

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：96/37237

※申請日期：96-10-04

※IPC 分類：

C23C 16/00 (2006.01)

C30B 25/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬矽化物膜之原子層沈積

ALD OF METAL SILICATE FILMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

ASM 美國股份有限公司

ASM AMERICA, INC.

代表人：(中文/英文) 圖德 衛斯特桑德/Todd, Westersund

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國亞利桑那州鳳凰城東大學大道 3440 號

3440 EAST UNIVERSITY DRIVE, PHOENIX, AZ 85034-7200, U.S.A

國籍：(中文/英文) 美國/US

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 王長工/WANG, CHANG-GONG

2. 雪洛 艾立克/SHERO, ERIC

3. 威爾克 格蘭/WILK, GLEN

國籍：(中文/英文) 1 中國/CN 2-3 美國/US

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：

1. 美國：2006/10/05；60/850,082

☐ 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。

五、中文發明摘要：

一種用於形成金屬矽化物膜之方法。所述方法包含使基板交替且連續地與矽來源化學品、金屬來源化學品及氧化劑之氣相脈衝接觸，其中所述金屬來源化學品是在所述矽來源化學品後提供的下一個反應物。根據一些實施例之方法可用於在基板表面上形成一層覆蓋基板且實質上均一而富含矽之矽酸鈣及矽酸鋁膜。

六、英文發明摘要：

Methods for forming metal silicate films are provided. The methods comprise contacting a substrate with alternating and sequential vapor phase pulses of a silicon source chemical, metal source chemical, and an oxidizing agent, wherein the metal source chemical is the next reactant provided after the silicon source chemical. Methods according to some embodiments can be used to form silicon-rich hafnium silicate and zirconium silicate films with substantially uniform film which coverages on substrate surface.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

102~112：步驟

120：第一階段

130：第二階段

140：第三階段

160：重複

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】

本發明是關於金屬矽化物膜。詳言之，本發明是關於以原子層沈積（atomic layer deposition, ALD）方式形成富含矽之金屬矽化物膜的方法以及藉由所述方法所形成的膜。

【先前技術】

積體電路中之組件的積集度日益增加，因而對於減小積體電路（integrated circuit, IC）組件以及互連之特徵尺寸的需求大增。設計規則是將尺寸設置為 ≤ 0.2 微米，使膜完全覆蓋於深的底部以及通道，但使用傳統方法難以達到。另外，隨著特徵尺寸減小，量子力學穿隧（“穿隧（tunneling）”）導致漏電流，亦即電流漏出裝置部件（例如，橫穿閘極氧化物），此情形將對裝置效能有負面影響。為此，實質上薄的 SiO_2 膜例如在金氧半導體場效電晶體（metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET）裝置中作為閘極介電（閘極氧化物）是不可靠的。因此，需要一種具有高介電常數之介電材料（“高 k 介電質”）。

至少有一些高 k 介電材料可沈積於矽表面上且於熱退火製程下保持穩定。在閘極介電應用中，應使電活性缺陷最小化或防止其形成於矽晶圓與高 k 介電質之間的界面處。在記憶體應用中，諸如在動態隨機存取記憶體（dynamic random access memory, DRAM）應用中，介電質之結構於

高活化溫度下可為實質上穩定的。已發現，混合氧化矽 (SiO_x ，其中 'x' = 1 或 2) 與金屬氧化物可形成具有所需特性之高 k 介電質的穩定金屬矽化物。

在一些應用，諸如互補金氧半導體 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 應用中，因為矽酸鈣 (HfSiO_x) 以及矽酸鋯 (ZrSiO_x) 可在裝置特徵尺寸為約 65 奈米 (nm) 或更小之積體電路中提供優良熱穩定性以及裝置效能因而已用於替代氧化矽。然而，隨著特徵尺寸減小，要沈積具有組成以及厚度均一的矽酸鈣膜來符合目前以及未來的積體電路將越來越困難。

習知金屬矽化物膜的沉積，首先使基板表面與水接觸以形成初始 OH 表面末端，接著使所述基板與金屬來源化學品 (例如， HfCl_4) 之脈衝接觸以於基板上形成金屬膜，所述金屬膜包含具有鹵素配位基之金屬 (例如， Si-O-HfCl_3)。隨後使金屬與水接觸而以 OH 配位基置換鹵素配位基。接著，使矽來源化學品 (例如， SiCl_4) 與 OH 末端之金屬接觸以形成以共價鍵結於金屬的鹵素末端之矽原子 (例如， Si-O-Hf-O-SiCl_3)。隨後暴露於水而以 OH 基團置換鹵素配位基 (例如， $\text{Si-O-Hf-O-Si(OH)}_3$)。此製程可重複進行以形成金屬矽化物膜。隨著裝置尺寸減小，具有高介電常數之金屬矽化物膜是合乎需要的，因為其將使橫穿介電質之量子力學穿隧最小化。矽含量增加之金屬矽化物膜是合乎需要的，因為其具有優良熱穩定性以及良好界面特性。然而，如上文所述之習知製程的侷限性在於可達

到之最大矽含量約為 65%，使得所述方法不適用於需要矽含量大於 65%之金屬矽化物膜的應用。

【發明內容】

本發明提供用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法。所述方法可包括使基板與矽來源化學品、金屬來源化學品及氧化劑以空間以及時間上分隔的氣相脈衝的方式在反應空間中接觸，其中所述金屬來源化學品是在所述矽來源化學品後提供之下一個反應物。金屬矽化物膜可能是富含矽之膜。在一些實施例中，金屬來源化學品為 HfCl_4 ，矽來源化學品為 SiCl_4 且氧化劑為 H_2O 。

在一些實施例中，金屬矽化物膜藉由 ALD 製程沈積，所述 ALD 製程包含：(a) 使基板與矽來源化學品之氣相脈衝接觸；(b) 自反應空間移除過量矽來源化學品以及反應副產物（若存在）；(c) 使基板與金屬來源化學品之氣相脈衝接觸；(d) 移除過量金屬來源化學品；(e) 使基板與氧化劑之氣相脈衝接觸；(f) 自反應空間移除過量氧化劑以及反應副產物（若存在）；以及 (g) 重複步驟 (a) 至 (f) 直至預定厚度之金屬矽化物膜若形成於基板上。所述 ALD 製程可自步驟 (a) 開始。然而，在一些實施例中，所述製程可自諸如步驟 (c) 或步驟 (e) 之不同步驟開始。在一些實施例中，金屬來源化學品是在矽來源化學品後提供之下一個反應物。在一些實施例中，步驟 (a) 以及步驟 (c) 可合併為一個步驟，在所述步驟中將矽來源化學品以及金屬來源化學品同時引入反應空間中。另外，可在開始第一

個 ALD 循環之前處理基板表面以提供適當末端。舉例而言，基板可以 OH 基團為末端，隨後開始 ALD 製程。

在一些實施例中，藉由在步驟 (f) 後且亦在開始主要 ALD 循環之前，交替地使基板與矽來源化學品(諸如 SiCl_4) 以及氧化劑(諸如水)接觸多次來沈積富含矽之膜。

本發明另提供富含矽之金屬矽化物膜。在一些實施例中，富含矽之金屬矽膜具有約大於 65%、約大於 75% 或約大於 80% 之矽含量。

本文中所有的實施例皆於本發明所揭露的範疇內。對於此領域具有通常知識者而言，本發明之其他實施例，將因以下的一些實施例之詳細說明以及參考附圖而顯而易見，本發明並不限於所揭露之特定實施例中之任一者。

【實施方式】

在藉由原子層沈積 (ALD) 沈積金屬氧化物膜之習知方法中，交替沈積氧化矽膜以及金屬氧化物膜的循環。藉由調節沈積金屬氧化物(諸如氧化鋁)之循環與沈積氧化矽之循環的比率而盡可能控制化學計量。然而，常用鹵化矽前驅體僅能在極高的前驅體分壓下或在長時間的暴露下才能引發 SiO_2 的進一步生長。因此，對於在商業上可行之反應條件下，即使當氧化矽沈積循環與金屬氧化物沈積循環之比率較高，能併入矽化物膜中的矽含量仍受限。詳言之，在典型反應條件下，由於在值得生產之時間標度內，氧化矽層不能在其本身上額外生長，因此矽併入在約 65% 時已達到飽和。儘管較長時間暴露於鹵化矽前驅體可用使

更多矽併入金屬矽化物膜中，但其所需的暴露時間使製程減速且使產量減少至不可接受之程度。為避免此問題，習知已注意到其他更具反應性之前驅體，諸如有機矽前驅體。然而，使用所述前驅體有許多問題存在，包括碳污染以及電學特性降級。

本文所述方法藉由在各循環中限制 Hf 併入生長膜中的量，使得更多矽能併入而形成富含矽之金屬矽膜。此方法可藉由提供金屬前驅體脈衝作為各 ALD 循環中之矽前驅體脈衝後的下一個反應物來實現。在一些實施例中，所述方法能夠形成具有大於 65%、大於或等於 75% 或大於或等於 80% 之矽含量的金屬矽化物膜。儘管主要根據沈積含有鉛之矽化物膜來進行描述，但於此領域具有通常知識者將認識到本文所述方法可應用於形成包含其他金屬之矽化物膜。

如本文中所使用，“ALD 製程”通常是指用於使用自飽和化學反應而以分子層的形式在基板分子層上產生薄膜的製程。ALD 之一般原理在例如以下文獻中揭露：美國專利第 4,058,430 號以及第 5,711,811 號，以及 Suntola，例如 the Handbook of Crystal Growth 3, Thin Films and Epitaxy, B 部分: Growth Mechanisms and Dynamics, 第 14 章, Atomic Layer Epitaxy, 第 601-663 頁, Elsevier Science B.V. 1994，所述文獻之全部揭露內容併入本案供參考。在典型的 ALD 製程中，將氣態反應物單獨（通常交替且依序）導入 ALD 型反應器之反應空間中，在所述反應空間中其與位於所述

空間中用以提供表面反應之基板接觸。將反應空間之壓力以及溫度調節至避免物理吸附（亦即，氣體之冷凝）以及前驅體之熱分解的範圍。另外，選擇不與自身反應之反應物。因此，在各脈衝循環期間每次至多僅沈積一個單層（亦即，一原子層或一分子層）之材料。薄膜之實際生長速率視（例如）反應性表面位點之數目以及反應物分子之大小而定，所述速率通常以 Å/脈衝循環表示。亦即，一旦填滿所有可用的結合位點，則不可能有額外表面反應。因為在時間及/或空間上反應物脈衝之間彼此分隔，所以前驅體受限而不會與任何不需要之反應副產物之間產生氣相反應。通常用惰性氣體（例如， N_2 、Ar、He 或 H_2 ）淨化反應物脈衝之間的反應空間及/或（例如）使用真空泵排空反應空間以移除過量氣態反應物以及反應副產物（若存在）。

反應空間可包括反應器中之體積，其中可調節條件以藉由 ALD 製程實現膜生長。反應空間可包括所有經受反應氣體脈衝之表面，在正常操作期間氣體或微粒可藉由輸送流動或擴散而自所述表面流動至基板。反應空間可為（例如）單一晶圓 ALD 反應器中之反應室或成批 ALD 反應器之反應室，在所述反應室中同時進行多個基板的沈積。另外，化學氣相沈積（chemical vapor deposition, CVD）反應器可經調整後而可用於此方法。反應器可組態成用於原位或遠程電漿生成。實例反應器為購自 ASM America (Phoenix, AZ) 之 Pulsar™ 反應器。

金屬矽化物膜是包括矽、一或多種金屬（除矽外）以

及氧之膜。金屬矽化物膜可通常由 $M_xSi_yO_z$ 表示，其中“M”表示一或多種金屬且“x”、“y”以及“z”為大於零之數字。金屬矽化物膜可藉由沈積氧化矽（例如， SiO 、 SiO_2 ）以及金屬氧化物之堆疊以及交替層而形成。舉例而言，矽酸鉛膜可由 HfO_2 以及 SiO_2 之交替層形成。富含矽之金屬矽化物膜可藉由沈積堆疊層而形成，其中各層可能包含金屬氧化物以及氧化矽（於本文中亦被稱作“混合層”）。矽含量增加之金屬矽化物膜可直接沈積於矽表面上以達成所需電學特性。

膜中之矽含量可藉由金屬矽膜中矽原子之總數除以矽以及金屬原子之總數，亦即 $Si/(Si + \text{金屬})$ 來測定。因此，金屬矽化物膜中之矽含量為平均值。

本文所提供之方法使金屬矽化物膜（諸如富含矽之金屬矽化物膜）受控地沈積於基板表面上。基板是適於沈積之工件，其可包括矽、二氧化矽、經塗覆之矽、銅金屬、介電材料、氮化物及/或以上材料之組合。基板表面為反應空間與基板之部件之間的邊界。由於本文所使用之化學反應為具有自限性的表面反應，因此可能挑戰幾何學之應用，諸如在高縱橫比部件（例如，通道以及溝槽）中沈積。

根據一些實施例，使用 ALD 在諸如積體電路（IC）工件之基板上形成富含矽之金屬矽化物膜。將基板或工件置於反應空間中且經受矽來源化學品、金屬來源化學品以及氧化劑之交替且重複的表面反應，其中所述金屬來源化學品是在所述矽來源化學品後提供之下一個反應物。一些

ALD 方法為“熱”ALD 製程，其在沈積期間加熱基板。或者，在一些實施例中，可使用電漿增強 ALD 製程。

在一些實施例中，各 ALD 循環包含至少三個沈積步驟或階段且使用至少三種不同反應物。儘管稱作“第一”、“第二”以及“第三”反應物，但此等名稱並不表示所述反應物必須以此順序引入。因此，在一些實施例中，ALD 循環可自第三反應物開始。類似地，儘管稱作第一、第二以及第三階段，但其不必以此順序進行。舉例而言，在一些情況下，可自第三階段開始沈積。另外，每一階段可在後一階段之前重複。額外階段（諸如矽沈積階段）亦可併入整個 ALD 製程中。

在一些實施例中，第一反應物（本文中亦稱作“矽反應物”）是氣相矽來源化學品（本文中亦稱作“矽來源材料”或“鹵化矽來源化學品”）且以自限方式與基板表面反應而形成一個單層之矽，其自限使基板表面包含適當末端及/或鍵結構形。

在一些實施例中，矽來源化學品為鹵化矽化合物，諸如 $\text{Si}_x\text{W}_y\text{H}_z$ ，其中“W”為由 F、Cl、Br 以及 I 所構成的族群中選出的鹵化物，“x”以及“y”為大於零之整數，且“z”為大於或等於零之整數。鹵化矽來源化學品可由氟化矽（例如， SiF_4 ）、氯化矽（例如， SiCl_4 ）、溴化矽（例如， SiBr_4 ）以及碘化矽（例如， SiI_4 ）所構成的族群中選出。在一些實施例中，鹵化矽化合物為四氯化矽（ SiCl_4 ）。

第二反應物（本文中亦稱作“金屬反應物”）是金屬

來源化學品且將與基板表面上之未被佔用的結合位點反應。此等未被佔用的位點通常為（例如）由於熱力學或動力學因素而無法與前述矽來源化學品脈衝反應之位點。至多約一個單層之金屬（或多種金屬，若使用包含多種金屬之來源化學品，或若使用多種金屬來源化學品）吸附於基板表面上。吸附可包括形成與表面鍵結之化學鍵，或化學吸附，或在表面上形成弱結合之凝相，或物理吸附。金屬反應物可包括金屬矽化物膜沈積中所需之過渡金屬物質。在一實施例中，金屬反應物是包含鈦（Hf）以及鋯（Zr）中之一或兩者的氣相物質。

通常基於反應性、蒸氣壓以及與矽反應物之相容性來選擇金屬反應物。在一些實施例中，金屬反應物為金屬鹵化物來源化學品。在一些實施例中，金屬反應物為 MX_4 ，其中“M”為金屬，諸如 Hf 或 Zr，且 X 是由 F、Cl、Br 以及 I 所構成的族群中選出。實施例中的反應物為 HfCl_4 。

第三反應物（本文中亦稱作“氧化劑”或“OH 供應劑”）包含氧，且在一些實施例中包含 OH 基團。在一些實施例中，氧化劑能夠向基板表面上之矽及/或金屬供應 OH 基團。氧化劑通常為（例如）水（ H_2O ）、過氧化氫（ H_2O_2 ）、 O_2 、 O_3 、 D_2O 、 D_2O_2 、 N_2O 、NO、 N_2O_5 之氣相物質，以及氧之電漿活化物質。氧化劑亦可為醇，諸如異丙醇、甲醇、乙醇、小分子量醇，或具有羥基之另一合適有機化合物。在一些實施例中，氧化劑為 NO_x 類型之中性物質或含氧基團。在一些實施例中，氧化劑與基板表面上之

矽及/或金屬反應以形成矽/金屬氫氧化物。

應瞭解，在沈積金屬矽化物膜之前，可提供初始表面末端於基板。舉例而言，矽基板可與水接觸以於矽上形成 OH 表面末端。表面末端可（例如）使表面具有能與金屬或矽反應物中之一者反應的反應性。

在 ALD 循環之一個階段（本文中稱作“第一階段”）中，在初始表面末端化後，若須要，則於反應空間供應矽反應物（亦即，矽來源化學品）之脈衝。至少有一部分能藉由表面上之可用的結合位點的數目以及能藉由空間限制來確定可吸附於表面上之矽來源化學品的量。若在反應條件下，矽反應物能克服對配位基交換反應的能量障壁，矽反應物將與基板表面上之 -OH 末端的表面位點反應。然而，於沈積溫度下以及在可實行且商業上可行之脈衝持續時間下，基於熱力學以及動力學，矽反應物不會與基板表面上之所有 -OH 末端的位點反應。因此，仍存在具有特定結合結構之未被佔用的表面基團。

在一些實施例中，可以惰性載氣（例如， N_2 、He、Ar）或自身（所謂抽氣流程）來提供鹵化矽來源化學品（例如， $SiCl_4$ ）之矽來源化學品。由於物質之尺寸以及反應性位點之數目，在矽來源化學品之每一脈衝時，將沈積少於一單層（ML）。進行矽來源化學品之脈衝後的化學吸附層，其表面具有自行終止的特性，因而不與進行化學反應後所剩餘的矽來源化學品之脈衝反應。此現象在本文中稱作“自飽和”且矽反應物之吸附由此具有自限性。

例如借助於淨化氣體（例如， N_2 、He、Ar）及/或由抽汲系統產生之真空，自反應空間移除過量矽來源化學品以及反應副產物（若存在）。若借助於載氣供應矽來源化學品，則可藉由終止矽來源化學品之流動以及繼續供應載氣來移除過量矽來源化學品以及反應副產物。就此而言，所述載氣充當淨化氣體。

在 ALD 循環之下一階段（本文中稱作“第二階段”）中，向反應空間中提供金屬反應物（亦即，金屬來源化學品）。在一些實施例中金屬來源化學品為含鹵素金屬來源化學品（例如， $HfCl_4$ ），其可借助於惰性載氣來提供。金屬來源化學品能夠與包含適當官能基之基板表面上的未被佔用的結合位點處反應。所述結合位點可用於與金屬來源化學品反應，由於熱力學或動力學的因素，結合位點不能與前述矽來源化學品脈衝反應。因此至少一部分可藉由表面上之可用且合適之結合位點的數目以及藉由空間限制來確定可吸附於表面上之金屬來源化學品的量。舉例而言，先前所吸附之鹵化矽可能在空間上阻止金屬反應物在所有可能結合位點處反應。

同樣的，由於化學吸附物質之尺寸以及反應性位點之數目，在金屬來源化學品之每一脈衝時沈積少於一單層（ML）。如同矽來源化學品，進行金屬來源化學品之脈衝後的化學吸附層，其表面具有自行終止特性，因而不會與進行化學反應後所剩餘的金屬來源化學品之脈衝反應。同理，吸附的金屬反應物亦具有自限性。可藉由添加其他金

屬相來形成具有多於一種金屬之金屬膜。

自反應空間移除過量金屬反應物以及反應副產物（若存在）。此步驟可包括終止金屬反應物之脈衝以及用惰性氣體（例如， N_2 、He、Ar）淨化反應空間及/或借助於抽汲系統抽汲反應空間。若以載氣供應金屬反應物，則可藉由終止金屬反應物之流動以及繼續供應載氣來移除過量金屬反應物以及反應副產物（若存在）。

在 ALD 循環之下一階段（本文中稱作“第三階段”或“氧化階段”）中，向反應空間供應第三反應物（氧化劑）之脈衝。氧化劑可自身引入或借助於載氣引入。氧化劑與基板表面上可用的金屬及/或矽反應以於基板表面上形成金屬氧化物及/或氧化矽。

在停止氧化劑之流動後，例如以惰性氣體淨化及/或以抽汲系統抽汲反應空間來自反應空間移除過量氧化劑以及反應副產物（若存在）。

如上文所提及，應瞭解上文概述之步驟順序的可以替換。舉例而言，循環可自第三階段（提供氧化劑）開始，或自第二階段（提供金屬反應物）開始。然而，在一些實施例中，金屬反應物是在矽反應物後提供的下一個反應物。因此，在一些實施例中，脈衝順序可包括以下反應物脈衝之順序：矽反應物脈衝/金屬反應物脈衝/氧化劑脈衝。在其他實施例中，反應物脈衝可自氧化劑脈衝起始。舉例而言，反應物脈衝可包括以下脈衝順序：氧化劑脈衝/矽反應物脈衝/金屬反應物脈衝。於此領域具有通常知識者

應瞭解，由於製程之循環性質，所以此等循環主要不同之處在於 ALD 製程之第一循環。

在一些實施例中，反應物脈衝被移除步驟區隔，此移除步驟可自反應空間移除過量反應物及/或反應副產物（若存在）。過量反應物及/或副產物之移除可（例如）借助於如上文所述之淨化氣體及/或抽汲系統來進行。

應瞭解，每一階段（與另一階段組合或個別）在其他階段之前可重複預定次數。這樣可允許控制所形成之金屬矽化物膜的化學計量。舉例而言，若需要富含金屬之金屬矽化物膜，則第二（金屬化）以及第三（氧化）階段可在氧化矽階段之前重複數次。另一方面，若需要富含矽之金屬矽化物膜，則第一（矽）以及第三（氧化）階段可在繼續有規律循環（第一至第三階段）之前重複多次。

在一些實施例中，主要脈衝順序為氧化劑/矽反應物/金屬反應物。此脈衝順序可重複以產生矽含量約佔 60 % 之金屬矽化物膜。

為進一步增加矽濃度，矽反應物/氧化劑之次要反應物脈衝循環可在重複矽反應物/金屬反應物/氧化劑之主要循環之前重複一或多次。次要脈衝循環可在重複主要循環之前重複多次。在一些實施例中，次要循環亦在開始主要循環之前重複一或多次，五次或五次以上，或一些其他合適之次數。以此方式，可產生矽濃度大於 60 % 之富含矽的金屬矽化物膜。在一些實施例中，對於每一主要循環而言，次要循環重複五次以產生矽濃度高於 80 % 之富含矽的金

屬矽化物膜。在其他實施例中，對於每一次要循環而言，主要循環可重複多次。

於此領域具有通常知識者將能夠調節各階段之比率以產生具有適於各種電子學應用之化學計量的膜。

若僅插入淨化或其他反應物移除步驟，則將此反應物視為立即接著另一反應物。

在一實施例中，用於在基板上形成金屬矽化物之主要 ALD 循環包含：

1. 向反應空間供應氧化劑之氣相脈衝，諸如 H_2O ；
2. 自反應空間淨化及/或排出過量氧化劑以及反應副產物；
3. 向反應空間供應鹵化矽來源化學品之氣相脈衝，諸如 SiCl_4 ；
4. 自反應空間淨化及/或排出過量矽來源化學品以及反應副產物；
5. 向反應空間供應金屬來源化學品之氣相脈衝，諸如 HfCl_4 ；以及
6. 自反應空間淨化及/或排出過量金屬來源化學品以及反應副產物。

因此，在一個用於將金屬矽化物沈積於矽基板上之完整的主要 ALD 循環中，可經由在基板上形成一層具有 -OH 末端的矽層，來形成金屬矽化物膜。然而，在沈積溫度下， SiCl_4 與 -OH 末端之表面基團不會劇烈反應，使得在第一鹵化矽反應物脈衝 (3) 期間，矽吸附到基板上會受到限制。

在後續脈衝(5)中所提供的金屬來源化學品能夠與未被佔用的結合位點處之表面官能基反應且形成一層吸附於基板上的金屬。

重複循環，因此再次提供氧化劑(1)且氧化劑能夠與所吸附之金屬反應以形成氧化物，在一些實施例中形成OH末端之金屬層。鹵化矽反應物(2)能夠與可用的結合位點(例如，OH末端之位點)反應，產生包含矽(鹵化物末端，而非OH末端)以及一些未佔用表面基團之表面。金屬鹵化物脈衝(3)與可接觸的表面基團反應，但不能與鹵化物末端之矽(其不具有-OH末端)反應。最後，氧化劑能夠與所吸附之鹵化矽以及所吸附之金屬鹵化物反應。重複循環以形成所需厚度之金屬矽化物膜。

如上文所提及，可藉由加入包含鹵化矽以及水之交替以及連續供應的額外次要循環，將額外的矽併入生長膜中。在一些實施例中，對於每一主要循環而言，次要循環重複1至10次或10次以上。在一些實施例中，對於每一主要循環而言，次要循環重複5次。

基板溫度及/或反應空間壓力可經選擇而使金屬矽化物膜達到最佳的生長。在一些實施例中，在介於約150°C與500°C之間，介於約250°C與350°C之間或於另一合適溫度的基板溫度下，形成這些膜。在一些實施例中，形成金屬矽化物膜期間之反應空間的壓力介於約0.1與100托之間，介於約0.5與10托之間或為另一合適壓力。

根據一些實施例之方法的一例示性脈衝順序在圖1中

說明。在所示實施例中，所形成之金屬矽化物膜為矽酸鉛。然而，應瞭解此等方法可應用於形成包含其他金屬（諸如鋇）之金屬矽化物膜，在此情況下所使用之金屬來源化學品可如上文所述進行選擇。

參看圖 1，進行步驟 102，在初始表面終止化後，必要或需要時，向包含基板之反應空間供應氧化反應物或源材料。在所示實施例中，氧化反應物為 H_2O 。可借助於載氣或自身供應 H_2O 。

接著，進行步驟 104，自反應空間移除過量氧化反應物。步驟 104 可能需要停止反應物之流動，同時繼續使載氣流動一段足以自反應空間驅散或淨化過量反應物以及反應副產物的時間。對於其他實施例而言，淨化氣體不同於載氣。在所述情況下，在進行步驟 104 期間，載氣充當淨化氣體。在一些實施例中，移除 104 包含在停止金屬反應物脈衝之流動後，使淨化氣體流動約 0.1 秒至 20 秒之間的時間。脈衝間淨化例如在 1999 年 9 月 8 日提出申請，標題為 “Apparatus and Method for Growth of a Thin Film” 之美國專利第 6,511,539 號中予以描述，所述文獻之全部揭露內容併入本案供參考。在一些配置中，可能在交替進行的化學反應之間將反應空間抽空。參見例如，1996 年 6 月 6 日公開，標題為 “Method and Apparatus for Growing Thin Films” 之 PCT 公開案第 WO 96/17107 號，所述文獻之全部揭露內容併入本案供參考。因此，步驟 104 可能需要同時淨化以及抽汲反應空間。步驟 102 與步驟 104，即 H_2O

之供應以及移除一起視為 ALD 循環之第一階段 120。

接著，進行步驟 106，將 SiCl_4 脈衝至基板上。在一段 SiCl_4 足以與表面（若存在適當末端）反應之時間後，終止 SiCl_4 脈衝且例如借助於淨化氣體脈衝及/或由抽汲系統產生之真空，自反應空間移除（步驟 108）過量反應物以及任何反應副產物。步驟 108 可與上文對於步驟 104 所述相同。步驟 106 以及步驟 108 一起視為 ALD 製程之第二階段 130。

接著，進行步驟 110，向基板供應 HfCl_4 。根據一些實施例， HfCl_4 脈衝（步驟 110）是 SiCl_4 脈衝（步驟 106）後之下一個反應物脈衝。 HfCl_4 反應物脈衝（步驟 110）與任何可用的結合位點反應且於基板上產生一單層之含鈺膜。

進行步驟 112，自反應空間移除過量鈺反應物以及反應副產物（若存在）。如同上文步驟 104，步驟 112 可包括停止第三化學品（ HfCl_4 ）之流動以及使載氣繼續流動一段足以自反應空間移除過量反應物以及任何反應副產物的時間。步驟 110 以及步驟 112 一起視為 ALD 製程之第三階段 140。

進行步驟 160，重複第一階段 120、第二階段 130 以及第三階段 140 直至於基板上形成所需厚度之矽酸鈺膜。舉例而言，三個階段可能重複 10 次，100 次，1000 次或 1000 次以上以形成均一組成的矽酸鈺膜。

在另一替代實施例（未圖示）中，圖 1 中所示之 ALD 順序自第二階段 130 開始且依序為第三階段 140 以及第一階段 120。在所述情況下，步驟之順序包括：矽來源化學

品脈衝/反應物移除/金屬來源化學品脈衝/反應物移除/氧化物質脈衝/反應物移除。可重複此順序直至於基板上形成所需厚度之矽酸鉛膜。作為一特定實例，矽酸鉛膜可由包含以下氣相脈衝順序之 ALD 循環形成： SiCl_4 /惰性氣體/ HfCl_4 /惰性氣體/ H_2O /惰性氣體。

在另一替代實施例（未圖示）中，圖 1 中所示之 ALD 順序自第一階段 120 開始且接著進行包括至少一部分之第二階段 130 以及一部分之第三階段 140 的階段。舉例而言，在移除過量氧化劑（步驟 104）後，可同時引入矽來源化學品以及金屬來源化學品。可隨後自反應空間移除過量矽來源化學品、金屬來源化學品以及反應副產物。作為一特定實例，矽酸鉛膜可由包括以下氣相脈衝順序之 ALD 循環形成： H_2O /惰性氣體/ SiCl_4 以及 HfCl_4 /惰性氣體。

根據一些方法形成的金屬矽化物膜具有介於約 0.5 與 40 奈米之間，介於約 1 與 15 奈米之間，或其他合適的厚度。應理解厚度可隨應用而變化。舉例而言，在用於 CMOS 裝置之閘極介電中，金屬矽化物膜可具有介於約 1 與 5 奈米之間的厚度。作為另一實例，在 DRAM 裝置中，金屬矽化物膜可具有介於約 3 與 15 奈米之間的厚度。於此領域具有通常知識者將能夠為特定應用選擇適當厚度。

因此，根據上述實施例，於基板上形成金屬矽化物膜。視其所需用途而定，形成具有（例如）介於約 4 與 50 之間、介於約 8 與 30 之間的介電常數或其他合適介電常數之金屬矽化物膜。根據本文所述方法形成之金屬矽化物膜可具有

約小於或等於 20,000 百萬分率 (ppm)、約小於或等於 10,000 百萬分率、約小於或等於 5,000 百萬分率或約小於或等於 2,000 百萬分率之鹵素 (例如, 氯) 雜質濃度。

另外, 根據本文描述方法形成之金屬矽化物膜可於表面上具有約少於 1% 之 “晶圓內” (within wafer, WIW) 均一性 (1σ)。在一些實施例中, 漏電流密度在約 1.5 奈米之有效氧化物厚度 (effective oxide thickness, EOT) 下, 小於或等於約 1×10^{-3} 安/平方公分, 在約 1.5 奈米之 EOT 下小於或等於約 1×10^{-4} 安/平方公分, 或在約 1.5 奈米 EOT 下小於或等於約 1×10^{-5} 安/平方公分。根據本文所述方法形成之金屬矽化物膜可具有介於約 10% 金屬/90% Si 與 90% 金屬/10% Si 之間的金屬以及矽濃度。

上述實施例將在實例之內容中進一步說明, 所述實例並不意欲限制本發明之範疇。

實例 1

使用由 ASM America, Inc 製造之 Pulsar™ 反應器將矽酸鋁膜沈積於 300 毫米矽晶圓上。於約 300 至 350°C 之範圍內的基板溫度下進行沈積。順序加工步驟包括以下各者:

- (1) H_2O 脈衝;
- (2) N_2 淨化;
- (3) SiCl_4 脈衝;
- (4) N_2 淨化;
- (5) HfCl_4 脈衝; 以及
- (6) N_2 淨化。

重複步驟(1)-(6)直至於矽晶圓上形成厚度為約40 Å之矽酸鉛膜。

於前述實施例的至少一些中，實施例中使用之任何要素可互換地用於另一實施例中，除非所述替換不可行。

於此領域具有通常知識者應瞭解，在不脫離本發明之精神以及範疇的情況下，可對上文所述之方法及結構作出多種其他刪節、添加以及修改。所有所述修改以及變化意欲屬於如由後附之申請專利範圍所界定的本發明之範疇內。

【圖式簡單說明】

本發明將由旨在說明而不限制本發明之詳細說明以及隨附圖式而更好理解。

圖1為根據一實施例之脈衝順序的方塊圖。

【主要元件符號說明】

102~112：步驟

120：第一階段

130：第二階段

140：第三階段

160：重複

十、申請專利範圍：

1.一種用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，所述方法包括多個沈積循環，每一沈積循環包含使基板與鹵化矽來源化學品、金屬來源化學品以及氧化劑以空間以及時間上分隔的氣相脈衝方式在反應空間中接觸，其中所述金屬來源化學品是在所述鹵化矽來源化學品後提供的下一個反應物，其中所述金屬矽化物膜具有約大於 65 原子%之矽含量。

2.如申請專利範圍所述第 1 項之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，更包含淨化所述氣相脈衝每一者之間的反應空間。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述矽來源化學品是 SiCl_4 。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬來源化學品是金屬鹵化物來源化學品。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬來源化學品包含 Hf 或 Zr。

6.如申請專利範圍第 4 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬來源化學品是 HfCl_4 。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物

膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述氧化劑包含由下列物質所構成的族群中選出之試劑：異丙醇、甲醇、乙醇、小分子量醇、NO、 N_2O 、 N_2O_5 、含氧基團、 H_2O 、 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 、 D_2O 以及 D_2O_2 。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬矽化物膜是在約 $150^{\circ}C$ 至約 $500^{\circ}C$ 之基板溫度下形成。

9.如申請專利範圍第 8 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬矽化物膜是在約 $200^{\circ}C$ 至約 $450^{\circ}C$ 之基板溫度下形成。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬矽化物膜是用於動態隨機存取記憶體 (DRAM) 裝置中。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之用於形成金屬矽化物膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述金屬矽化物膜是用作互補金氧半導體 (CMOS) 裝置中之閘極介電。

12.一種用於在反應空間中的基板上形成矽酸鋁膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其包含下列連續步驟：

- (a) 使所述基板與氧化劑之氣相脈衝接觸；
- (b) 自所述反應空間移除任何存在的過量氧化劑以及反應副產物；
- (c) 使所述基板與鹵化矽之氣相脈衝接觸；
- (d) 自所述反應空間移除任何存在的過量鹵化矽以及反應副產物；

(e) 使所述基板與金屬鹵化物之氣相脈衝接觸；

(f) 自所述反應空間移除任何存在的過量金屬鹵化物以及反應副產物；以及

(g) 重複步驟 (a) 至 (f) 直至於所述基板上形成所需厚度之金屬矽化物膜，其中所述矽酸鉛膜具有約大於 65 原子%之矽含量。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之用於在反應空間中的基板上形成矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，更包含於所述基板與所述金屬來源化學品之氣相脈衝接觸前，於所述基板上提供初始表面末端。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之用於在反應空間中的基板上形成矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中提供初始表面末端包含提供表面羥基 (OH)。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述之用於在反應空間中的基板上形成矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，更包含在步驟 (f) 後且在步驟 (g) 之前的次要循環，所述次要循環包含交替且依序提供鹵化矽之氣相脈衝以及氧化劑之氣相脈衝。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於在反應空間中的基板上形成矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其中所述次要循環在步驟 (g) 之前重複五次。

17. 一種富含矽之金屬矽化物膜，其中所述富含矽之金屬矽化物膜具有約大於 65 原子%之矽含量。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之富含矽的金屬矽化

物膜，其中所述矽含量約大於或等於 70 原子%。

19.如申請專利範圍第 17 項所述之富含矽的金屬矽化物膜，其中所述矽含量約大於或等於 80 原子%。

20.如申請專利範圍第 17 項所述之富含矽的金屬矽化物膜，其中所述金屬矽化物膜包含鉛。

21.如申請專利範圍第 17 項所述之富含矽的金屬矽化物膜，其中所述金屬矽化物膜包含鋅。

22.一種用於在反應空間中的基板上形成矽酸鉛膜之原子層沈積 (ALD) 方法，其包含下列連續步驟：

(a) 使所述基板與氧化劑之氣相脈衝接觸；

(b) 自所述反應空間移除任何存在的過量氧化劑以及反應副產物；

(c) 使所述基板與鹵化矽之氣相脈衝以及金屬鹵化物之氣相脈衝接觸；

(d) 自所述反應空間移除任何存在的過量鹵化矽、金屬鹵化物以及反應副產物；以及

(e) 重複步驟 (a) 至 (d) 直至於所述基板上形成所需厚度之金屬矽化物膜，其中所述矽酸鉛膜具有約大於 65 原子%之矽含量。

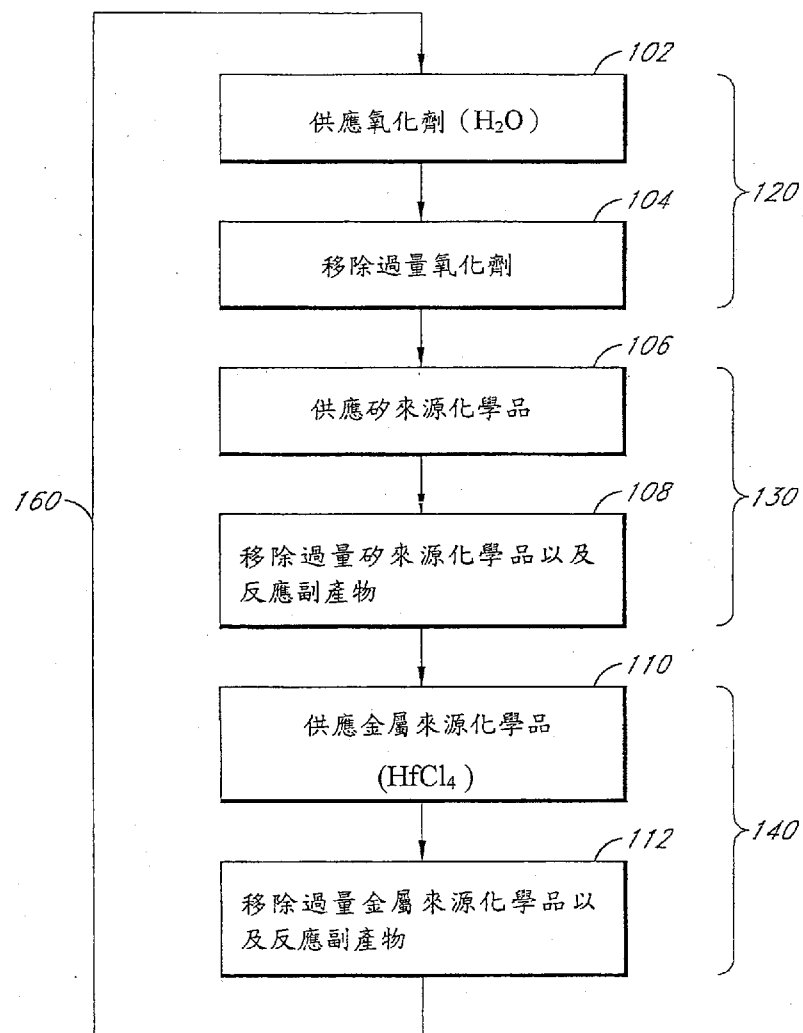


圖 1