ 、 $Al(iBu)_3$ 、 $Al(iBu)_2H$ 、 $AlEt_2Cl$ 、 $Et_3Al_2(OsBu)_3$ 、 $Al(THD)_3$ 、 H_3AlNMe_3 、 H_2AlEt_3 、 H_3AlNMe_2Et 、 $H_3AlMeEt_2$ 。

[0037] 图 2A-2D 是用于根据本发明实施例在处理室中的衬底上沉积铝掺杂钽氮化碳膜的示意气体流程图。不同的流程图可以用来沉积具有不同元素成分的铝掺杂钽氮化碳膜或者铝掺杂钛氮化碳膜。TBTEMT、 NH_3 和 TMA 用来图示实施例,但是也可以使用其他钽或者钛氮化碳前驱物、附加氮源气体和铝前驱物。图 2A 示意性地示出交替地暴露 TBTEMT 气体脉冲 202 和 TMA 气体脉冲 204,并以 $[TBTEMT \rightarrow TMA]$ 沉积循环表示。尽管在图 2A-图 2D 中未示出,诸如氩(Ar)的净化气体可以用来连续地净化处理室或者在反应气体的气体脉冲(例如, TBTEMT、TMA 或者 NH_3)之间净化处理室。

[0038] 图 2B 示意性地示出 TBTEMT 气体脉冲 212 和 NH_3 气体脉冲 216 的重叠暴露,之后是 TMA 气体脉冲 214。该暴露顺序表示为 $[(TBTEMT+N H_3) \rightarrow TMA]$ 沉积循环。

[0039] 图 2C 示意性地示出 TBTEMT 气体脉冲 222 和 NH_3 气体脉冲 226 的重叠暴露,之后是 TMA 气体脉冲 224 和附加的 NH_3 气体脉冲 226'。该暴露顺序表示为 $[(TBTEMT+N H_3) \rightarrow TMA \rightarrow N H_3]$ 沉积循环。尽管气体脉冲 226' 和 226 示出为单独的气体循环,它们也可以组合成单一 NH_3 气体脉冲。

[0040] 图 2D 示意性地示出 TBTEMT 气体脉冲 232 和 NH_3 气体脉冲 236 的重叠暴露,之后依次是第二 TBTEMT 气体脉冲 232'、TMA 气体脉冲 234 和第三 TBTEMT 气体脉冲 232'。该暴露顺序表示为 $[(TBTEMT+N H_3) \rightarrow TBTEMT \rightarrow TMA \rightarrow TBTEMT]$ 沉积循环。尽管气体脉冲 232'、232 和 232' 示出为单独的气体脉冲,但是两个以上气体脉冲可以组合成单个 TBTEMT 气体脉冲。

[0041] 在图 2A-2D 中,不同的沉积循环可以重复任何次数,直到铝掺杂钽氮化碳栅电极具有期望的厚度。

[0042] 图 3A-3D 示出了根据本发明实施例的含有铝掺杂金属氮化碳栅电极的栅极叠层的示意截面视图。图 3A 示意性地示出了含有形成在其上的高 k 膜 302 和形成在高 k 膜 302 上的铝掺杂金属氮化碳栅电极 304 的衬底 300。铝掺杂金属氮化碳栅电极 320 使用图 2A 所示的 $[TBTEMT \rightarrow TMA]$ 沉积循环形成。图 3B 示出了包含使用 $[TBTEMT \rightarrow TMA]$ 沉积循环形成在高 k 膜 302 上的铝掺杂金属氮化碳栅电极 308 和使用 $(TBTEMT+N H_3)$ 暴露形成在铝掺杂金属氮化碳栅电极 308 上的金属氮化碳膜 310 的混合铝掺杂金属氮化碳栅电极 320。图 3C 示出了包含使用 $(TBTEMT+N H_3)$ 暴露形成在高 k 膜 302 上的金属氮化碳膜 310 和使用 $[TBTEMT \rightarrow TMA]$ 沉积循环形成在金属氮化碳膜 310 上的铝掺杂金属氮化碳栅电极 308 的另一混合铝掺杂金属氮化碳栅电极 322。图 3D 示出了又一混合铝掺杂金属氮化碳栅电极 324。混合铝掺杂金属氮化碳栅电极 324 类似于图 3C 所示的混合铝掺杂金属氮化碳栅电极

322,但是还包含使用(TBTEMT+NH₃)暴露形成在铝掺杂金属氮化碳栅电极308上的第二金属氮化碳膜312。

[0043] 还参照图3A-3D,根据本发明的其他实施例,可以使用图2B所示的[(TBTEMT+NH₃)→TMA]沉积循环、图2C所示的[(TBTEMT+NH₃)→TMA→NH₃]或者图2D所示的[(TBTEMT+NH₃)→TBTEMT→TMA→TBTEMT]沉积循环来形成铝掺杂金属氮化碳栅电极304和308。

[0044] 图4示出使用TBTEMT前驱物沉积在衬底上的钽氮化碳膜的实验数据。在不使用等离子体的情况下来热沉积钽氮化碳膜。迹线401示出了使用TBTEMT气体脉冲和NH₃气体脉冲的交替暴露而沉积的钽氮化碳膜的结果。原子层沉积(ALD)窗口在约300摄氏度以下识别,其中每个TBTEMT气体脉冲和NH₃气体脉冲导致饱和的表面反应,并且钽氮化碳膜厚度仅仅微弱地取决于衬底温度。在约300摄氏度以上,观察到化学气相沉积(CVD)阶段,其中TBTEMT气体暴露导致连续的膜沉积,并且膜生长速率强烈地取决于衬底温度。迹线402示出了钽氮化碳膜生长速率作为用于连续地暴露到包含TGTEMT前驱物气体(不是NH₃气体)的处理气体的衬底温度的函数。迹线403示出了钽氮化碳膜生长速率作为用于连续地暴露到包含TGTEMT前驱物气体和NH₃气体的处理气体的衬底温度的函数。迹线402和403示出了在大于约300度的衬底温度下通过TGTEMT前驱物热分解可形成钽氮化碳膜,其具有约13-15nm/min的由进料速率限制的生长速率。

[0045] 图5示出了铝掺杂钽氮化碳膜中的铝浓度作为衬底温度的函数的实验数据。通过X射线荧光(XRF)光谱测量铝含量。参照图2A中的气体流程和图5中的迹线501,使用32个[TBTEMT→TMA]沉积循环来沉积铝掺杂钽氮化碳膜。参照图2C中的气体流程和图5中的迹线502,使用32个[(TBTEMT+NH₃)→TMA→NH₃]沉积循环来沉积铝掺杂钽氮化碳膜。在迹线501和502,每沉积循环的平均钽氮化碳厚度约为0.4nm,并且每个TMA气体脉冲持续时间为3秒。迹线501和502示出在约500摄氏度以下暴露的TMA导致饱和表面反应和铝原子层的形成,而在约500摄氏度以上暴露的TMA导致在衬底上的TMA热致自分解。

[0046] 图6示出了铝掺杂钽氮化碳膜中的铝浓度作为TMA脉冲的总次数的函数的实验数据。衬底温度为450摄氏度和500摄氏度,并且每个铝掺杂钽氮化碳膜的总厚度约为10nm。图6还示出在每个沉积循环中沉积的铝掺杂钽氮化碳膜的厚度。通过XRF光谱测量铝浓度,并且铝浓度的范围从约4原子%到大于约35原子%。铝浓度通过选择在每个沉积循环中沉积的不同的钽氮化碳膜厚度而变化。例如,当使用总计5个TMA气体脉冲时,[(TBTEMT+NH₃)→TMA],[(TBTEMT+NH₃)→TMA→NH₃]和[(TBTEMT+NH₃)→TBTEMT→TMA→TBTEMT]沉积循环导致约8原子%的铝浓度,当使用总计10个TMA气体脉冲时,导致约15原子%的铝浓度。在另一示例中,当使用总计5个TMA气体脉冲时,[TBTEMT→TMA]沉积循环导致约4原子%的铝浓度,当使用总计约10个TMA气体脉冲时导致约7%的铝浓度。因而,与没有NH₃气体情况下的TBTEMT气体的暴露相比,当使用TBTEMT气体和NH₃气体的共同暴露时,铝浓度约为两倍高。总之,通过调节在每个循环中沉积的钽氮化碳膜的厚度和TBTEMT气体和NH₃气体的共同暴露,可以在宽的范围内调节铝掺杂钽氮化碳膜中的铝浓度。

[0047] 图7示出了钽氮化碳膜和铝掺杂钽氮化碳膜的组成与处理条件的函数关系。使用TBTEMT钽前驱物和TMA铝前驱物。实验数据示出由于从吸附在衬底表面上的TMA前驱物

的甲基团去除减小, AlTaCN 膜比 TaCN 膜具有更高的 C 浓度。此外, 与 [TBTEMT] 暴露相比, [(TBTEMT+NH₃)] 沉积循环导致增大的 N 膜浓度和减小的 C 浓度。此外, 与 [(TBTEMT → TMA)] 沉积循环相比, [(TBTEMT+NH₃) → TMA → NH₃] 沉积循环导致增大的 Al 浓度和增大的 N 膜含量和减小的 C 膜含量, 这是由于 NH₃ 与吸附的 TMA 前驱物的反应而形成 AlN。在膜沉积之后由于空气暴露, 氧结合到膜中。

[0048] 图 8 示出了根据本发明的实施例用于形成铝掺杂金属氮化碳栅电极的处理系统的示意图。本技术领域技术人员将易于认识到处理系统 1 能用来执行各种沉积处理, 包括热 CVD。沉积系统 1 包括具有衬底保持器 20 的处理室 10, 衬底保持器 20 构造成支撑其上形成铝掺杂金属氮化碳栅电极的衬底 25。处理室 10 还包含连接到第一处理材料供应系统 40、第二处理材料供应系统 42、第三处理材料供应系统 44 和净化气体供应系统 46 的上组件 30 (例如, 喷头)。此外, 处理系统 1 包括连接到衬底保持器 20 并构造成提高和控制衬底 25 的温度的衬底温度控制系统 60。

[0049] 处理系统 1 可以构造成处理 200mm 衬底、300mm 衬底或者更大尺寸的衬底。实际上, 可以想到, 沉积系统可以构造成处理衬底、晶片或者平板显示器, 而不管它们的尺寸如何, 这些对于本领域的技术人员都是可以理解的。因而, 尽管结合半导体衬底的处理描述本发明的各方面, 但是本发明不仅仅限于此。

[0050] 第一处理材料供应系统 40、第二处理材料供应系统 42 和第三处理材料供应系统 44 构造成同时或者交替地将第一、第二和第三处理材料引入处理室 10 中。交替引入第一、第二和第三处理材料可以循环, 或者引入第一、第二和第三处理材料之间的时间段可变而非循环。第一处理材料可包含钽氮化碳前驱物、钛氮化碳前驱物或者两者。例如, 钽或者钛氮化碳前驱物可以作为固相、液相或者气相, 并且可以在使用或者不使用载体气体 (例如, 惰性气体或者 N₂) 的情况下以气相输送到处理室 10。第二处理材料例如可以包括附加氮源气体, 并且可以在使用或者不使用载体气体的情况下输送到处理室 10。第二处理材料可以包含 NH₃、NH(CH₃)₂、N₂H₄ 或者 N₂H₃CH₃ 或者它们两个以上的组合。第三处理材料供应系统 44 可以构造成引入包含铝前驱物的第三处理材料。钽氮化碳前驱物、钛氮化碳前驱物和铝前驱物的例子如上所述。

[0051] 此外, 净化气体供应系统 46 能构造成将净化气体引入处理室 10。例如, 引入净化气体可以分别在将第一处理材料和第二处理材料引入处理室 10 之间发生, 或者在将第二处理材料引入处理室 10 之后发生。净化气体可以包括惰性气体, 诸如惰性气体 (例如, 氦、氖、氩、氪、氙)、N₂ 或者 H₂。

[0052] 还参照图 8, 处理系统 1 包括连接到衬底保持器 20 并构造成提高和控制衬底 25 的温度的衬底温度控制系统 60。衬底温度控制系统 60 包括温度控制元件, 诸如包括再循环冷却剂流路的冷却系统, 其从衬底保持器 20 接收热, 并将热传递到热交换系统 (未示出), 或者加热时, 传递来自热交换系统的热。此外, 温度控制元件可以包括加热 / 冷却元件, 诸如电阻加热元件, 或者热电加热器 / 冷却器, 加热 / 冷却元件能包括在衬底保持器 20 以及处理室 10 的室壁和处理系统 1 内的任何其他部件中。

[0053] 为了改善衬底 25 和衬底保持器 20 之间的热传递, 衬底保持器 20 能包括机械夹持系统或者电夹持系统 (诸如静电夹持系统) 以将衬底 25 附于衬底保持器 20 的上表面。此外, 衬底保持器 20 还能包括衬底背侧气体输送系统, 其构造成将气体引入衬底 25 的背侧以

便改善衬底 25 和衬底保持器 20 之间的气体 - 间隙热传导。当在升高的温度或者降低的温度下要求衬底 25 的温度控制时,可以使用该系统。例如,衬底背侧气体系统可以包括两区域气体分配系统,其中,在衬底 25 的中心和边缘之间能独立地改变氦气间隙压力。

[0054] 此外,处理室 10 还通过导管 38 连接到包括真空泵送系统 34 和阀 36 的压力控制系统 32,其中,压力控制系统 32 构造成将处理室 10 可控地抽空到适于在衬底 25 上形成薄膜和适于第一、第二和第三处理材料的使用的压力。真空泵送系统 34 可包括泵送速度高达约每秒 5000 升(或者更大)的透平分子真空泵(TMP)或者低温泵,并且阀 36 可包括用于对室压力进行节流的门阀。此外,用于监视室压力的装置(未示出)可连接到处理室 10。压力测量装置例如可以是电容压力计。

[0055] 处理系统 1 包括可用来构造处理系统 1 的任何数量的处理元件的控制器 70,并且控制器 70 能收集、提供、处理、存储和显示来自处理元件的数据。控制器 70 能包括一定数量的用于控制一个或者多个处理元件的应用。例如,控制器 70 可包括图形用户界面(GUI)部件(未示出),其能容易地使用使用户能监视和/或者控制一个或者多个处理元件的界面。可选地或者附加地,控制器 70 能连接到一个或者多个附加控制器/计算机(未示出),并且控制器 70 能从附加控制器/计算机获得设置和/或者构造信息。

[0056] 控制器 70 能包括微处理器、存储器和数字 I/O 端口,该数字 I/O 端口能产生足以通信和激活处理系统 1 的处理元件的输入以及监视来自处理系统 1 的输出的控制电压。例如,存储在存储器中的程序可以用来根据处理配方激活到处理系统 1 的上述部件的输入以为了执行蚀刻处理或者沉积处理。

[0057] 控制器 70 可以实施为通用计算机系统,其响应于执行包含在存储器中的一个或者多个指令的一个或者多个指令序列的处理器来执行本发明的实施例的基于微处理器的处理步骤的一部分或者全部。这样的指令可以从其他计算机可读介质(诸如硬盘或者可拆装介质驱动器)读入控制器存储器中。多处理器布置中的一个或者多个处理器还可以用作控制器微处理器以执行包含在主存储器中的指令序列。在可替换的实施例中,硬件电路可以用来代替软件指令或者与软件指令结合。因而,实施例不限于硬件电路和软件的任何具体组合。

[0058] 控制器 70 至少包括计算机可读介质或者存储器,诸如控制器存储器,用于保持根据本发明的教导而编程的指令并用于包含数据结构、表格、记录或者实施本发明所需的其他数据。计算机可读介质的示例是 CD、硬盘、软盘、磁带、磁光盘、PROM(EPROM、EEPROM、闪存 EPROM)、DRAM、SRAM、SDRAM 或者其他任何磁介质、光盘(例如,CD-ROM)或者任何其他光学介质、打孔卡、纸带或者其他具有孔的图案、载波(下文描述)的物理介质、或者计算机能读取的任何其他介质。

[0059] 存储在计算机可读介质中任一者或者组合上,本发明包括用于控制控制器 70、用于驱动用于实施本发明实施例的一个或者多个装置和/或者用于使控制器能与使用者相互作用的软件。这样的软件可包括但不限于装置驱动器、操作系统、开发工具和应用软件。这样的计算机可读介质还包括用于执行在实施本发明实施例中执行的处理的全部或者一部分(如果处理是分布式的)的本发明的计算机程序产品。

[0060] 本发明的计算机代码装置可以是任何可编译或者可执行代码机构,包括但不限于脚本、可编译程序、动态连接库(DLL)、Java 类和完全可执行程序。此外,本发明的处理的一

部分可以为了更好的性能、可靠性和 / 或者成本而进行分布式处理。

[0061] 此处使用的术语“计算机可读介质”是指参与向用于执行的控制器 70 的处理器提供指令的任何介质。计算机可读介质可以采取任何形式,包括但不限于非易失性介质、易失性介质和传输介质。非易失性介质例如包括光学磁盘和磁光盘,诸如硬盘或者可拆装介质驱动器。易失性介质包括动态存储器,诸如主存储器。此外,计算机可读介质的各种形式可以参与用于执行的控制器的处理器的一个或者多个指令的一个或者多个指令序列的执行中。例如,指令可初始地在远程计算机的磁盘上执行。远程计算机可将用于实施本发明的全部或者一部分的指令远程装载到动态存储器并通过网络将指令发送到控制器 70。

[0062] 控制器 70 可以相对于处理系统 1 本地地定位,或者可以相对于处理系统 1 远程定位。例如,控制器 70 可以使用直接连接、企业内部互联网、互联网和无线连接中的至少一者与处理系统 1 交换数据。控制器 70 可例如在客户端(即,装置制造商等)连接到企业内部互联网,或者可以在供应商端(即,设备制造商)连接到企业内部互联网。附加地,例如,另一计算机(即,控制器、服务器等)可例如访问控制器 70 以经由直接连接、企业内部互联网和互联网中的至少一者交换数据。本领域的技术人员将理解到,控制器 70 可以与处理系统 1 经由无线连接交换数据。

[0063] 已经描述了用于形成铝掺杂金属氮化碳栅电极的多个实施例。为了图示和描述的目的,已经呈现本发明的实施例的前述描述。但是并不想要将本发明唯一性地限制到所公开的精确形式。此描述和随后的权利要求包括用于仅仅描述目的而不能理解为限制的术语。例如,此处使用(包括在权利要求中)的术语“上”并不要求在第二膜“上”的第一膜直接在第二膜上并与第二膜紧紧接触,除非另有说明;可以在第一膜和第一膜上的第二膜之间可以有第三膜或者其他结构。

[0064] 相关技术领域的技术人员可以理解到鉴于以上教导可以进行各种修改和变化。本技术领域的技术人员将认识到各种等同组合和对附图所示的各种部件的替换。因而,本发明的范围意在不受详细描述的限制,而是由权利要求限制。

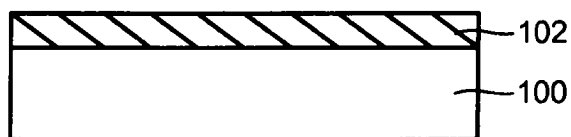


图 1A

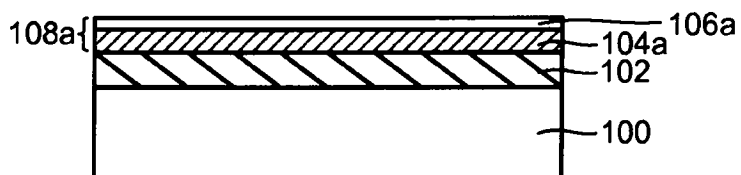


图 1B

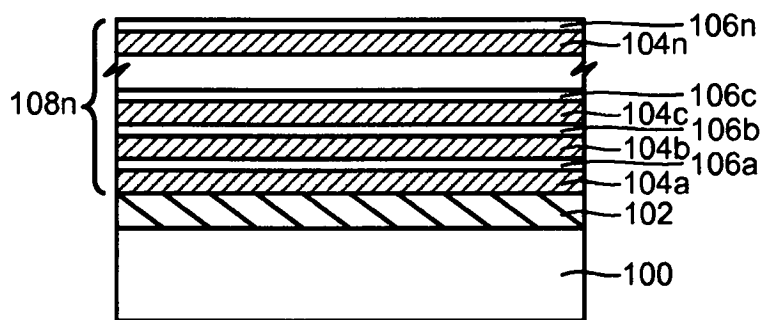


图 1C

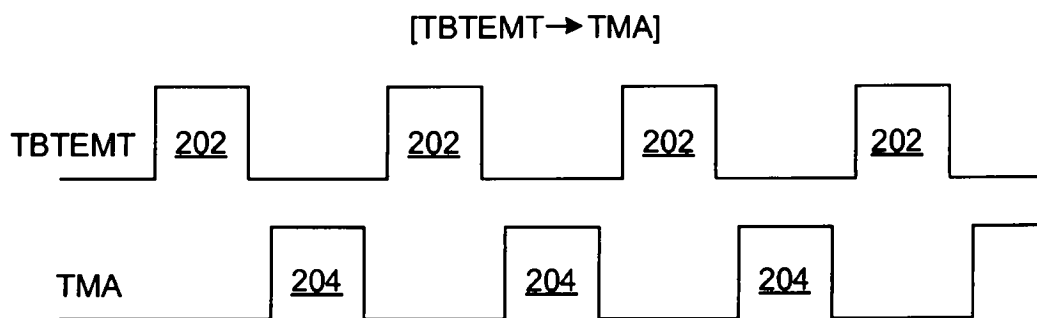


图 2A

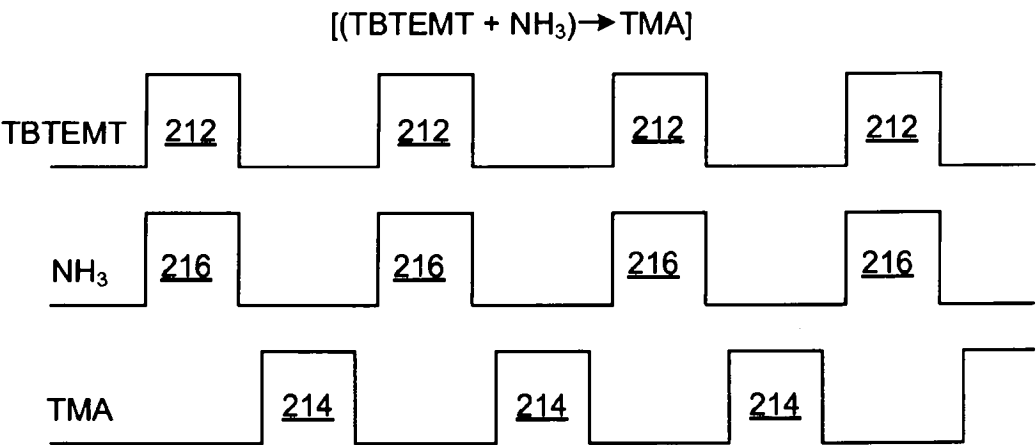


图 2B

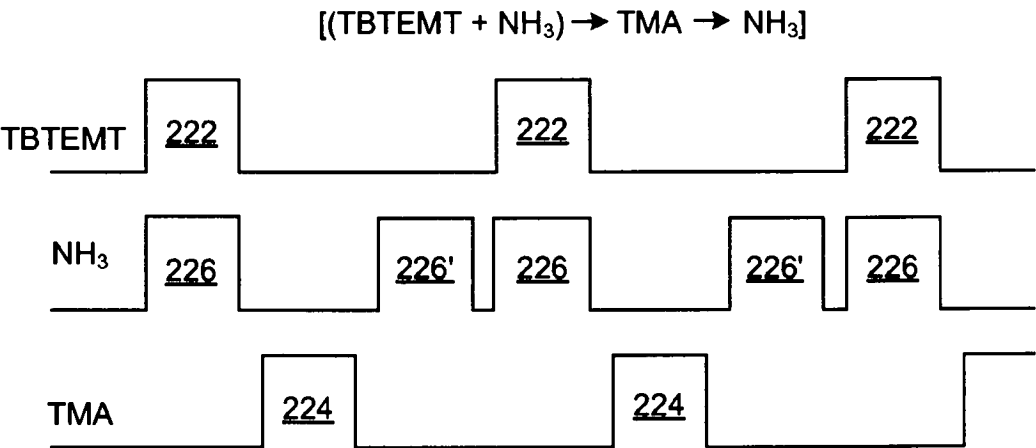


图 2C

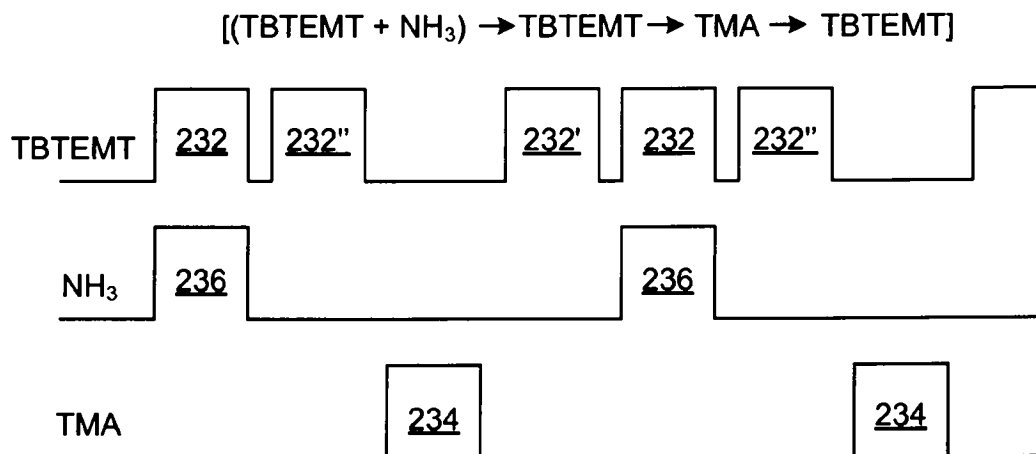


图 2D

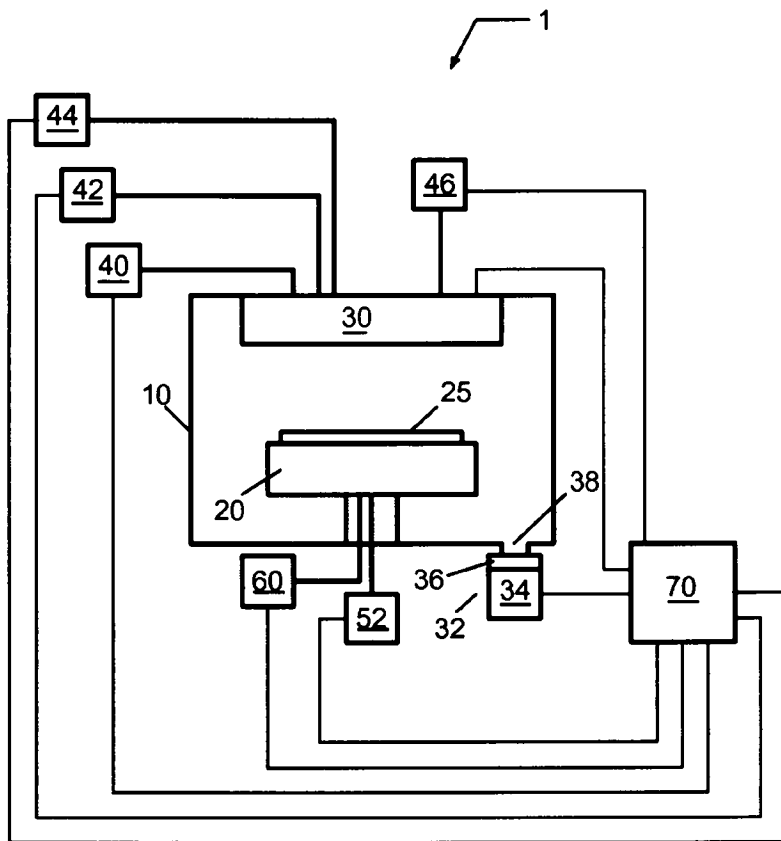


图 8

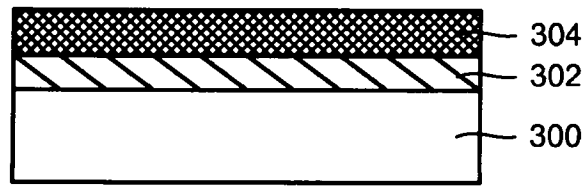


图 3A

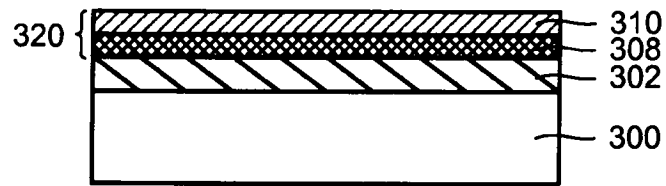


图 3B

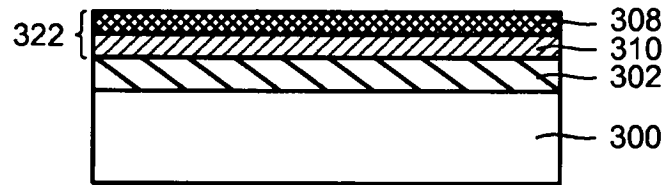


图 3C

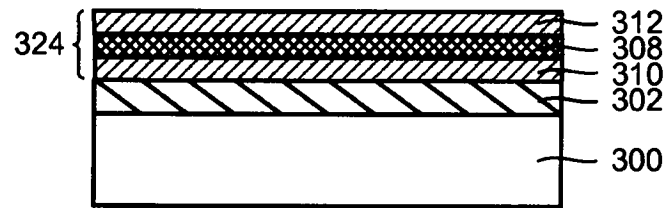


图 3D

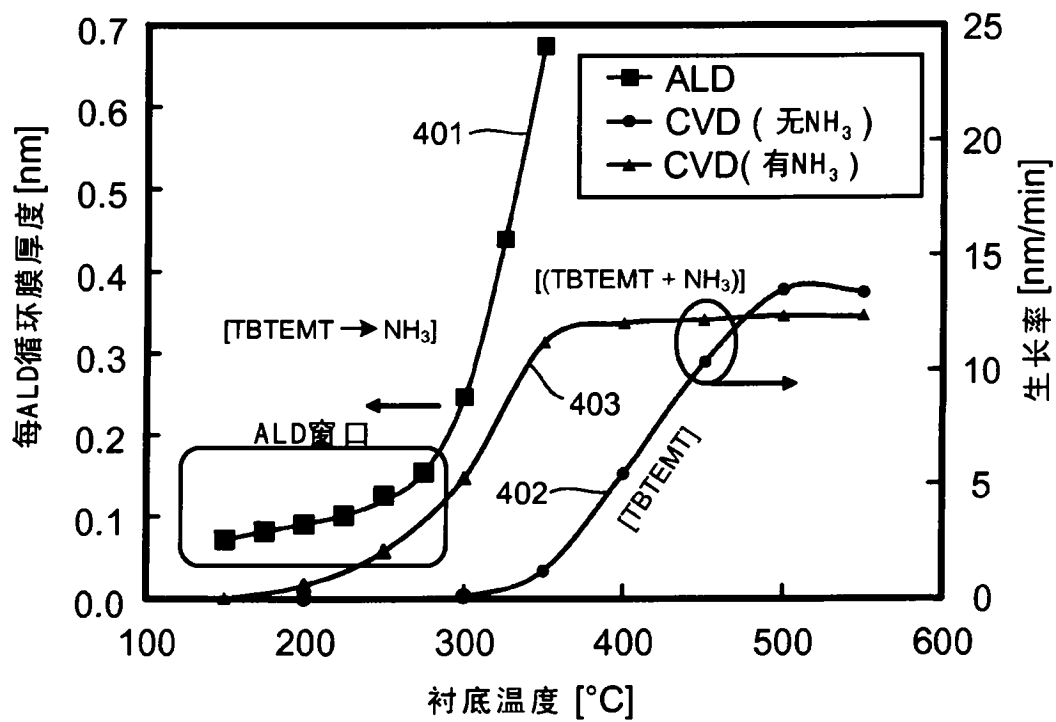


图 4

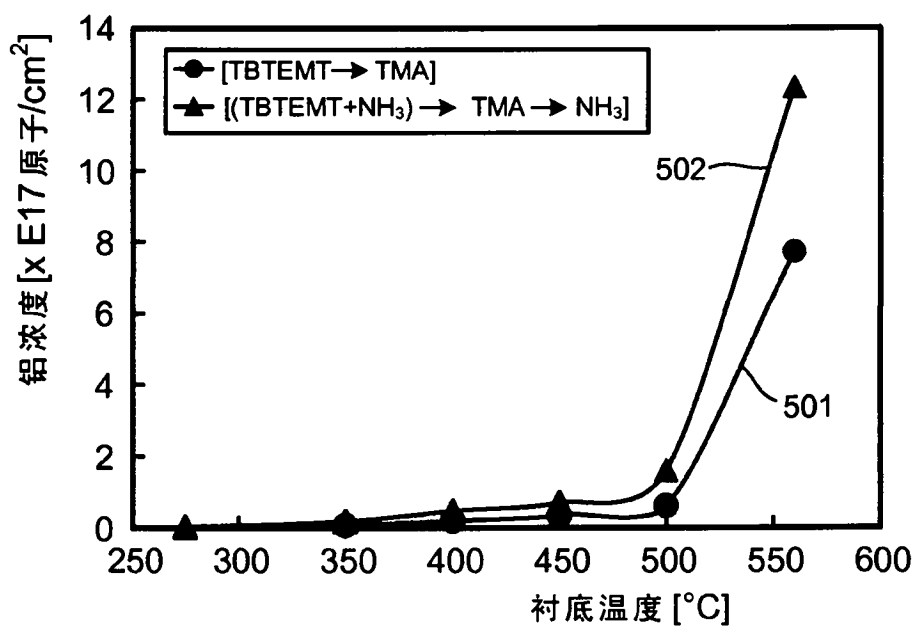


图 5

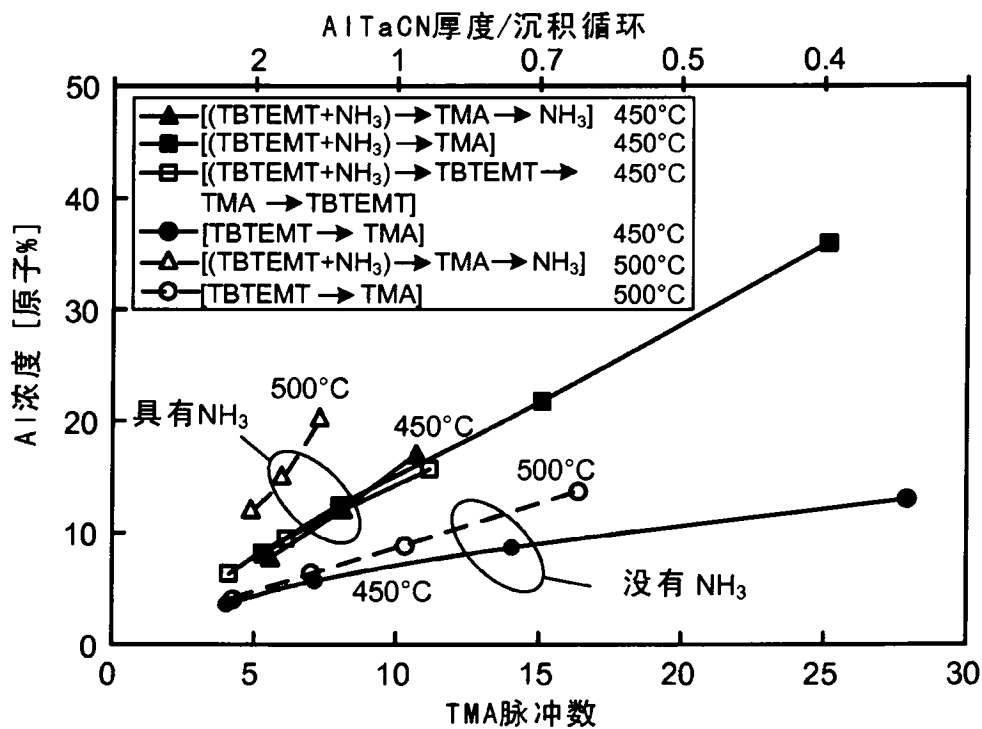


图 6

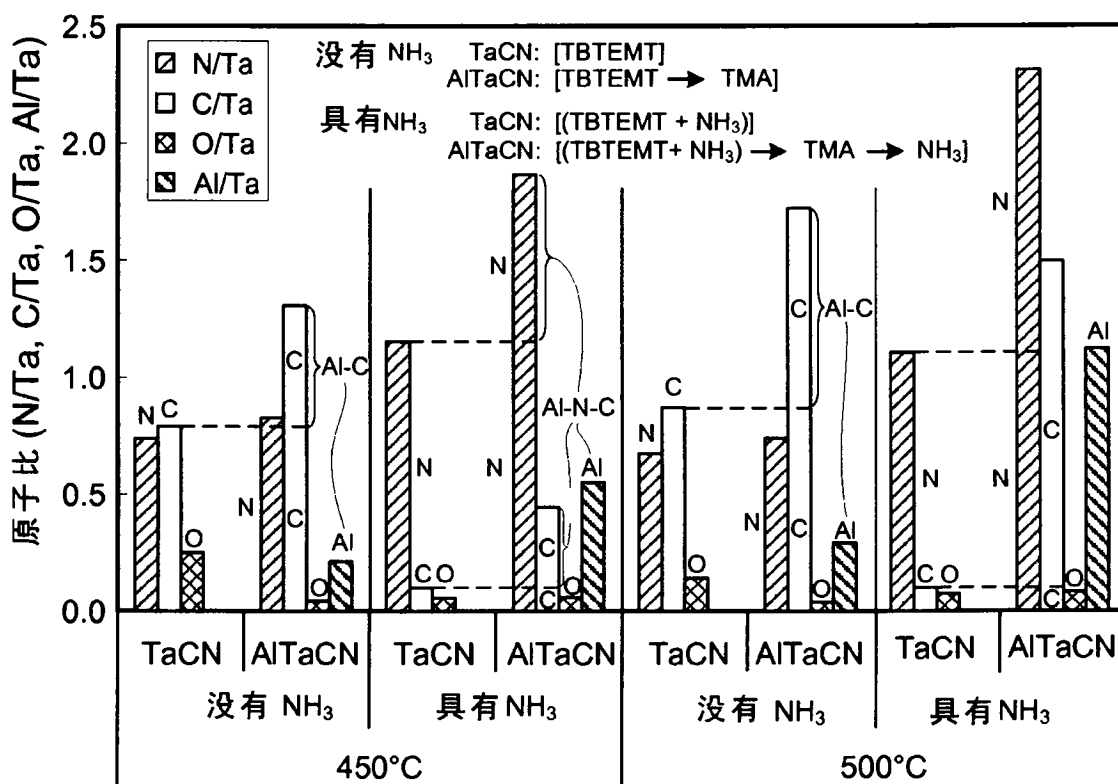


图 7