



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460658 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200780020120. 6

(22) 申请日 2007. 03. 28

(30) 优先权数据

11/278, 387 2006. 03. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/065342 2007. 03. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02007/115029 EN 2007. 10. 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 罗伯特·D·克拉克

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 肖善强 南霆

(51) Int. Cl.

C23C 16/448 (2006. 01)

C23C 16/455 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20030072882 A1, 2003. 04. 17,

审查员 张云志

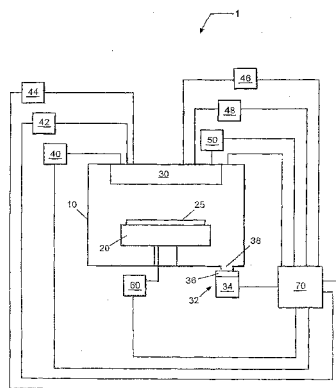
权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 14 页

### (54) 发明名称

通过原子层沉积形成混合稀土氧化物和铝酸盐薄膜的方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种沉积栅极电介质的方法, 所述栅极电介质包括至少两种氧化物形式或铝酸盐形式的稀土金属元素。所述方法包括将衬底 (25, 92) 布置在处理室 (10) 中以及将衬底 (25, 92) 暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲并暴露于包含第二稀土前驱体的气体脉冲。衬底 (25, 92) 还可任选地被暴露于包含铝前驱体的气体脉冲。在每个前驱体气体脉冲之后, 将衬底 (25, 92) 暴露于含氧气体的气体脉冲。在替代性实施方式中, 第一和第二稀土前驱体可一起被脉冲, 并且二者之一或全部可与铝前驱体一起被脉冲。第一和第二稀土前驱体包含不同的稀土金属元素。可重复这种顺序暴露步骤, 以沉积具有期望厚度的混合稀土氧化物或铝酸盐层 (96)。还可以在每个气体脉冲之后进行吹扫或排空步骤。



1. 一种形成混合稀土铝酸盐薄膜的方法,包括:
  - a) 将衬底布置在处理室中;
  - b) 按顺序,第一,将所述衬底暴露于包含多种稀土前驱体的气体脉冲,其中每种稀土前驱体包含不同的稀土金属元素;第二,将所述衬底暴露于包含含氧气体的气体脉冲;
  - c) 按顺序,第一,将所述衬底暴露于包含铝前驱体的气体脉冲;第二,将所述衬底暴露于包含含氧气体的气体脉冲;和
  - d) 重复步骤 b)-c) 期望次数,以沉积具有期望厚度的混合稀土铝酸盐薄膜,其中所述不同的稀土金属元素中的至少两种具有不同的并且失配的原子尺寸,并且以固溶体存在于所述混合稀土铝酸盐薄膜中,并且其中,所述混合稀土铝酸盐薄膜的介电常数大于包含所述不同的稀土金属元素中的仅仅一种的铝酸盐薄膜的介电常数。
2. 如权利要求 1 的方法,其中,所述至少两种稀土金属元素选自 Y、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb。
3. 如权利要求 1 的方法,其中,所述含氧气体包括  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、臭氧或等离子体激发氧或其中两种或更多种的组合。
4. 如权利要求 1 的方法,还包括:在 b) 或 c) 中至少一个之后吹扫或排空所述处理室。
5. 如权利要求 1 的方法,还包括:在 b) 或 c) 中至少一个中的第一和第二暴露步骤之间吹扫或排空所述处理室。
6. 一种形成混合稀土铝酸盐薄膜的方法,包括:
  - a) 将衬底布置在处理室中;
  - b) 将所述衬底暴露于包含多种稀土前驱体的气体脉冲,其中每种稀土前驱体包含不同的稀土金属元素并包含铝前驱体;
  - c) 将所述衬底暴露于含氧气体的气体脉冲;和
  - c) 重复步骤 b)-c) 期望次数,以沉积具有期望厚度的混合稀土铝酸盐薄膜,其中所述不同的稀土金属元素中的至少两种具有不同的并且失配的原子尺寸,并且以固溶体存在于所述混合稀土铝酸盐薄膜中,并且其中,所述混合稀土铝酸盐薄膜的介电常数大于包含所述不同的稀土金属元素中的仅仅一种的铝酸盐薄膜的介电常数。
7. 如权利要求 6 的方法,其中,所述稀土金属元素选自 Y、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb。
8. 如权利要求 6 的方法,其中,所述含氧气体包括  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、臭氧或等离子体激发氧或其中两种或更多种的组合。
9. 如权利要求 6 的方法,还包括:在至少一个暴露步骤之后吹扫或排空所述处理室。

## 通过原子层沉积形成混合稀土氧化物和铝酸盐薄膜的方法

### [0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请与下列专利文献相关,并通过引用将其全部内容结合在本申请中:

[0003] 2006 年 3 月 31 日提交的共同待审美国专利申请 No. 11/278393, 代理人档案号 No. TTCA-127B, 名称为“METHOD OF FORMING MIXED RARE EARTH NITRIDE AND ALUMINUM NITRIDE FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION”;

[0004] 2006 年 3 月 31 日提交的共同待审美国专利申请 No. 11/278396, 代理人档案号 No. TTCA-127C, 名称为“METHOD OF FORMING MIXED RARE EARTH OXYNITRIDE AND ALUMINUM OXYNITRIDE FILMS BY ATOMIC LAYER DEPOSITION”;

[0005] 2006 年 3 月 31 日提交的共同待审美国专利申请 No. 11/278397, 代理人档案号 No. TTCA-127D, 名称为“SEMICONDUCTOR DEVICE WITH GATE DIELECTRIC CONTAINING MIXED RARE EARTH ELEMENTS”;

[0006] 2006 年 3 月 31 日提交的共同待审美国专利申请 No. 11/278399, 代理人档案号 No. TTCA-127E, 名称为“SEMICONDUCTOR DEVICE WITH GATE DIELECTRIC CONTAINING ALUMINUM AND MIXED RARE EARTH ELEMENTS”。

### 技术领域

[0007] 本发明涉及一种用于半导体制造的形成电介质材料的方法,更具体地涉及一种形成高介电常数的混合稀土氧化物薄膜和混合稀土铝酸盐薄膜的方法,所述薄膜包含多种不同的稀土金属元素。

### 背景技术

[0008] 对于将来的电子器件,高介电常数(高 k)材料是用作电容器电介质和栅极电介质的理想材料。最先用作电容器电介质的高 k 材料是氧化钽和氧化铝材料。在 DRAM 制造中,目前正在使用混合铪铝氧化物材料作为电容器电介质。类似地,期望将铪基电介质作为栅极电介质用于制造,从而取代目前的氧化硅和氮化硅材料。

[0009] 沉积高 k 电介质的最常见方法包括物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和原子层沉积(ALD)。ALD 方法相对于 PVD 和 CVD 方法的优点包括改善薄膜的厚度控制、改善整个晶片的均匀性以及改善高深宽比结构的保形性。

[0010] 原子层沉积工艺包括将独立的反应蒸气流的脉冲引入含有衬底的处理室,各个脉冲通过吹扫或排空操作分隔。在每个脉冲期间,在晶片表面上形成自限制化学吸附层,然后该层与下个脉冲中所含组分反应。在脉冲间隙通过吹扫或排空操作来减少或消除反应蒸气流的气相混合。普通的 ALD 工艺可以很好地控制每个循环下的亚单层(sub-monolayer)或近单层(near-monolayer)的生长。

[0011] ALD 的一个代表性实例是通过三甲基铝和水沉积铝(Al)氧化物。在此 ALD 工艺中,三甲基铝的脉冲会与受热衬底表面上的羟基反应,形成甲基-铝部分的化学吸附层,该化学吸附层自限制为少于一个单层。然后将反应室吹扫或排空,以去除未反应的三甲基铝

以及任何的气相反应副产物。然后引入水的脉冲,其与表面铝-甲基键反应并重新生成羟基化的表面。重复上述沉积循环,可以实现逐层的薄膜生长,每个循环生长约 1 埃 ( $10^{-10}\text{m}$ ) 的薄膜。通过选择不同的反应前驱体和气体,ALD 工艺可以沉积许多不同类型的薄膜。

[0012] 目前接受评价的高 k 电介质材料存在各种问题。遇到的一些问题包括:退火时的薄膜结晶,沉积和进一步处理时的界面层生长,界面陷阱密度大,沟道迁移率下降,与多晶硅栅极反应以及金属栅极的费密能级钉扎。为了减轻上述问题,最近提出使用混合的锆 (Zr) 和铪 (Hf) 氧化物作为高 k 电介质。与纯 Zr 氧化物或纯 Hf 氧化物相比,这些电介质的优点包括提高热稳定性和改善电气性质。尽管并不知道造成这些改善的全部因素,但是锆和铪具有类似的化学性质并且锆氧化物与铪氧化物可无限混溶,这促进了混合 Zr 和 Hf 氧化物的使用。现有高 k 电介质材料存在的其它问题包括介电常数远低于高级半导体器件所期望的值。此外,高 k 电介质材料与下方衬底之间存在界面层,这会导致介电常数进一步降低。

[0013] 因此,需要进一步开发高 k 电介质材料的形成方法,所述高 k 电介质材料可在例如电容器和晶体管的半导体器件中用作栅极电介质。

## 发明内容

[0014] 本发明的实施方式提供了一种通过 ALD 和离子增强 ALD (PEALD) 形成混合稀土氧化物和铝酸盐薄膜的方法。所述混合稀土氧化物和铝酸盐薄膜包含多种不同稀土金属元素的混合物,所述稀土金属元素包括 Y、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb。例如,混合稀土氧化物和铝酸盐薄膜可用于高级半导体应用,包括未来的用作电容器和栅极电介质二者的高 k 电介质材料。

[0015] 根据本发明的一种实施方式,提供了一种形成混合稀土氧化物薄膜或混合稀土铝酸盐薄膜的方法,这如下实现:将衬底布置在处理室中,然后将衬底暴露于气体脉冲序列以沉积具有期望厚度的混合稀土氧化物薄膜或混合稀土铝酸盐薄膜。气体脉冲序列以任意次序包括:a) 先将衬底暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲,再将衬底暴露于包含含氧气体的气体脉冲;b) 先将衬底暴露于包含第二稀土前驱体的气体脉冲,再将衬底暴露于包含含氧气体的气体脉冲,其中第一和第二稀土前驱体包含不同的稀土金属元素;以及任选的 c) 先将衬底暴露于包含铝前驱体的气体脉冲,再将衬底暴露于包含含氧气体的气体脉冲。所述方法还包括:任选地以期望次数重复每一个 a)、b) 和任选的 c),并且任选地以期望次数以任意次序重复包括 a)、b) 和任选的 c) 的气体脉冲序列,以达到期望的厚度。根据本发明的一种实施方式,该方法还包括在至少一个暴露步骤之后吹扫或排空所述处理室。

[0016] 根据本发明的另一种实施方式,提供了一种形成混合稀土氧化物薄膜的方法,这如下实现:a) 将衬底布置在处理室中;b) 将衬底顺序暴露于包含多种稀土前驱体的气体脉冲,每种稀土前驱体包含不同的稀土金属元素;c) 将衬底暴露于包含含氧气体的脉冲;以及 d) 以期望次数重复步骤 b) 和 c) 期望次数,从而沉积具有期望厚度的混合稀土氧化物薄膜。根据本发明的一种实施方式,所述方法还包括在至少一个暴露步骤之后吹扫或排空处理室。根据本发明的另一种实施方式,步骤 b) 的气体脉冲包括铝前驱体,从而形成混合稀土铝酸盐薄膜。根据另一种实施方式,在进行了步骤 b) 和 c) 之后,将衬底暴露于另一个脉冲序列,包括暴露于铝前驱体再暴露于含氧气体,从而形成混合稀土铝酸盐薄膜。

## 附图说明

- [0017] 图 1A 示出了根据本发明的实施方式的 ALD 系统的示意图；
- [0018] 图 1B 示出了根据本发明的实施方式的 PEALD 系统的示意图；
- [0019] 图 2A-2F 示意性地示出了根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土基薄膜的脉冲序列；
- [0020] 图 3A-3D 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氧化物薄膜的工艺流程图；
- [0021] 图 4A-4B 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氮化物薄膜的工艺流程图；
- [0022] 图 5A-5B 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氧氮化物薄膜的工艺流程图；
- [0023] 图 6A-6B 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝酸盐薄膜的工艺流程图；
- [0024] 图 7A-7B 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝氮化物薄膜的工艺流程图；
- [0025] 图 8A-8B 为根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝氧氮化物薄膜的工艺流程图；
- [0026] 图 9A 和 9B 示意性地示出了根据本发明的实施方式的包含混合稀土基材料的半导体器件的剖视图。

## 具体实施方式

[0027] 如同混合 Zr/Hf 氧化物基材料的情况，混合稀土基材料很可能为半导体应用中的未来高 k 应用提供有益的热特性和电特性。本文所用的“混合稀土基材料”是指包含多种（即至少两种）不同的稀土金属元素的材料。由于稀土元素作为氧化物、氮化物、氧氮化物、铝酸盐、铝氮化物和铝氧氮化物时，其化学性质类似并可几乎无限混溶，因此预期它们可与其它稀土元素形成高度稳定的固溶体。包含结合了多种稀土金属元素的混合稀土基材料的薄膜的预期优点包括：提高了与硅或金属栅电极材料接触的热稳定性；提高了结晶温度；与包含单一稀土金属元素的稀土基材料相比增大了介电常数；降低了界面陷阱密度；减少了阈值电压偏移和费密能级钉扎；改善了处理特性。例如，混合稀土基薄膜可用于未来高 k 电介质材料（用作电容器和晶体管栅极电介质）的应用。

[0028] 将铝结合到混合稀土氧化物基材料中以形成铝酸盐结构，这样可以提高与硅接触的热稳定性以及更宽的带隙从而减少泄漏。其它优点包括可将介电常数提高到超过只包含一种稀土金属元素的稀土铝酸盐的介电常数。可以预期，使用不同原子尺寸的稀土元素的混合稀土铝酸盐薄膜可能存在组成范围，这些薄膜由于极性增大而具有明显较高的介电常数，极性增大可以通过两种稀土金属离子（例如，镧 (La) 与镥 (Lu) 的铝酸盐混合）之间的尺寸失配来实现。

[0029] 将氮结合到栅极电介质材料中具有几个优点。在某些情况下，已报导电气特性得到改善。此外，氮掺杂的电介质与纯氧化物材料相比容易在更高的温度下保持无定形。氮

结合的其它优点是使材料的介电常数略微增大并且抑制掺杂物通过材料的扩散。最后,氮结合有助于抑制薄膜沉积和后续处理步骤中的界面层生长。

[0030] 本发明的实施方式提供了一种形成混合稀土基薄膜的方法,所述薄膜可以在优异的厚度控制条件下对于较高的深宽比进行均匀地沉积,而较高的深宽比是未来的 DRAM 和逻辑电路中可以预见的。由于沉积高 k 薄膜的 CVD 和 PVD 方法不能提供所需的保形性以及通过沉积速率控制原子层,因此在未来的集成电路中需要使用沉积高 k 材料的 ALD 和 PEALD 方法。

[0031] 在以下描述中,为了便于充分理解本发明,以及为了说明性而非限制性的目的,以下描述提出了具体细节,例如沉积系统的具体几何结构以及其中所用的各种部件的描述。然而应当理解,本发明可以通过不同于这些具体细节的其它实施方式来实施。

[0032] 现在参见附图,图 1A 示出了根据本发明的一种实施方式在衬底上沉积混合稀土基薄膜的 ALD 系统 1。ALD 系统 1 包括处理室 10,处理室 10 具有被配置用于支撑衬底 25 的衬底支架 20,在衬底 25 上形成混合稀土基薄膜。处理室 10 还包括上组件 30(例如,喷淋头),上组件 30 耦合至第一处理材料供给系统 40、第二处理材料供给系统 42、吹扫气体供给系统 44、含氧气体供给系统 46、含氮气体供给系统 48 和含铝气体供给系统 50。此外,ALD 系统 1 包括耦合至衬底支架 20 并被配置用于升高和控制衬底 25 的温度的衬底温度控制系统 60。另外,ALD 系统 1 包括控制器 70,控制器 70 可耦合至处理室 10、衬底支架 20、被配置用于将处理气体引入处理室 10 的组件 30、第一处理材料供给系统 40、第二处理材料供给系统 42、吹扫气体供给系统 44、含氧气体供给系统 46、含氮气体供给系统 48、含铝气体供给系统 50 和衬底温度控制系统 60。

[0033] 或者(或替代性地),控制器 70 可耦合至一个或更多个另外的控制器/计算机(未示出),并且控制器 70 可从另一个控制器/计算机获取设置和/或配置信息。

[0034] 在图 1A 中,示出了单一的处理元件(10、20、30、40、42、44、46、48、50 和 60),但这并非本发明所必需。ALD 系统 1 可包括任意数量的处理元件,这些处理元件除了独立的处理元件以外还可具有与其相连的任意数量的控制器。

[0035] 控制器 70 可用于配置任意数量的处理元件(10、20、30、40、42、44、46、48、50 和 60),并且控制器 70 可收集、提供、处理、存储和显示来自处理元件的数据。控制器 70 可包括一定数量的用于控制一个或更多个处理元件的应用程序。例如,控制器 70 可包括能够提供易于使用的界面的图形用户界面(GUI)构件(未示出),以使用户监测和/或控制一种或更多种处理元件。

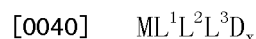
[0036] 仍参见图 1A,ALD 系统 1 可被配置用于处理 200mm 衬底、300mm 衬底或更大尺寸的衬底。实际上,本领域技术人员可以预期,该沉积系统可被配置用于处理各种尺寸的衬底、晶片或 LCD。因此,尽管本发明的各个方面以处理半导体衬底的方式来描述,但本发明并不限于此。或者,可以使用能够同时处理多个衬底的间歇式 ALD 系统来沉积本发明的实施方式中描述的混合稀土基薄膜。

[0037] 第一处理材料供给系统 40 和第二处理材料供给系统 42 被配置用于向处理室 10 中交替或同时引入第一和第二稀土前驱体,其中第一和第二稀土前驱体包含不同的稀土金属元素。第一和第二稀土前驱体的交替引入可以是循环的,或可以是非循环的,在第一与第二材料的引入之间具有可变的时间长度。此外,第一处理材料供给系统 40 和第二处理材料

供给系统 42 中的每一个可被配置用于将多种稀土前驱体交替或同时引入处理室 10, 所述多种稀土前驱体包含不同的稀土金属元素。

[0038] 根据本发明的实施方式, 可以使用数种方法将稀土前驱体引入处理室 10。一种方法包括: 通过使用独立的起泡器或直接液体注射系统或其组合将稀土前驱体汽化, 然后在引入处理室 10 期间或之前将其混合在气相中。通过独立控制每种前驱体的汽化速率, 可以使沉积薄膜中具有期望的稀土金属元素化学计量。另一种供给每种稀土前驱体的方法包括独立控制两种或更多种不同的液体源, 然后在进入通用蒸发器之前将其混合。当前驱体在溶液中相容或为液体形式并且具有类似的汽化特性时, 可以使用该方法。其它方法包括在起泡器中使用相容的混合固体或液体前驱体。液体源前驱体可包括纯液体稀土前驱体或者溶解在相容溶剂中的固体或液体稀土前驱体。可用的相容溶剂包括但不限于, 离子液体、烃(脂族烃、烯烃和芳族烃)、胺、酯、聚乙烯醚类(glymes)、冠醚、醚和聚醚。在某些情况下, 可以将一种或更多种相容的固体前驱体溶解在一种或更多种相容的液体前驱体中。对本领域技术人员显而易见的是, 以此方式, 通过引入多种不同的稀土元素, 可使沉积薄膜中包含多种稀土前驱体。本领域技术人员还会认识到, 通过控制气体脉冲中的不同前驱体的相对浓度水平, 可以以期望的化学计量沉积混合稀土基薄膜。

[0039] 本发明的实施方式可以使用各种不同的稀土前驱体。例如, 许多稀土前驱体具有下式:



[0041] 其中, M 为稀土元素, 选自钇(Y)、镧(Lu)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)和镱(Yb);  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  为独立的阴离子配体; D 为中性供体配体, 其中 x 可为 0、1、2 或 3。 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  配体可各自独立地选自烷氧化物、卤化物、芳氧化物、酰胺、环戊二烯基、烷基、甲硅烷基、酰胺化物(amidinate)、 $\beta$ -二酮酸盐、酮亚胺(ketoiminate)、硅烷醇化物(silanoate)和羧酸盐。D 配体可选自醚、呋喃、吡啶、吡咯、吡咯烷、胺、冠醚、聚乙烯醚类和腈。

[0042] L 基烷氧化物的示例包括叔丁氧化物、异丙氧化物、乙氧化物、1-甲氧基-2,2-二甲基-2-丙酸盐(MMP)、1-二甲基氨基-2,2'-二甲基-丙酸盐、戊氧化物和新戊氧化物。卤化物的示例包括氟化物、氯化物、碘化物和溴化物。芳氧化物的示例包括苯氧化物和 2,4,6-三甲基苯氧化物。酰胺的示例包括二(三甲基甲硅烷基)酰胺、二叔丁基酰胺和 2,2,6,6-四甲基哌啶(TMPD)。环戊二烯基的示例包括环戊二烯基、1-甲基环戊二烯基、1,2,3,4-四甲基环戊二烯基、1-乙基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、1-异丙基环戊二烯基、1-正丙基环戊二烯基和 1-正丁基环戊二烯基。烷基的示例包括二(三甲基甲硅烷基)甲基、三(三甲基甲硅烷基)甲基和三甲基甲硅烷基甲基。甲硅烷基化合物的示例是三甲基甲硅烷基。酰胺化物的示例包括 N,N'-二叔丁基乙酰胺化物、N,N'-二异丙基乙酰胺化物、N,N'-二异丙基-2-叔丁基乙酰胺化物和 N,N'-二叔丁基-2-叔丁基乙酰胺化物。 $\beta$ -二酮酸盐的示例包括 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸盐(THD)、六氟-2,4-戊二酸盐和 6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酸盐(FOD)。酮亚胺的示例是 2-异丙基亚氨基-4-戊酸盐。硅烷醇化物的示例包括三-叔丁基硅氧化物和三乙基硅氧化物。羧酸盐的示例是 2-乙基己酸盐。

[0043] D 配体的示例包括四氢呋喃、二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、二聚乙烯醚、三聚乙烯

醚、四聚乙烯醚、12-冠-6-醚、10-冠-4-醚、吡啶、N-甲基吡咯烷、三乙胺、三甲胺、乙腈和2,2-二甲基丙腈。

[0044] 稀土前驱体的代表性示例包括：

[0045] Y 前驱体： $Y(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $Y(N(iPr)_2)_3$ 、 $Y(N(tBu)SiMe_3)_3$ 、 $Y(TMPD)_3$ 、 $Cp_3Y$ 、 $(MeCp)_3Y$ 、 $((nPr)Cp)_3Y$ 、 $((nBu)Cp)_3Y$ 、 $Y(OCMe_2CH_2NMe_2)_3$ 、 $Y(THD)_3$ 、 $Y[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 、 $Y(CF_3COCHCOCF_3)_3$ 、 $Y(OOCC_{10}H_7)_3$ 、 $Y(OOCC_{10}H_{19})_3$  和  $Y(O(iPr))_3$ 。

[0046] La 前驱体： $La(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $La(N(iPr)_2)_3$ 、 $La(N(tBu)SiMe_3)_3$ 、 $La(TMPD)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3La$ 、 $Cp_3La$ 、 $Cp_3La(NCCH_3)_2$ 、 $La(Me_2NC_2H_4Cp)_3$ 、 $La(THD)_3$ 、 $La[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $La(C_{11}H_{19}O_2)_3 \cdot CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 、 $La(C_{11}H_{19}O_2)_3 \cdot CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$ 、 $La(O(iPr))_3$ 、 $La(OEt)_3$ 、 $La(acac)_3$ 、 $La(((tBu)_2N)_2CMe)_3$ 、 $La(((iPr)_2N)_2CMe)_3$ 、 $La(((tBu)_2N)_2C(tBu))_3$ 、 $La(((iPr)_2N)_2C(iPr))_3$  和  $La(FOD)_3$ 。

[0047] Ce 前驱体： $Ce(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $Ce(N(iPr)_2)_3$ 、 $Ce(N(tBu)SiMe_3)_3$ 、 $Ce(TMPD)_3$ 、 $Ce(FOD)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Ce$ 、 $Cp_3Ce$ 、 $Ce(Me_4Cp)_3$ 、 $Ce(OCMe_2CH_2NMe_2)_3$ 、 $Ce(THD)_3$ 、 $Ce[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Ce(C_{11}H_{19}O_2)_3CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 、 $Ce(C_{11}H_{19}O_2)_3 \cdot CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$ 、 $Ce(O(iPr))_3$  和  $Ce(acac)_3$ 。

[0048] Pr 前驱体： $Pr(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Pr$ 、 $Cp_3Pr$ 、 $Pr(THD)_3$ 、 $Pr(FOD)_3$ 、 $(C_5Me_4H)_3Pr$ 、 $Pr[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Pr(C_{11}H_{19}O_2)_3CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ 、 $Pr(O(iPr))_3$ 、 $Pr(acac)_3$ 、 $Pr(hfac)_3$ 、 $Pr(((tBu)_2N)_2CMe)_3$ 、 $Pr(((iPr)_2N)_2CMe)_3$ 、 $Pr(((tBu)_2N)_2C(tBu))_3$  和  $Pr(((iPr)_2N)_2C(iPr))_3$ 。

[0049] Nd 前驱体： $Nd(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $Nd(N(iPr)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Nd$ 、 $Cp_3Nd$ 、 $(C_5Me_4H)_3Nd$ 、 $Nd(THD)_3$ 、 $Nd[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Nd(O(iPr))_3$ 、 $Nd(acac)_3$ 、 $Nd(hfac)_3$ 、 $Nd(F_3CC(O)CHC(O)CH_3)_3$  和  $Nd(FOD)_3$ 。

[0050] Sm 前驱体： $Sm(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Sm$ 、 $Cp_3Sm$ 、 $Sm(THD)_3$ 、 $Sm[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Sm(O(iPr))_3$ 、 $Sm(acac)_3$  和  $(C_5Me_5)_2Sm$ 。

[0051] Eu 前驱体： $Eu(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Eu$ 、 $Cp_3Eu$ 、 $(Me_4Cp)_3Eu$ 、 $Eu(THD)_3$ 、 $Eu[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Eu(O(iPr))_3$ 、 $Eu(acac)_3$  和  $(C_5Me_5)_2Eu$ 。

[0052] Gd 前驱体： $Gd(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Gd$ 、 $Cp_3Gd$ 、 $Gd(THD)_3$ 、 $Gd[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Gd(O(iPr))_3$  和  $Gd(acac)_3$ 。

[0053] Tb 前驱体： $Tb(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Tb$ 、 $Cp_3Tb$ 、 $Tb(THD)_3$ 、 $Tb[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Tb(O(iPr))_3$  和  $Tb(acac)_3$ 。

[0054] Dy 前驱体： $Dy(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Dy$ 、 $Cp_3Dy$ 、 $Dy(THD)_3$ 、 $Dy[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Dy(O(iPr))_3$ 、 $Dy(O_2C(CH_2)_6CH_3)_3$  和  $Tb(acac)_3$ 。

[0055] Ho 前驱体： $Ho(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Ho$ 、 $Cp_3Ho$ 、 $Ho(THD)_3$ 、 $Ho[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Ho(O(iPr))_3$  和  $Ho(acac)_3$ 。

[0056] Er 前驱体： $Er(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Er$ 、 $((nBu)Cp)_3Er$ 、 $Cp_3Er$ 、 $Er(THD)_3$ 、 $Er[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Er(O(iPr))_3$  和  $Er(acac)_3$ 。

[0057] Tm 前驱体： $Tm(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Tm$ 、 $Cp_3Tm$ 、 $Tm(THD)_3$ 、 $Tm[OOCCH(C_2H_5)C_4H_9]_3$ 、 $Tm(O(iPr))_3$  和  $Tm(acac)_3$ 。

[0058] Yb 前驱体： $Yb(N(SiMe_3)_2)_3$ 、 $Yb(N(iPr)_2)_3$ 、 $((iPr)Cp)_3Yb$ 、 $Cp_3Yb$ 、 $Yb(THD)_3$ 、

Yb[OOCCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>3</sub>、Yb(O(iPr))<sub>3</sub>、Yb(acac)<sub>3</sub>、(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Yb、Yb(hfac)<sub>3</sub> 和 Yb(FOD)<sub>3</sub>。

[0059] Lu 前驱体 :Lu(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、((iPr)Cp)<sub>3</sub>Lu、Cp<sub>3</sub>Lu、Lu(THD)<sub>3</sub>、Lu[OOCCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sub>3</sub>、Lu(O(iPr))<sub>3</sub> 和 Lu(acac)<sub>3</sub>。

[0060] 在上述前驱体以及下面提出的前驱体中,采用以下通用缩写:Si:硅;Me:甲基;Et:乙基;iPr:异丙基;nPr:正丙基;Bu:丁基;nBu:正丁基;sBu:仲丁基;iBu:异丁基;tBu:叔丁基;Cp:环戊二烯基;THD:2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酸盐;TMPD:2,2,6,6-四甲基哌啶;acac:乙酰基丙酮酸盐;hfac:六氟乙酰基丙酮酸盐;FOD:6,6,7,7,8,8,8-七氟-2,2-二甲基-3,5-辛二酸盐。

[0061] 仍参见图 1A,含氧气体供给系统 46 被配置用于将含氧气体引入处理室 10。含氧气体可包括 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或其组合,以及任选的例如 Ar 的惰性气体。类似地,含氮气体供给系统 48 被配置用于将含氮气体引入处理室 10。含氮气体可包括 NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 或其组合,以及任选的例如 Ar 的惰性气体。根据本发明的一种实施方式,含氧气体或含氮气体可包括 NO、NO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O 或其组合,以及任选的例如 Ar 的惰性气体。

[0062] 本发明的实施方式可以使用各种不同的铝前驱体,用于将铝结合到混合稀土基薄膜中。例如,许多铝前驱体具有下式:

[0063] 
$$AlL^1L^2L^3D_x$$

[0064] 其中,L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup> 为独立的阴离子配体;D 为中性供体配体,其中 x 可为 0、1 或 2。L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup> 配体可各自独立地选自烷氧化物、卤化物、芳氧化物、酰胺、环戊二烯基、烷基、甲硅烷基、酰胺化物、β-二酮酸盐、酮亚胺(ketoiminate)、硅烷醇化物和羧酸盐。D 配体可选自醚、呋喃、吡啶、吡咯、吡咯烷、胺、冠醚、聚乙烯醚类和腈。

[0065] 铝前驱体的其它示例包括:Al<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>、Al<sub>2</sub>Et<sub>6</sub>、[Al(O(sBu))<sub>3</sub>]<sub>4</sub>、Al(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、AlBr<sub>3</sub>、AlI<sub>3</sub>、Al(O(iPr))<sub>3</sub>、[Al(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>、Al(iBu)<sub>2</sub>Cl、Al(iBu)<sub>3</sub>、Al(iBu)<sub>2</sub>H、AlEt<sub>2</sub>Cl、Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(O(sBu))<sub>3</sub> 和 Al(THD)<sub>3</sub>。

[0066] 仍参见图 1A,吹扫气体供给系统 44 被配置用于将吹扫气体引入处理室 10。例如,在向处理室 10 中引入稀土前驱体与引入含氧气体、含氮气体或铝前驱体之间,可以进行吹扫气体的引入。吹扫气体可包含惰性气体,惰性气体例如为稀有气体(即,He、Ne、Ar、Kr、Xe)、氮(N<sub>2</sub>)或氢(H<sub>2</sub>)。

[0067] 此外,ALD 系统 1 包括衬底温度控制系统 60,其耦合至衬底支架 20 并被配置用于升高和控制衬底 25 的温度。衬底温度控制系统 60 包括温度控制元件,例如冷却系统,该冷却系统包括吸收来自衬底支架 20 的热量的再循环冷却剂流,并将热量转移至换热器系统(未示出),或当加热时,将热量从换热器系统转移出来。此外,温度控制元件可以包括加热/冷却元件,例如电阻加热元件或热电加热器/冷却器,所述加热/冷却元件可以包含在衬底支架 20 中,也可以包含在及处理室 10 的室壁和 ALD 系统 1 的任何其它部件中。衬底温度控制系统 60 例如可被配置用于在室温到大约 350-550°C 的范围内升高和控制衬底温度。或者,衬底温度例如可为约 150-350°C。然而可以理解,根据在给定的衬底表面上沉积具体的混合稀土基材料所需的温度来选择衬底温度。

[0068] 为了改善衬底 25 与衬底支架 20 之间的热传递,衬底支架 20 可包括机械夹紧系统或电夹紧系统(例如静电夹紧系统)以将衬底 25 固定在衬底支架 20 的上表面。此外,衬底支架 20 还可包括衬底背面气体输送系统,其被配置用于将气体引至衬底 25 的背面,从而

改善衬底 25 与衬底支架 20 之间的间隙热传导。当需要将衬底的温度控制在高温或低温下时,可以使用这种系统。例如,衬底背面气体系统可包括两区气体分配系统,其中氦气隙压力可在衬底中部与边缘之间独立地变化。

[0069] 此外,处理室 10 还通过管道 38 耦合至压力控制系统 32,压力控制系统 32 包括真空泵送系统 34 和阀 36,其中压力控制系统 32 被配置用于将处理室 10 可控地排空,达到适于在衬底 25 上形成薄膜并适合使用第一和第二处理材料的压力。真空泵送系统 34 可包括泵浦速度能够高达约 50001/s(和更高)的涡轮分子泵(TMP)或低温泵,阀 36 可包括用于调节室压力的门阀。此外,监测室压力的装置(未示出)可耦合至处理室 10。压力测量装置可例如是可从 MKS Instruments, Inc. (Andover, MA) 购得的 628B 型 Baratron 绝对容量压力计。压力控制系统 32 可例如被配置用于在沉积混合稀土基材料时将处理室压力控制在约 0.1-100Torr。

[0070] 第一材料供给系统 40、第二材料供给系统 42、吹扫气体供给系统 44、含氧气体供给系统 46、含氮气体供给系统 48 和含铝气体供给系统 50 可包括一个或更多个压力控制装置、一个或更多个流量控制装置、一个或更多个过滤器、一个或更多个阀和 / 或一个或更多个流量传感器。流量控制装置可包括气动阀、电-机械阀(电磁阀)和 / 或高速率脉冲气体注射阀。根据本发明的实施方式,气体可以被依次和交替地脉冲进入处理室 10,其中每个气体脉冲的长度可为约 1-10 秒。稀土前驱体的气体脉冲长度例如可为 0.3-3 秒,例如 1 秒。铝前驱体的气体脉冲长度例如可为 0.1-3 秒,例如 0.3 秒。含氧和含氮气体的气体脉冲长度例如可为 0.3-3 秒,例如 1 秒。吹扫气体脉冲长度例如可为 1-20 秒,例如 3 秒。示例性脉冲气体注射系统的更多细节描述在待审美国专利申请公开 No. 2004/0123803 中。

[0071] 仍参见图 1A,控制器 70 可包括微处理器、存储器和能够生成控制电压的数字 I/O 端口,该控制电压足以传输并激活到 ALD 系统 1 的输入,以及监视来自 ALD 系统 1 的输出。此外,控制器可被耦合至处理室 10、衬底支架 20、上组件 30、第一处理材料供给系统 40、第二处理材料供给系统 42、吹扫气体供给系统 44、含氧气体供给系统 46、含氮气体供给系统 48、含铝气体供给系统 50、衬底温度控制系统 60、衬底温度控制器 60 和压力控制系统 32,并可以与其交换信息。例如,可以利用存储在存储器中的程序来根据工艺流程激活到沉积系统 1 的前述组件的输入。控制器 70 的一个示例是可以从 Dell Corporation, Austin, Texas 获得的 DELLPRECISION WORKSTATION 610™。

[0072] 然而,控制器 70 可以实现为通用计算机系统,其响应处理器来执行包含在存储器中的一条或多条指令的一个或多个序列而执行本发明的基于微处理器的处理步骤的一部分或全部。这些指令可以从另一计算机可读介质(例如硬盘或可移动介质驱动器)读取到控制器存储器中。也可以采用多处理布置中的一个或多个处理器作为控制器微处理器,以执行包含在主存储器中的指令序列。在可替换实施方式中,硬连线电路可以用于替代软件指令或者与软件指令相组合。从而,实施例并不限于硬件电路和软件的任何特定组合。

[0073] 控制器 70 包括至少一种计算机可读介质或存储器,例如控制器存储器,其用于保存根据本发明的教导编程的指令并用于保存数据结构、表、记录或可能是实现本发明所必需的其他数据。计算机可读介质的示例是致密盘、硬盘、软盘、磁带、磁光盘、PROM(EPROM、EEPROM、闪存 EPROM)、DRAM、SRAM、SDRAM、或任何其他磁介质、致密盘(例如 CD-ROM)、或任何其他光介质、穿孔卡、纸带、或其他具有孔图案的物理介质、载波(下面描述)、或任何其

他计算机可读取的介质。

[0074] 在计算机可读介质中的任何一种或其组合上存储软件,这些软件用于控制控制器 70,用于驱动用于实现本发明的一个或多个设备,并且/或者用于使得控制器能够与人类用户交互。这些软件可包括但不限于设备驱动器、操作系统、开发工具和应用软件。这种计算机可读介质还包括用于执行在实现本发明时执行的处理的全部或一部分(如果处理是分布式的话)的本发明的计算机程序产品。

[0075] 计算机代码设备可以是任何可解释的或可执行的代码机制,包括但不限于脚本、可解释程序、动态链接库(DLL)、Java 类和完全可执行程序。而且,本发明的处理的一部分可以是分布式的以实现更好的性能、可靠性和/或成本。

[0076] 这里所用的术语“计算机可读介质”指参与向控制器 70 的处理器提供以供执行的指令的任何介质。计算机可读介质可以采取许多形式,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盘、磁盘和磁光盘,例如硬盘或可移动介质驱动器。易失性介质包括动态存储器,例如主存储器。而且,各种形式的计算机可读介质可以用来向控制器的处理器运送一条或多条指令的一个或多个序列以供执行。例如,这些指令最初可以承载在远程计算机的磁盘上。远程计算机可以将用于实现本发明的全部或一部分的指令远程加载到动态存储器中,并通过网络将指令发送到控制器 70。

[0077] 控制器 70 可以相对于 ALD 系统 1 位于本地,或者其可以相对于 ALD 系统 1 位于远处。例如,控制器 70 可以利用直接连接、内部网、因特网和无线连接中的至少一种与 ALD 系统 1 交换数据。控制器 70 可以耦合到例如在客户位置(即,器件制造者等)处的内部网,或者可以耦合到例如在供应商位置(即,设备制造商)处的内部网。另外,例如,控制器 70 可以耦合到因特网。此外,另一台计算机(即,控制器、服务器等)可以经由直接连接、内部网和因特网中的至少一种访问例如控制器 70 以交换数据。本领域技术人员还将意识到,控制器 70 可以经由无线连接与沉积系统 1 交换数据。

[0078] 图 1B 示出了根据本发明的一种实施方式在衬底上沉积稀土基薄膜的 PEALD 系统 100。PEALD 系统 100 与图 1A 描述的 ALD 系统类似,但是还包括等离子体生成系统,该系统被配置用于在向处理室 10 引入至少一部分气体期间生成等离子体。这使得通过包含  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$  或其组合的含氧气体形成臭氧和等离子体激发氧。类似地,体可以通过包含  $N_2$ 、 $NH_3$  或  $N_2H_4$  或其组合的含氮气体,在处理室中形成等离子体激发氮。而且,可以通过包含  $NO$ 、 $NO_2$  和  $N_2O$  或其组合的处理气体形成等离子体激发的氧和氮。等离子体生成系统包括第一功率源 52,第一功率源 52 耦合至工艺室 10 并且被配置用于将功率耦合至被引入处理室 10 的气体。第一功率源 52 可以是可变的功率源,并且可以包括射频(RF)发生器和阻抗匹配网络,还可包括电极,RF 功率通过该电极耦合至处理室 10 中的等离子体。电极可被形成在上组件 31 中,并且可被配置成与衬底支架 20 相对。阻抗匹配网络可以被配置用于优化从 RF 发生器到等离子体的 RF 功率的传输,这是通过将匹配网络的输出阻抗与处理室(包括电极和等离子体)的输入阻抗相匹配而实现的。例如,阻抗匹配网络用来通过减小反射功率来提高到等离子体处理室 10 中的等离子体的 RF 功率的传输。匹配网络拓扑(例如,L 型、 $\pi$  型、T 型等)和自动控制方法对于本领域技术人员来说是公知的。

[0079] 或者,第一功率源 52 可包括 RF 发生器和阻抗匹配网络,并还可包括天线,例如感应线圈,RF 功率通过该天线耦合至处理室 10 中的等离子体。天线可例如包括螺旋或螺旋

线圈（例如在感应耦合等离子体源或螺旋天线源中），或者可例如包括扁平线圈（例如在变压器耦合的等离子体源中）。

[0080] 或者，第一功率源 52 可包括微波频率发生器，并且还可包括微波天线和微波窗口，微波功率通过该微波天线和微波窗口耦合至处理室 10 中的等离子体。微波功率的耦合可通过电子回旋共振（ECR）技术实现，或者采用表面波等离子体技术实现，例如缝隙平面天线（Slot Plane Antenna, SPA），如美国专利 No. 5024716 中所描述。

[0081] 根据本发明的一种实施方式，PEALD 系统 100 包括衬底偏压生成系统，该系统被配置用于在向处理室 10 交替引入气体的至少一部分期间生成或辅助生成等离子体（通过衬底支架偏压）。衬底偏压系统可包括衬底功率源 54，衬底功率源 54 耦合到处理室 10 并且被配置用于将功率耦合到衬底 25。衬底功率源 54 可包括 RF 发生器和阻抗匹配网络，还可包括电极，RF 功率通过该电极耦合到衬底 25。电极可以形成在衬底支架 20 中。例如，衬底支架 20 可以经由从 RF 发生器（未示出）通过阻抗匹配网络（未示出）发送到衬底支架 20 的 RF 功率被电偏置在某一 RF 电压。RF 偏压的典型频率可为约 0.1–100MHz，例如可以为 13.56MHz。用于等离子体处理的 RF 偏压系统对于本领域技术人员来说是公知的。或者，RF 功率以多个频率被施加到衬底支架电极。尽管等离子体生成系统和衬底偏压系统在图 1 中示为分离的实体，但是它们实际上可包括耦合到衬底支架 20 的一个或更多个功率源。

[0082] 此外，PEALD 系统 100 包括远程等离子体系统 56，用于在等离子体激发气体流入将其暴露于衬底 25 的处理室 10 之前，提供含氧气体、含氮气体或其组合并对这些气体进行远程等离子体激发。远程等离子体系统 56 可例如包括微波频率发生器。处理室压力可为约 0.1–10Torr，或约 0.2–3Torr。

[0083] 图 2A–2F 示意性地示出了根据本发明形成混合稀土基薄膜的脉冲序列。根据本发明的实施方式，使用顺序和交替的脉冲序列来沉积混合稀土基薄膜的不同组分（即，稀土金属元素、铝、氧和氮）。由于 ALD 和 PEALD 工艺通常在每个气体脉冲沉积少于一个单层的材料，因此可以通过不同薄膜组分的独立沉积序列形成均匀的材料。根据气体的选择和脉冲序列的组合，可以形成混合稀土材料，包括混合稀土氧化物薄膜、混合稀土氮化物薄膜、混合稀土氧氮化物薄膜、混合稀土铝酸盐薄膜、混合稀土铝氮化物薄膜以及混合稀土铝氧氮化物薄膜。

[0084] 图 2A 示出了在步骤 202 中通过第一稀土先驱体沉积第一稀土元素的脉冲序列 200。图 2B 示出了在步骤 212 中通过第二稀土先驱体沉积第二稀土元素的脉冲序列 210。图 2C 示出了在步骤 222 中通过多种稀土先驱体同时沉积多种不同的稀土元素的脉冲序列 220。图 2D 示出了在步骤 232 中通过暴露于含氧气体将氧结合到混合稀土基薄膜中的脉冲序列 230。图 2E 示出了在步骤 242 中通过暴露于含氮气体将氮结合到混合稀土基薄膜中的脉冲序列 240。图 2F 示出了在步骤 252 中通过铝先驱体沉积铝的脉冲序列 250。

[0085] 根据图 2A–2F 示出的实施方式，每个脉冲序列 200、210、220、230、240 和 250 可分别包括吹扫或排空步骤 204、214、224、234、244、254 以从处理室中去除未反应气体或副产物。根据本发明的另一种实施方式，可以省略吹扫或排空步骤 204、214、224、234、244、254 中的一个或更多个。

[0086] 根据本发明的实施方式，可以采用图 2A–2F 所示的脉冲序列的不同组合来沉积不同的混合稀土基材料。下面是可通过本发明的实施方式的教导沉积的包含两种不同的稀土

金属元素的混合稀土基材料的示例。本领域技术人员容易认识到,大量下文未示出的其它稀土基材料也可被沉积。因此,本发明的实施方式并不限于下面所列的材料。例如,其它混合稀土基材料可包含多于两种(例如三种、四种或更多种)的稀土元素。

[0087] 混合稀土氧化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{O}_m$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{O}_m$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{O}_m$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{O}_m$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_m$ 。

[0088] 混合稀土氮化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{N}_n$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{N}_n$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{N}_n$ 。

[0089] 混合稀土氧氮化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{O}_m\text{N}_n$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{O}_m\text{N}_n$ 。

[0090] 混合稀土铝氧化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{O}_m$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{O}_m$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{O}_m$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{O}_m$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{Al}_a\text{O}_m$ 。

[0091] 混合稀土铝氮化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{N}_n$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{N}_n$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{Al}_a\text{N}_n$ 。

[0092] 混合稀土铝氧氮化物: $\text{La}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{Lu}_y\text{Al}_a\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Y}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{O}_m\text{N}_n$ 、 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Al}_a\text{O}_m\text{N}_n$  和  $\text{La}_x\text{Pr}_y\text{Al}_a\text{O}_m\text{N}_n$ 。

[0093] 混合稀土氧化物薄膜

[0094] 图 3A-3D 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氧化物薄膜的工艺流程图。图 3A-3D 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。在图 3A 中,工艺 300 开始于步骤 302,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 304 中,衬底顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。在步骤 306 中,衬底顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。含氧气体可包括  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、臭氧、等离子体激发氧或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。

[0095] 在步骤 304 中,第一稀土前驱体与受热衬底表面上的羟基反应,以形成厚度小于一个单层的包含第一稀土金属元素的化学吸附层。所述化学吸附层的厚度小于一个单层,这是因为前驱体的尺寸大于第一稀土金属元素的尺寸。接下来,含氧气体的气体脉冲中的氧与化学吸附表面层反应并生成羟基化的表面。通过重复此顺序的气体暴露,即交替进行这两种暴露数次,可以实现逐层生长,每个循环生长约 1 埃 ( $10^{-10}\text{m}$ )。如下面将要描述,根据本发明的另一种实施方式,在顺序和交替的气体脉冲之间,可将处理室吹扫或排空,以将任何未反应的第一或第二稀土前驱体、副产物和含氧气体从处理室中去除。

[0096] 根据本发明的实施方式,第一稀土 (RE1) 前驱体和第二稀土 (RE2) 前驱体包含不同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $\text{RE1}_x\text{RE2}_y\text{O}_m$  的混合稀土氧化物薄膜,其中 x、y 和 m 为非零数。如工艺流程中的箭头 308 所示,可以重复顺序暴露步骤 304 和 306 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土氧化物薄膜。期望的薄膜厚度可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0097] 根据图 3A 所示的实施方式,工艺流程 300 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露第一稀土前驱体的脉冲、含氧气体的脉冲、第二稀土前驱体的脉冲和含氧气体的脉冲。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 304、306 的次序可以颠倒,即步骤 306 在步骤 304 之前进行,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0098] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 304 和 306 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 304 以脉冲序列 A 表示而步骤 306 以脉冲序列 B 表示,则沉积循环可包括 AB,其中 AB 可重复预定次数(即,ABABAB 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 ABBABB、AABAAB、ABBB、AAAB、AABB、AAABB,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A

和 B 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素的稀土氧化物薄膜。

[0099] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含三种或更多种不同的稀土金属元素的混合稀土氧化物薄膜,可以在图 3A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABC、ABBC、ABCC 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 C 的其它组合。

[0100] 图 3B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土氧化物薄膜的工艺流程图。工艺流程 320 与图 3A 的工艺流程 310 类似,只是工艺流程 320 还包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在顺序和交替的稀土前驱体与含氧气体脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物和含氧气体。在本文中,吹扫步骤还可包括在吹扫过程中排空处理室。

[0101] 工艺 320 开始于步骤 322,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 324 中,衬底被暴露于第一稀土前驱体衬底的气体脉冲,在步骤 326 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除未反应的第一稀土前驱体和任何副产物。在步骤 328 中,衬底被暴露于含氧气体的脉冲,在步骤 330 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除任何未反应的含氧气体或副产物。

[0102] 在步骤 332 中,衬底被暴露于包含第二稀土前驱体的气体脉冲,在步骤 334 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除任何未反应的第二稀土前驱体和任何副产物。在步骤 336 中,衬底被暴露于含氧气体的脉冲,在步骤 338 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除任何未反应的含氧气体或副产物。类似于图 3A 的工艺流程 300,工艺流程 320 的暴露步骤 324-330 可如工艺流程箭头 340 所示重复预定次数,并暴露步骤 332-338 可如工艺流程箭头 342 所示重复预定次数。根据本发明的一种实施方式,暴露步骤 324-330 与步骤 332-338 的组合可重复预定次数,如工艺流程箭头 344 所示。

[0103] 图 3C 是根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土氧化物薄膜的工艺流程图。如图 3C 所示,工艺 350 开始于步骤 352,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 354 中,衬底被暴露于包含多种(即至少两种)具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲。因此,所述气体脉冲包含多种不同的将被沉积在衬底上的稀土金属元素。可以独立地控制气体脉冲中每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土氧化物薄膜的组成。在步骤 356 中,衬底被暴露于含氧气体的脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 358 所示,顺序暴露步骤 354 和 356 可重复预定次数。

[0104] 图 3D 是根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土氧化物薄膜的工艺流程图。工艺流程 360 类似于图 3C 的工艺流程 350,只是还包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。工艺 360 开始于步骤 362,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0105] 在步骤 364 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气

体脉冲,在步骤 366 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除未反应的稀土前驱体和任何副产物。在步骤 368 中,衬底被暴露于含氧气体的脉冲,在步骤 370 中,处理室被吹扫或排空以从处理室去除任何过量的含氧气体或副产物。根据本发明的一种实施方式,暴露步骤 364-370 与可重复预定次数,如工艺流程箭头 372 所示。

[0106] 混合稀土氮化物薄膜

[0107] 图 4A-4B 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氮化物薄膜的工艺流程图。图 4A-4B 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。

[0108] 在图 4A 中,工艺 400 开始于步骤 402,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 404 中,衬底被顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。在步骤 406 中,衬底被顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。含氮气体可包括  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、等离子体激发氮或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。

[0109] 根据本发明的实施方式,第一稀土(RE1)前驱体和第二稀土(RE2)前驱体包含不同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $\text{RE1}_x\text{RE2}_y\text{N}_n$  的混合稀土氮化物薄膜,其中 x、y 和 n 为非零数。如工艺流程中的箭头 408 所示,可以重复顺序暴露步骤 404 和 406 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土氮化物薄膜。期望的薄膜厚度可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0110] 根据图 4A 所示的实施方式,工艺流程 400 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露第一稀土前驱体的脉冲、含氮气体的脉冲、第二稀土前驱体的脉冲和含氮气体的脉冲。根据本发明的一种实施方式,工艺流程 400 可包括任意次序的步骤 404、406、408。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 404、406 的次序可以颠倒,即步骤 406 在步骤 404 之前进行,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0111] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 404 和 406 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 404 以脉冲序列 A 表示而步骤 406 以脉冲序列 B 表示,则沉积循环可包括 AB,其中 AB 可重复预定次数(即,ABABAB 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 ABBABB、AABAAB、ABBB、AAAB、AABB、AAABB,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A 和 B 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素的稀土氮化物薄膜。

[0112] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含三种或更多种不同的稀土金属元素的混合稀土氮化物薄膜,可以在图 4A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABC、ABBC、ABCC 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 C 的其它组合。

[0113] 根据本发明的另一种实施方式,类似于图 3B 的工艺流程 320,工艺流程 400 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的稀土前

驱体与含氮气体脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物和含氮气体。

[0114] 图 4B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土氮化物薄膜的工艺流程图。如图 4B 所示,工艺 410 开始于步骤 412,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0115] 在步骤 414 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲。因此,所述气体脉冲包含多种不同的将被沉积在衬底上的稀土金属元素。可以独立地控制气体脉冲中每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土氮化物薄膜的组成。在步骤 416 中,衬底被暴露于含氮气体的脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 418 所示,顺序暴露步骤 414 和 416 可重复预定次数。

[0116] 根据本发明的另一种实施方式,类似于图 3D 的工艺流程 360,工艺流程 410 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的气体脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物和含氮气体。

#### [0117] 混合稀土氧氮化物薄膜

[0118] 图 5A-5B 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土氧氮化物薄膜的工艺流程图。图 5A-5B 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。

[0119] 在图 5A 中,工艺 500 开始于步骤 502,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 504 中,衬底被顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的气体脉冲。在步骤 506 中,衬底被顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的气体脉冲。含氧气体可包括  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、臭氧、等离子体激发氧或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。含氮气体可包括  $NH_3$ 、 $N_2H_4$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、等离子体激发氮或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。为了将氧和氮结合到薄膜中,步骤 504 和 506 的组合应当包括至少一种含氧的气体脉冲和至少一种含氮的气体脉冲。显然,包括  $NO$ 、 $NO_2$  或  $N_2O$  的气体既含氧也含氮。

[0120] 根据本发明的实施方式,第一稀土(RE1)前驱体和第二稀土(RE2)前驱体包含不同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $RE1_xRE2_yO_mN_n$  的混合稀土氧氮化物薄膜,其中 x、y、m 和 n 为非零数。如工艺流程中的箭头 508 所示,可以重复顺序暴露步骤 504 和 506 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土氧氮化物薄膜。期望的薄膜厚度可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0121] 根据图 5A 所示的实施方式,工艺流程 500 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露第一稀土前驱体的脉冲、含氧、含氮或含氧和氮的气体的脉冲、第二稀土前驱体的脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的脉冲。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 504、506 的次序可以颠倒,即步骤 506 在步骤 504 之前进行,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0122] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 504 和 506 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 504 以脉冲序列 A 表示而步骤 506 以脉冲序列 B 表示,则沉积循环可包括 AB,其中 AB 可重复预定次数(即,ABABAB 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 ABBABB、AABAAB、ABBB、

AAAB、AABB、AAABB,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A 和 B 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素、氧、氮的稀土氧氮化物薄膜。

[0123] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含三种或更多种不同的稀土金属元素的混合稀土氧氮化物薄膜,可以在图 5A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABC、ABBC、ABCC 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 C 的其它组合。

[0124] 根据本发明的另一种实施方式,类似于图 3B 的工艺流程 320,工艺流程 500 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的稀土前驱体与含氧和含氮的气体脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、含氧气体和含氮气体。

[0125] 图 5B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土氧氮化物薄膜的工艺流程图。如图 5B 所示,工艺 510 开始于步骤 512,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0126] 在步骤 514 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲。因此,所述气体脉冲包含多种(即至少两种)不同的将被沉积在衬底上的稀土金属元素。可以独立地控制气体脉冲中每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土氧氮化物薄膜的组成。在步骤 516 中,衬底被暴露于含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 518 所示,顺序暴露步骤 514 和 516 可重复预定次数。为了将氧和氮结合到薄膜中,步骤 514 和 516 的组合应当包括至少一种含氧的气体脉冲和至少一种含氮的气体脉冲。

[0127] 根据本发明的另一种实施方式,类似于图 3D 的工艺流程 360,工艺流程 510 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的气体脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物含氧气体或含氮气体。

#### [0128] 混合稀土铝酸盐薄膜

[0129] 图 6A-6B 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝酸盐薄膜的工艺流程图。图 6A-6B 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。

[0130] 在图 6A 中,工艺 600 开始于步骤 602,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 604 中,衬底被顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。在步骤 606 中,衬底被顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。在步骤 608 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。含氧气体可包括  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、臭氧、等离子体激发氧或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。

[0131] 根据本发明的实施方式,第一稀土(RE1)前驱体和第二稀土(RE2)前驱体包含不

同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $RE_{1x}RE_{2y}Al_aO_m$  的混合稀土铝酸盐薄膜,其中  $x$ 、 $y$ 、 $a$  和  $m$  为非零数。如工艺流程中的箭头 614 所示,可以重复顺序暴露步骤 604、606 和 608 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土铝酸盐薄膜。期望的薄膜厚度可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5–200 埃,或约 5–40 埃。

[0132] 根据图 6A 所示的实施方式,工艺流程 600 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露第一稀土前驱体的脉冲、含氧气体的脉冲、第二稀土前驱体的脉冲、含氧气体的脉冲、铝前驱体的脉冲和含氧气体的脉冲。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 604、606、608 的次序可以改变,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0133] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 604、606 和 608 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 604 以脉冲序列 A 表示、步骤 606 以脉冲序列 B 表示而步骤 608 以脉冲序列 X 表示,则沉积循环可包括 ABX,其中 ABX 可重复预定次数(即,ABXABXABX 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 AABXAABX、ABBXABBX、ABXXABXX、AABXABBX,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 X 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素以及铝的稀土铝酸盐薄膜。

[0134] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含三种或更多种不同的稀土金属元素的混合稀土铝酸盐薄膜,可以在图 6A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABCX、ABBCX、ABCCX 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B、C 和 X 的其它组合。

[0135] 根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 600 还包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的稀土前驱体、含氧气体和含铝气体的脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、铝前驱体和含氧气体。

[0136] 如工艺流程箭头 612 所示,暴露步骤 604 和 606 可顺序重复预定次数,如工艺流程箭头 610 所示,暴露步骤 606 和 608 可顺序重复预定次数。此外,如工艺流程箭头 614 所示,暴露步骤 604、606 和 608 可重复预定次数。

[0137] 图 6B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土铝酸盐薄膜的工艺流程图。如图 6B 所示,工艺 620 开始于步骤 622,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0138] 在步骤 624 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。可以独立地控制每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土铝酸盐薄膜的组成。在步骤 626 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 628 所示,顺序暴露步骤 624 和 626 可重复预定次数。此外,暴露步骤 624 和 626 可各自独立地重复预定次数。

[0139] 根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 620 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或

排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、含氧气体和铝前驱体。

#### [0140] 混合稀土铝氮化物薄膜

[0141] 图 7A-7B 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝氮化物薄膜的工艺流程图。图 7A-7B 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。

[0142] 在图 7A 中,工艺 700 开始于步骤 702,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 704 中,衬底被顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。在步骤 706 中,衬底被顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。在步骤 708 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。含氮气体可包括  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$ 、等离子体激发氮或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。

[0143] 根据本发明的实施方式,第一稀土(RE1)前驱体和第二稀土(RE2)前驱体包含不同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $\text{RE}_{1x}\text{RE}_{2y}\text{Al}_a\text{N}_n$  的混合稀土铝氮化物薄膜,其中 x、y、a 和 n 为非零数。如工艺流程中的箭头 714 所示,可以重复顺序暴露步骤 704、706 和 708 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土铝氮化物薄膜。期望的薄膜厚度可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0144] 根据图 7A 所示的实施方式,工艺流程 700 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露第一稀土前驱体的脉冲、含氮气体的脉冲、第二稀土前驱体的脉冲、含氮气体的脉冲、铝前驱体的脉冲和含氮气体的脉冲。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 704、706、708 的次序可以改变,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0145] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 704、706 和 708 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 704 以脉冲序列 A 表示、步骤 706 以脉冲序列 B 表示、而步骤 708 以脉冲序列 X 表示,则沉积循环可包括 ABX,其中 ABX 可重复预定次数(即,ABXABXABX 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 AABXAABX、ABBXABBX、ABXXABXX、AABXABBX,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 X 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素以及铝的稀土铝氮化物薄膜。

[0146] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含多种不同的稀土金属元素的混合稀土铝氮化物薄膜,可以在图 7A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABCX、ABBCX、ABCCX 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B、C 和 X 的其它组合。

[0147] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含多种不同的稀土金属元素的混合稀土氧化物薄膜,可以在图 7A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,

通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABCX、ABBCX、ABCCX 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B、C 和 X 的其它组合。

[0148] 根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 700 还包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的稀土前驱体、含氮气体和含铝气体的脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、铝前驱体和含氮气体。

[0149] 如工艺流程箭头 712 所示,暴露步骤 704 和 706 可顺序重复预定次数,如工艺流程箭头 710 所示,暴露步骤 706 和 708 可顺序重复预定次数。此外,如工艺流程箭头 714 所示,暴露步骤 704、706 和 708 可重复预定次数。

[0150] 图 7B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土铝氮化物薄膜的工艺流程图。如图 7B 所示,工艺 720 开始于步骤 722,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0151] 在步骤 724 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。可以独立地控制每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土铝氮化物薄膜的组成。在步骤 726 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氮气体的气体脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 728 所示,顺序暴露步骤 724 和 726 可重复预定次数。

[0152] 根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 720 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、含氮气体和铝前驱体。

#### [0153] 混合稀土铝氧氮化物薄膜

[0154] 图 8A-8B 是根据本发明的实施方式的用于形成混合稀土铝氧氮化物薄膜的工艺流程图。图 8A-8B 的工艺流程可通过图 1/2 的 ALD/PEALD 系统 1/101 实施,或通过被配置用于进行 ALD/PEALD 工艺的任何其它合适的 ALD/PEALD 系统实施。

[0155] 在图 8A 中,工艺 800 开始于步骤 802,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。在步骤 804 中,衬底被顺序暴露于包含第一稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的气体脉冲。在步骤 806 中,衬底被顺序暴露于第二稀土前驱体的气体脉冲和含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的气体脉冲。在步骤 808 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氧气体、含氮气体或含氧和氮的气体的气体脉冲。含氧气体可包括  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、臭氧、等离子体激发氧或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。含氮气体可包括  $NH_3$ 、 $N_2H_4$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$ 、等离子体激发氮或其组合,以及任选地例如 Ar 的惰性气体。为了将氧和氮结合到薄膜中,步骤 804 和 806 的组合应当包括至少一种含氧的气体脉冲和至少一种含氮的气体脉冲。显然,包括  $NO$ 、 $NO_2$  或  $N_2O$  的气体既含氧也含氮。

[0156] 根据本发明的实施方式,第一稀土(RE1)前驱体和第二稀土(RE2)前驱体包含不同的稀土金属元素,用于形成化学通式为  $RE_{1x}RE_{2y}Al_aO_mN_n$  的混合稀土铝氧氮化物薄膜,其中 x、y、a、m 和 n 为非零数。如工艺流程中的箭头 814 所示,可以重复顺序暴露步骤 804、806 和 808 预定次数,直到形成了具有期望厚度的混合稀土铝氧氮化物薄膜。期望的薄膜厚度

可依赖于半导体器件的类型或所形成的器件区域。例如,薄膜厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0157] 根据图 8A 所示的实施方式,工艺流程 800 包括沉积循环,所述沉积循环包括顺序和交替暴露于:第一稀土前驱体的脉冲,含氧、含氮或含氧和氮的气体的脉冲,第二稀土前驱体的脉冲,含氧、含氮或含氧和氮的气体的脉冲,铝前驱体的脉冲,和含氧、含氮或含氧和氮的气体的脉冲。根据本发明的另一种实施方式,顺序和交替暴露步骤 804、806、808 的次序可以改变,从而影响薄膜生长和薄膜组成。

[0158] 根据本发明的一种实施方式,顺序暴露步骤 804、806 和 808 的每一个可独立地重复预定次数。在一个实施例中,如果步骤 804 以脉冲序列 A 表示、步骤 806 以脉冲序列 B 表示而步骤 808 以脉冲序列 X 表示,则沉积循环可包括 ABX,其中 ABX 可重复预定次数(即,ABXABXABX 等),直到形成期望的薄膜。本领域技术人员容易认识到,可以采用各种其它的沉积循环,例如包括 AABXAABX、ABBXABBX、ABXXABXX、AABXABBX,等等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B 和 X 的任意组合。使用这些不同的沉积循环,可以沉积出含有不同量和不同深度剖面的第一和第二稀土元素、铝、氮和氧的稀土铝氧氮化物薄膜。

[0159] 根据本发明的另一种实施方式,为了形成包含三种或更多种不同的稀土金属元素的混合稀土铝氧氮化物薄膜,可以在图 8A 所示的工艺流程中增加额外的脉冲序列,这些脉冲序列包含含有不同稀土元素的额外稀土前驱体。换言之,对于每种额外结合到薄膜中的稀土金属元素,通过增加包含稀土前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲的脉冲序列,将额外的稀土元素结合到薄膜中。在一个实施例中,可以增加包含第三稀土前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲的脉冲序列 C。因此,一个沉积循环可例如包括 ABCX、ABBCX、ABCCX 等。然而,本发明的实施方式并不限于这些沉积循环,因为可以采用 A、B、C 和 X 的其它组合。根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 800 还包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于在交替的稀土前驱体、含氧气体、含氮气体和含铝气体的脉冲之间从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副产物、铝前驱体、含氧气体和含氮气体。

[0160] 如工艺流程箭头 812 所示,暴露步骤 804 和 806 可顺序重复预定次数,如工艺流程箭头 810 所示,暴露步骤 806 和 808 可顺序重复预定次数。此外,如工艺流程箭头 814 所示,暴露步骤 804、806 和 808 可重复预定次数。

[0161] 图 8B 为根据本发明的另一种实施方式的形成混合稀土铝氧氮化物薄膜的工艺流程图。如图 8B 所示,工艺 820 开始于步骤 822,其中衬底(例如半导体衬底)被布置在 ALD 或 PEALD 系统的处理室中。

[0162] 在步骤 824 中,衬底被暴露于包含多种具有不同稀土金属元素的稀土前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲。可以独立地控制每种稀土前驱体的相对浓度,以调节得到的混合稀土铝氧氮化物薄膜的组成。在步骤 826 中,衬底被顺序暴露于铝前驱体的气体脉冲和含氧、含氮或含氧和氮的气体的气体脉冲。根据本发明的一种实施方式,如工艺流程箭头 828 所示,顺序暴露步骤 824 和 826 可重复预定次数。

[0163] 根据本发明的另一种实施方式,工艺流程 820 还可包括在每个气体脉冲后吹扫或排空处理室的步骤。吹扫或排空步骤可有助于从处理室去除任何未反应的稀土前驱体、副

产物、含氧气体、含氮气体和铝前驱体。

[0164] 图 9A 和 9B 示意性地示出了根据本发明的实施方式的包含混合稀土基材料的半导体器件的剖视图。在示意性剖视图中,并未示出场发射晶体管 (FET) 90 和 91 的源区和漏区。图 9A 中的 FET90 包括半导体衬底 92、用作栅极电介质的混合稀土基薄膜 96 以及薄膜 96 上的导电栅电极薄膜 98。混合稀土基薄膜 96 可包含多种 (即至少两种) 不同的稀土金属元素,所述稀土元素选自 Y、Lu、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Th、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb。混合稀土基薄膜 96 可以是混合稀土氧化物薄膜、混合稀土氮化物薄膜、混合稀土氧氮化物薄膜、混合稀土铝酸盐薄膜、混合稀土铝氮化物薄膜或混合稀土铝氧氮化物薄膜。混合稀土基薄膜 96 的厚度可为约 5-200 埃,或约 5-40 埃。

[0165] FET 90 还包括栅电极薄膜 98,其厚度可例如为约 5-10nm 并且可包含多晶硅、金属或含金属的材料,所述金属或含金属的材料包括 W、WN、WSi<sub>x</sub>、Al、Mo、Ta、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、HfN、HfSiN、Ti、TiN、TiSiN、Mo、MoN、Re、Pt 或 Ru。

[0166] 图 9B 的 FET91 与图 9A 的 FET90 类似,只是还包括位于混合稀土基薄膜 96 与衬底 92 之间的界面层 94。界面层 94 可例如是氧化物层、氮化物层或氧氮化物层。

[0167] 根据本发明的其它实施方式,半导体器件可包括含有混合稀土基材料的电容器。

[0168] 尽管以上只是详细描述了本发明的某些实施例,但是本领域技术人员很容易意识到,在实质上不脱离本发明的新颖教导和优点的前提下,可以对示例性实施例进行许多修改。因此,所有的这种修改均包含在本发明的范围内。

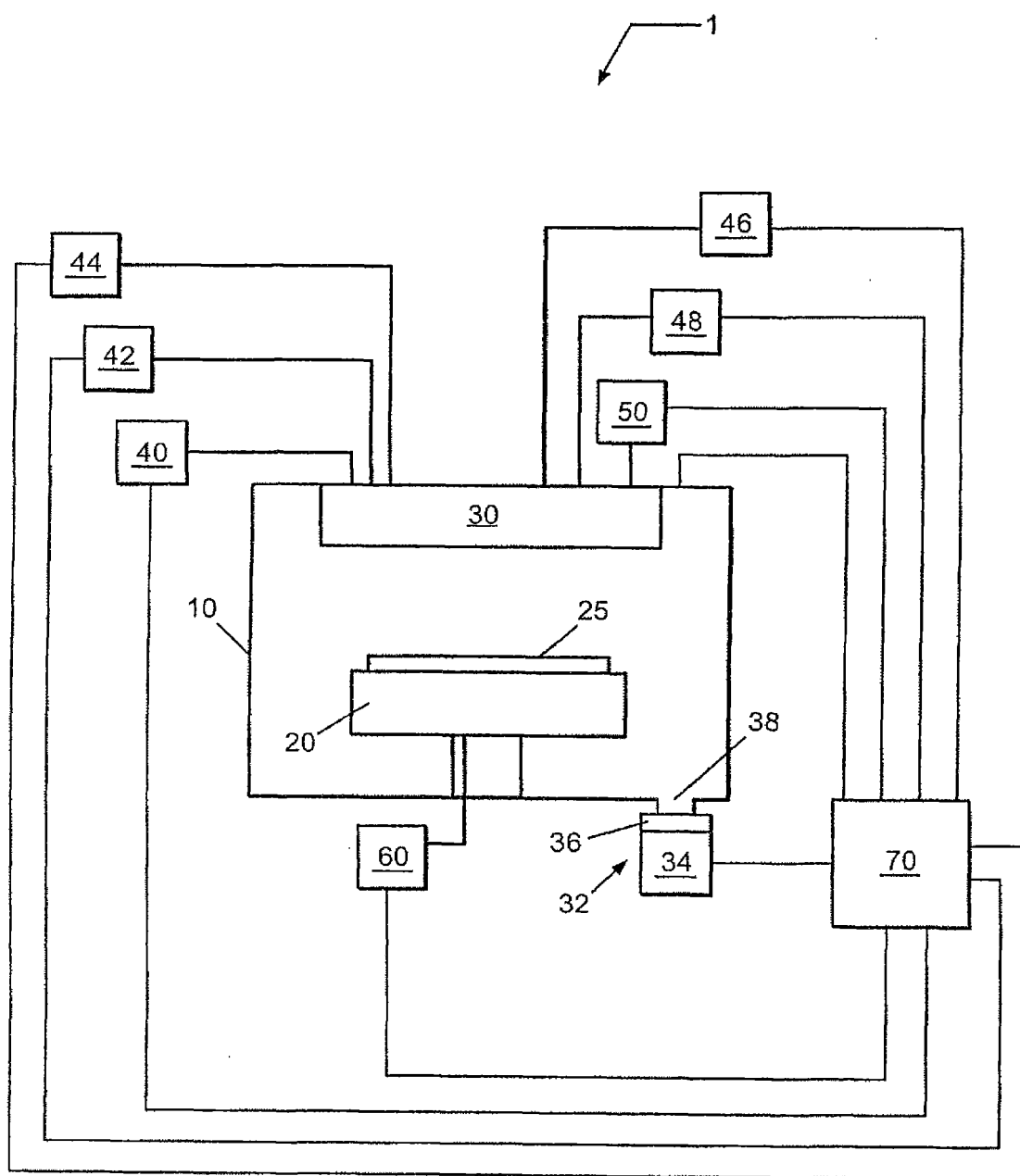


图 1A

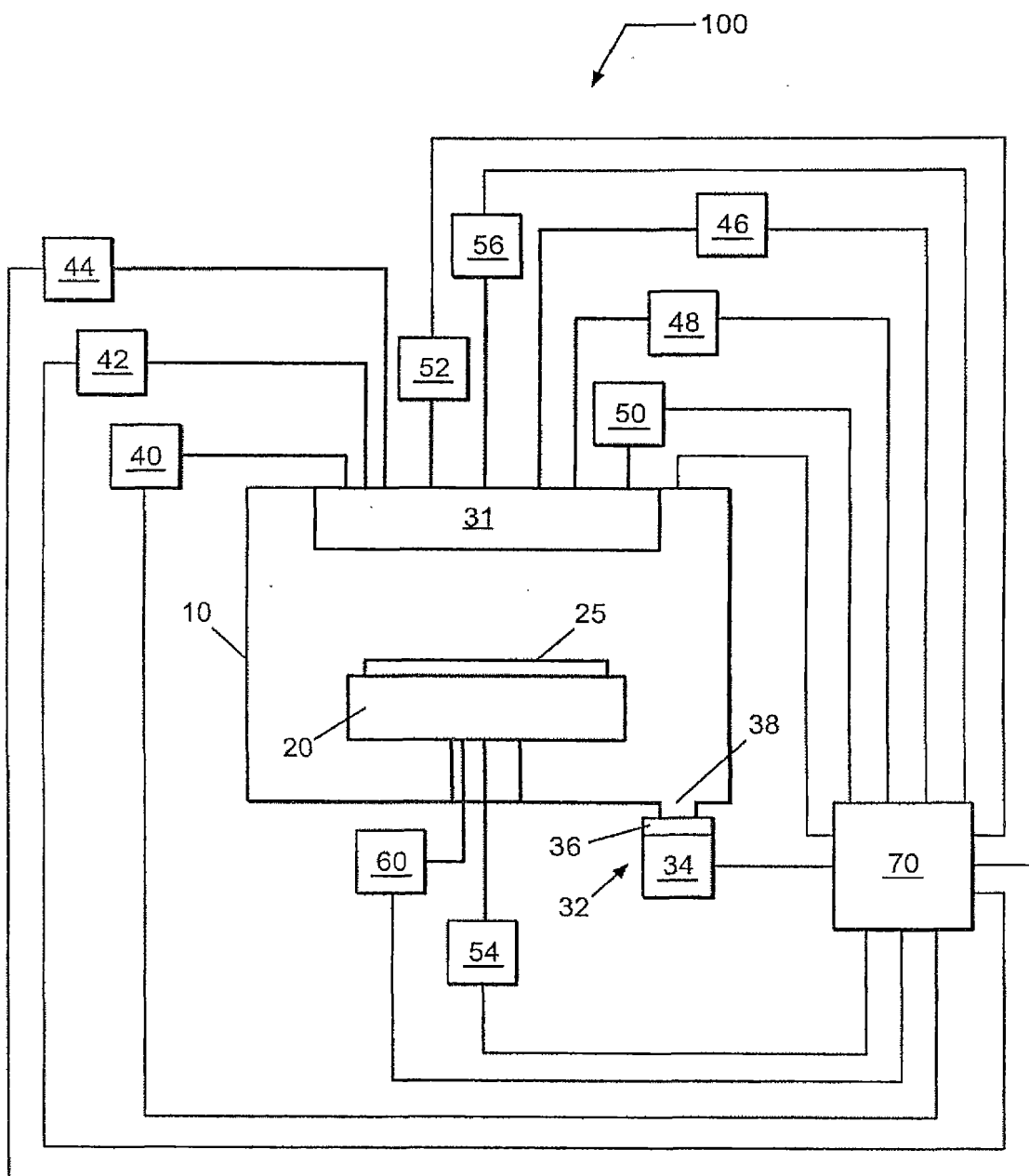


图 1B

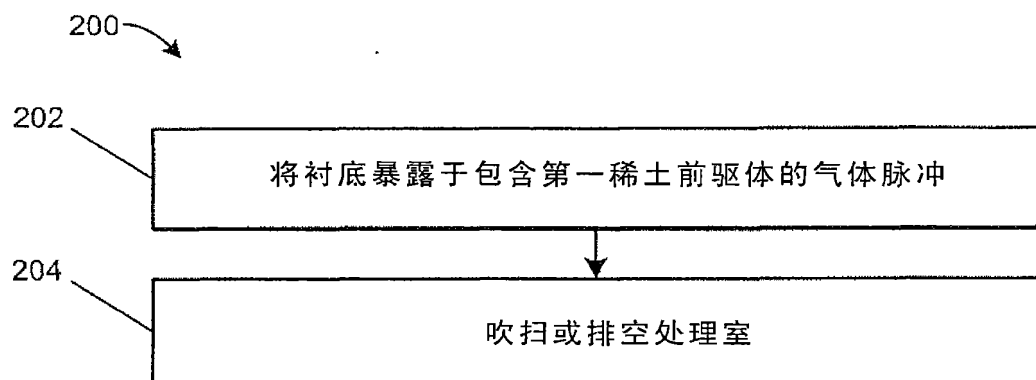


图 2A

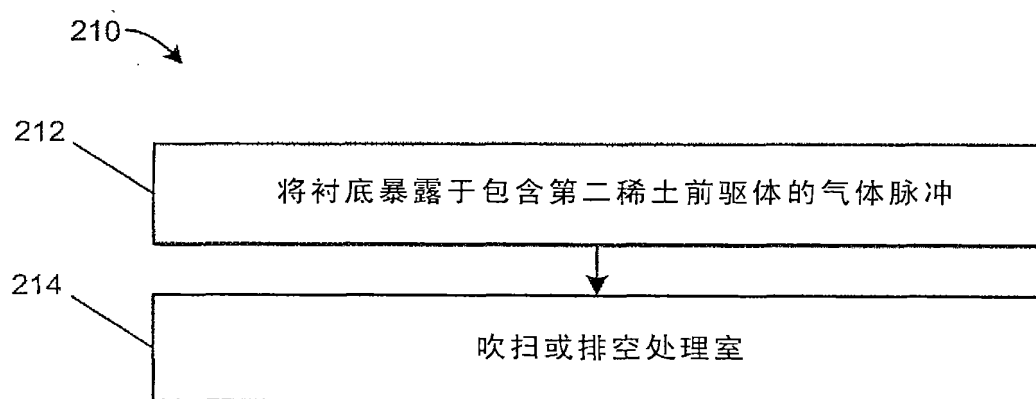


图 2B

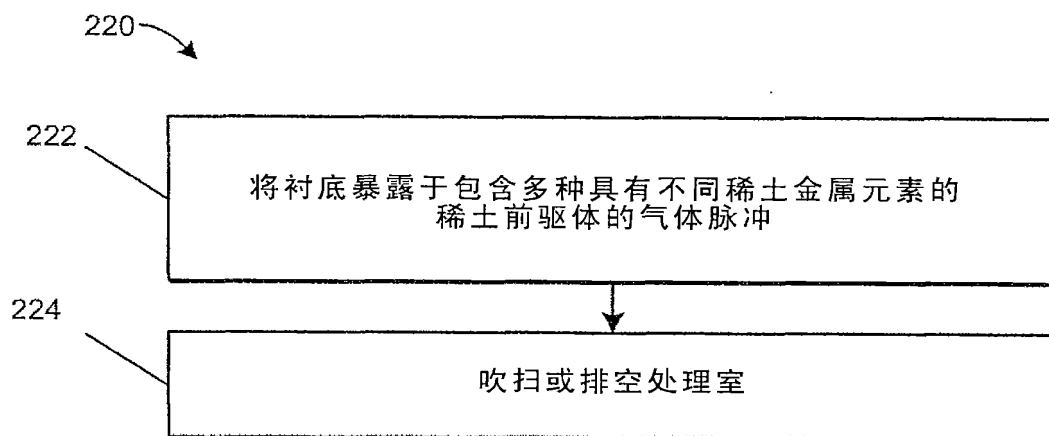


图 2C

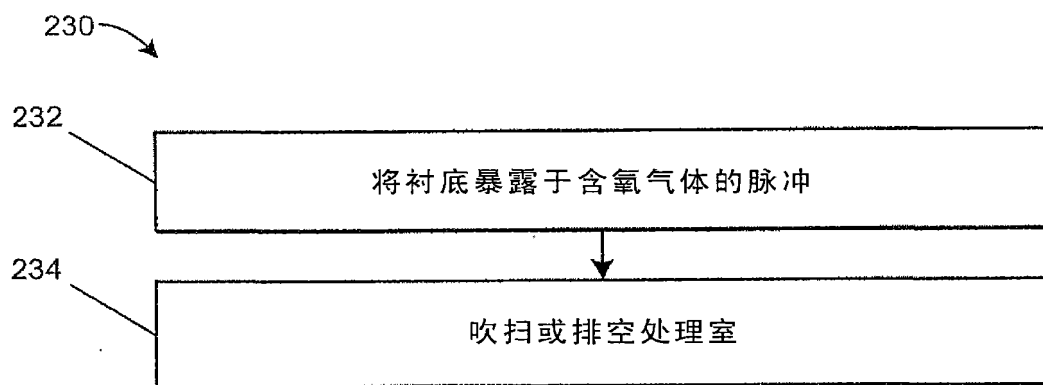


图 2D

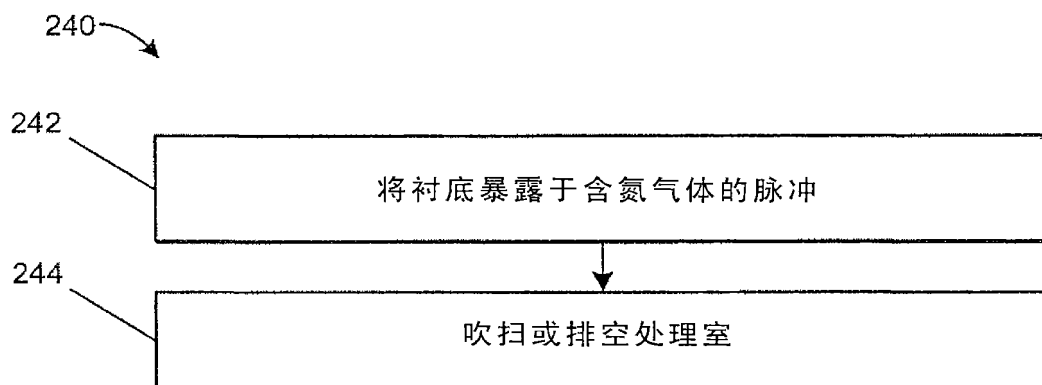


图 2E

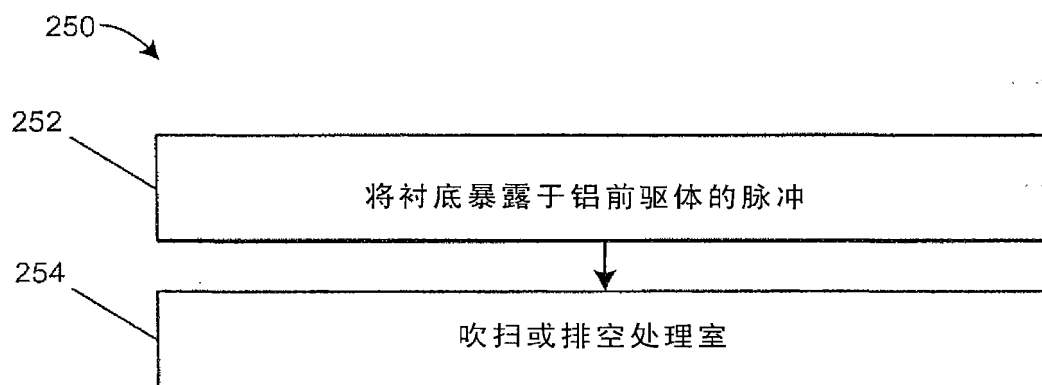


图 2F

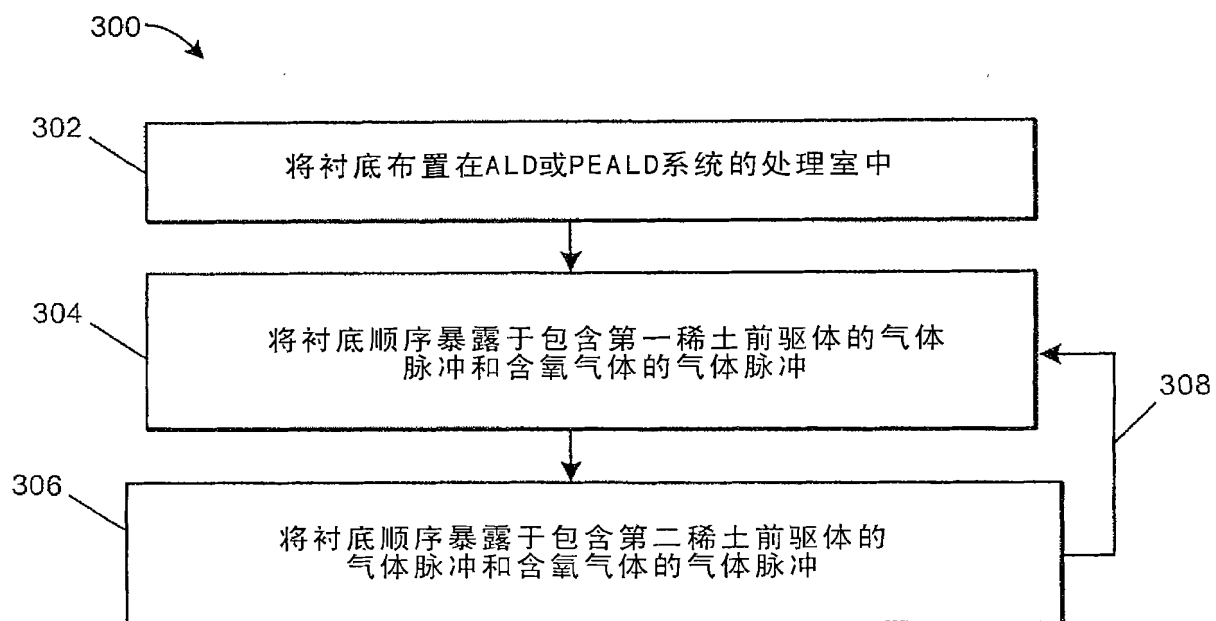


图 3A

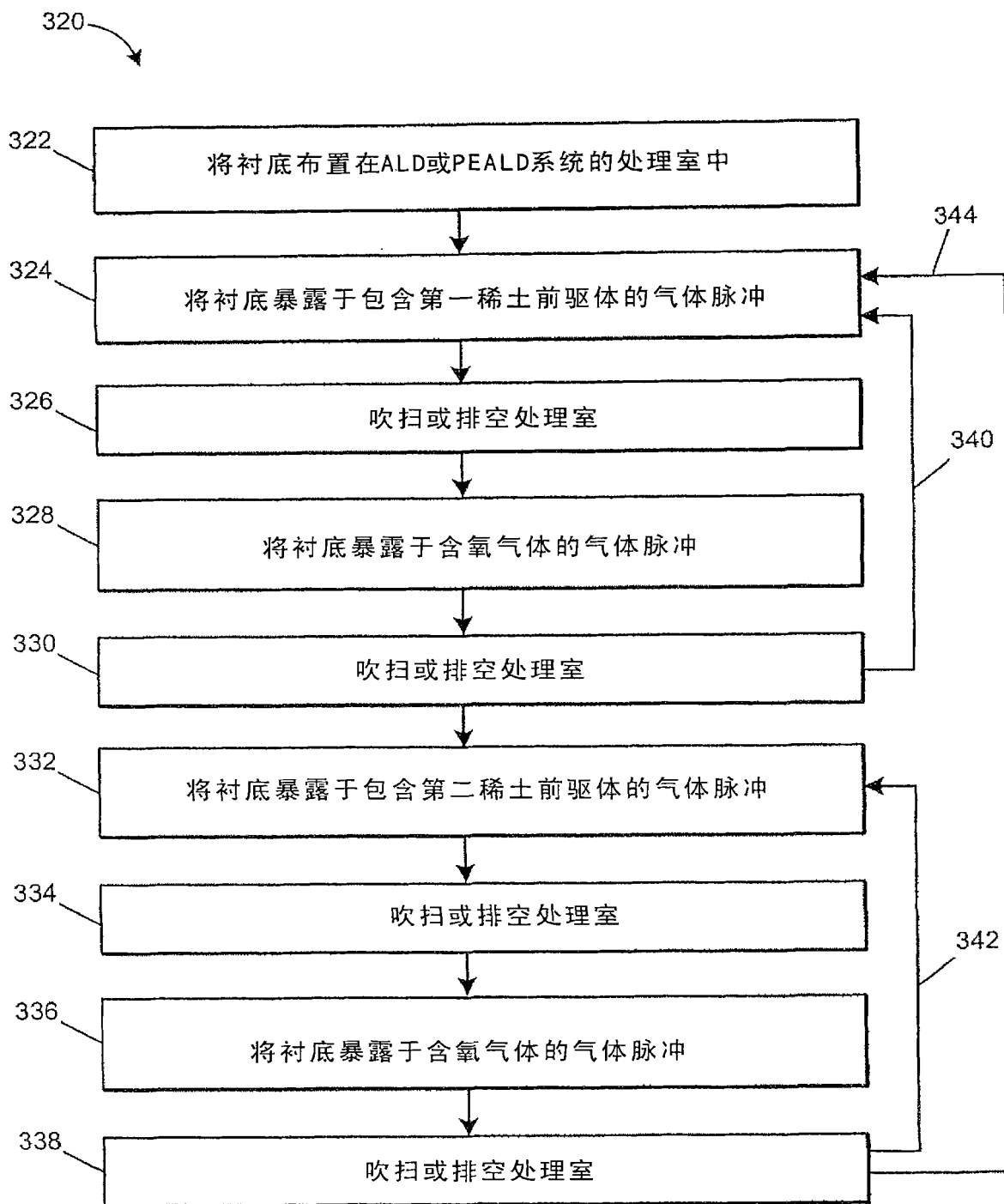


图 3B

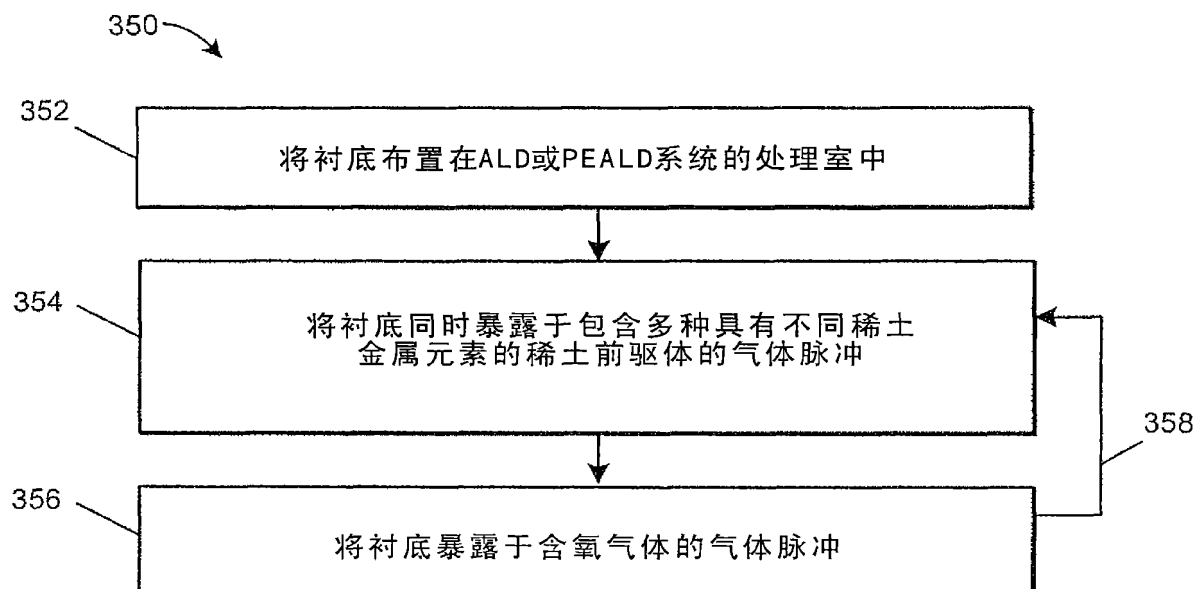


图 3C

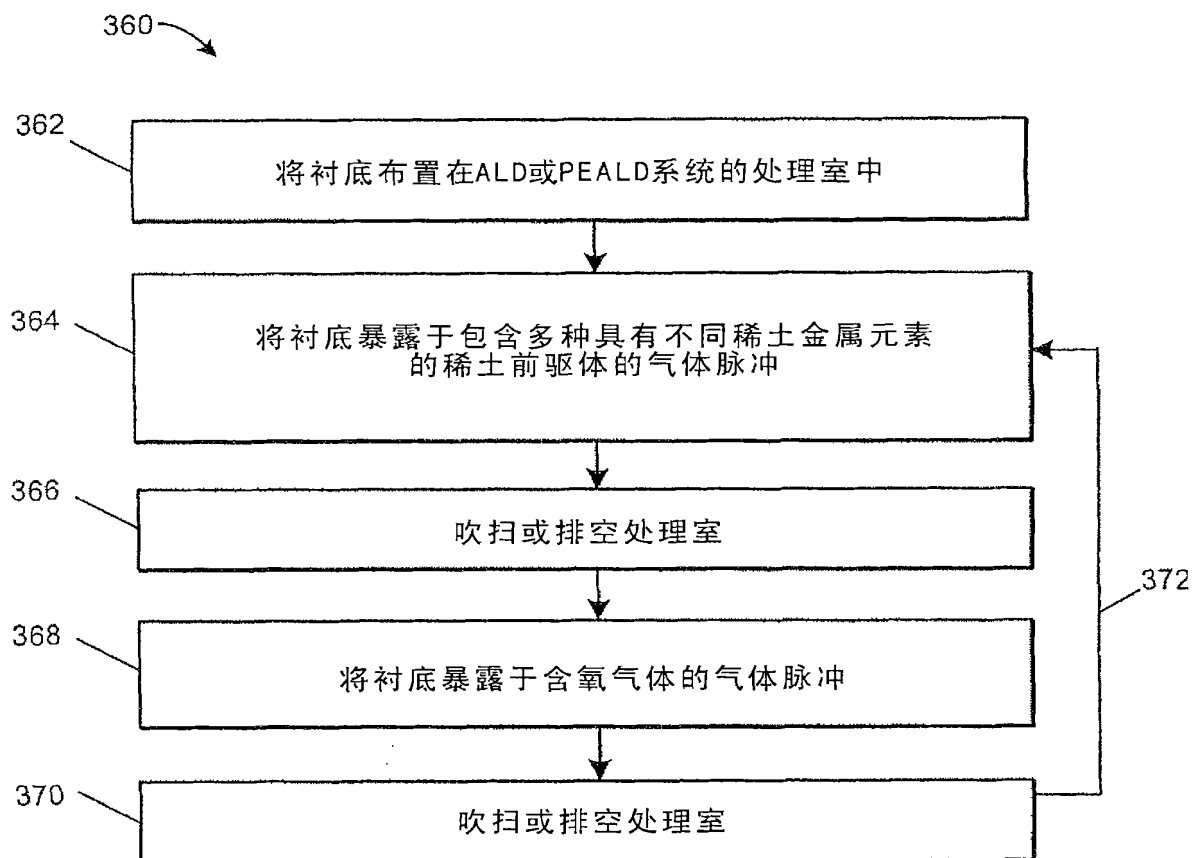


图 3D

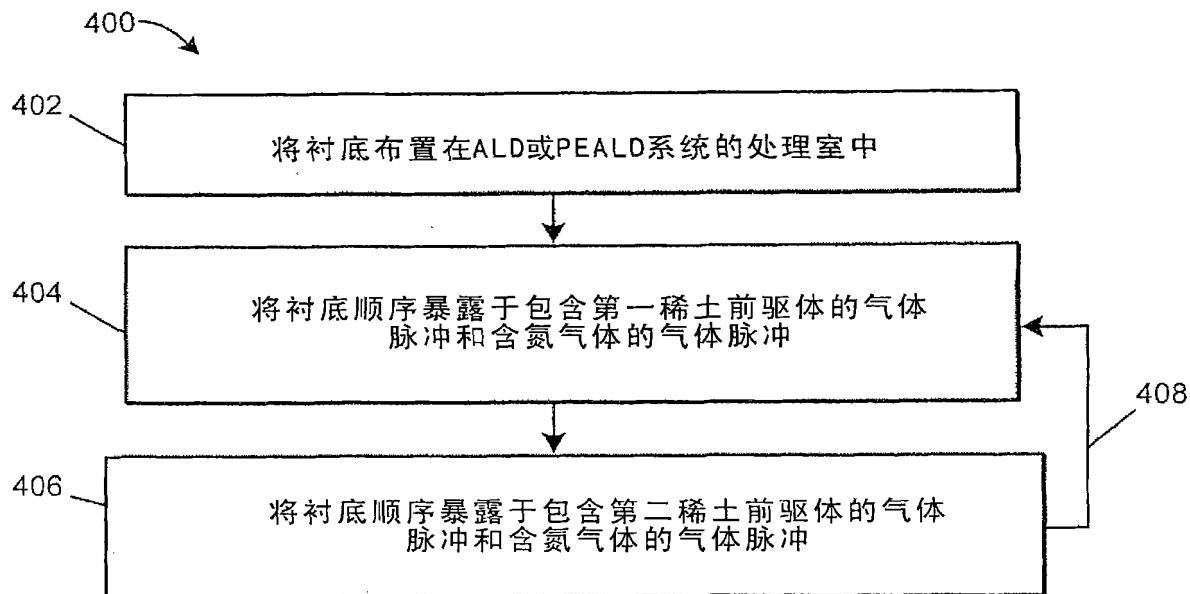


图 4A

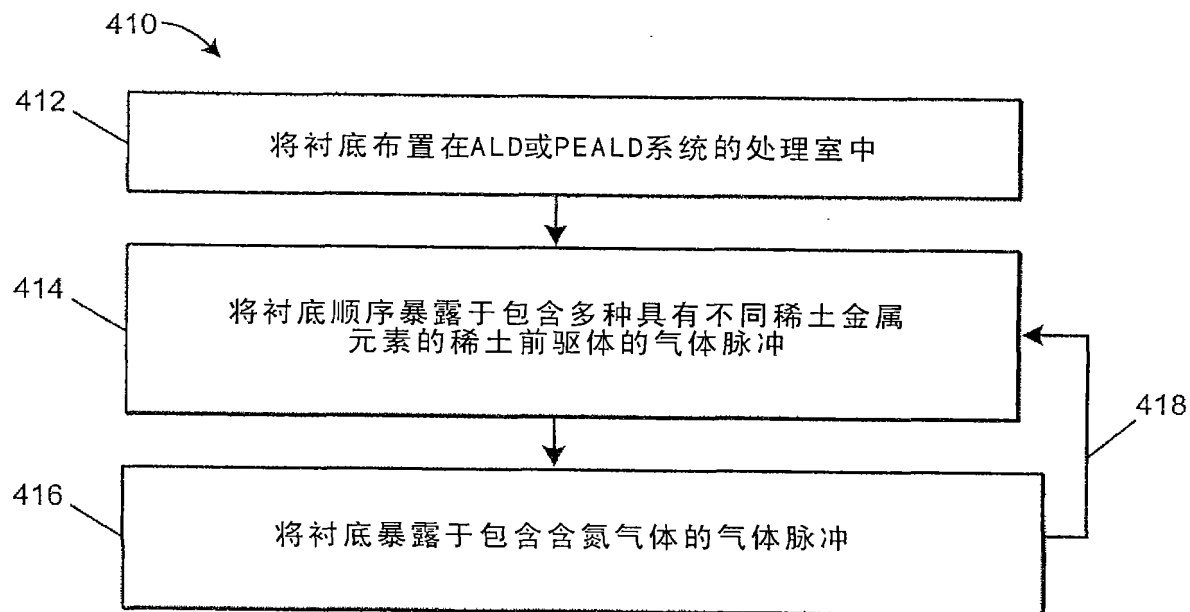


图 4B

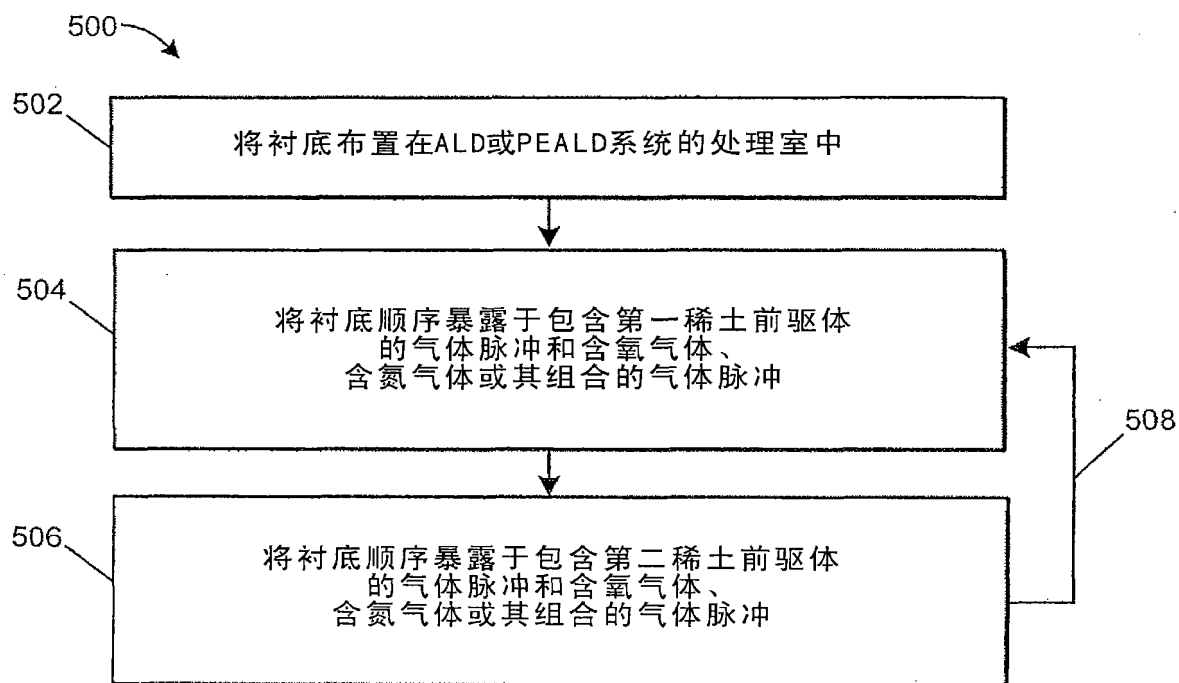


图 5A

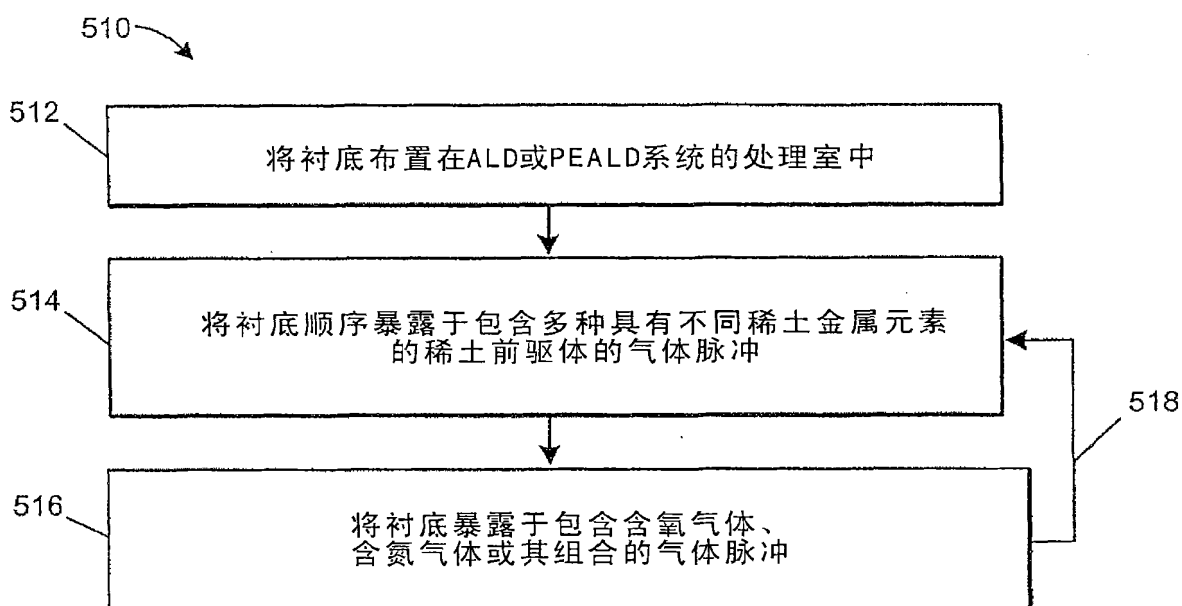


图 5B

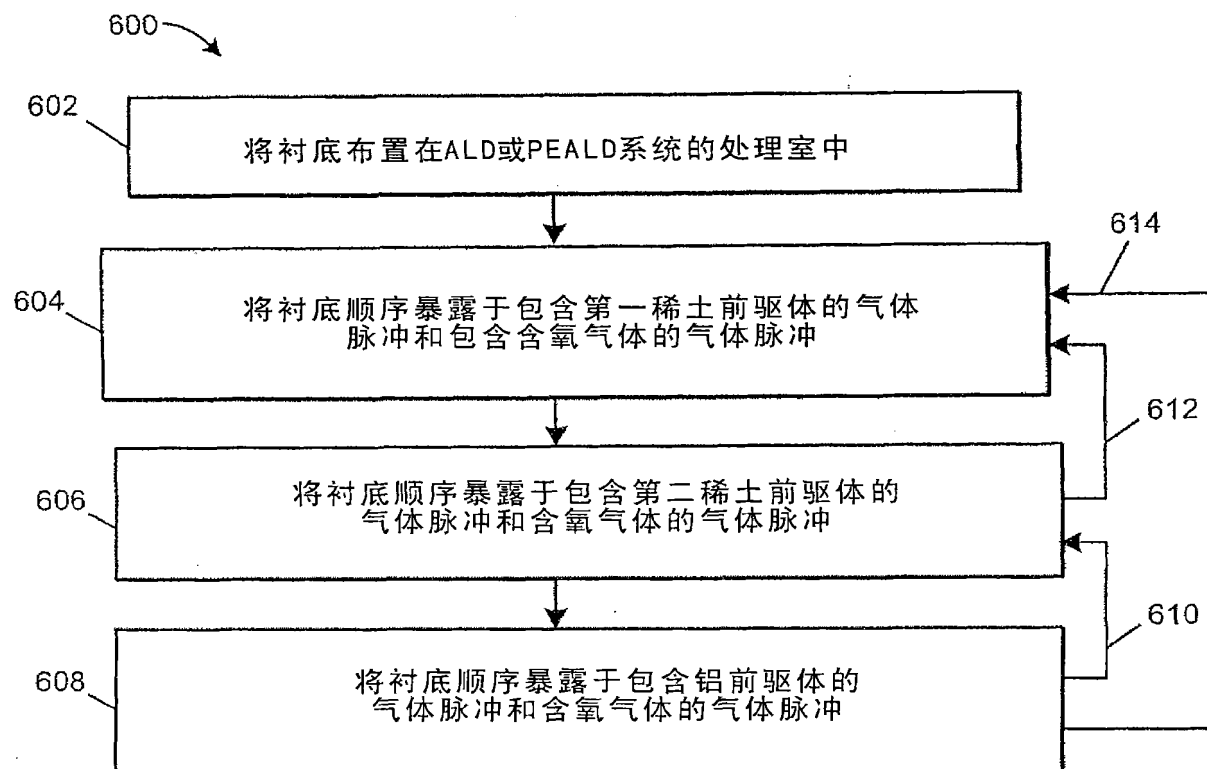


图 6A

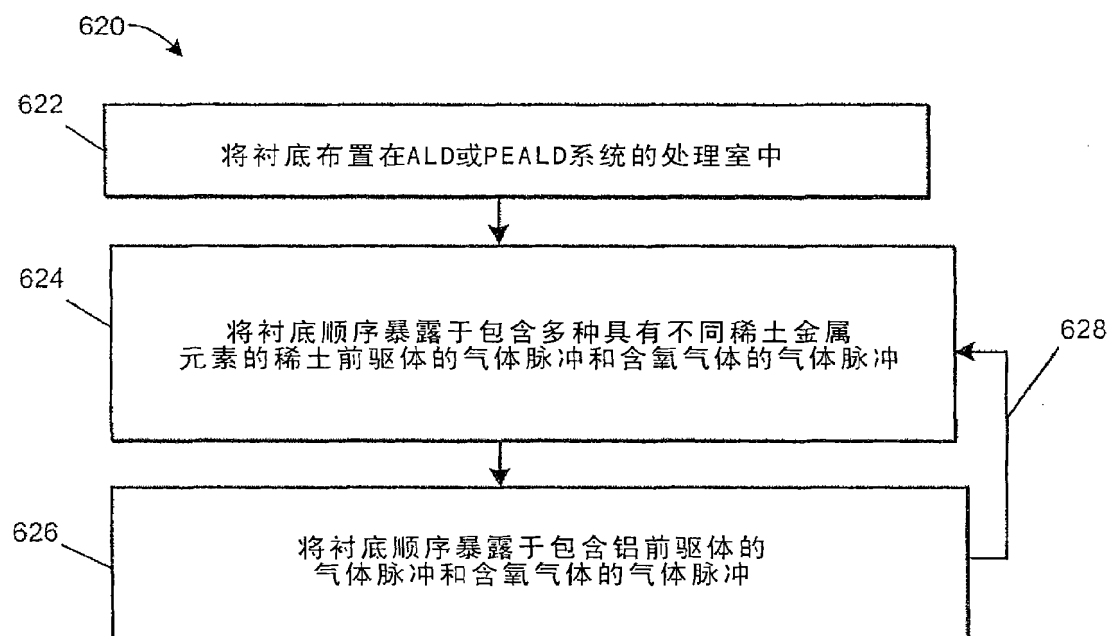


图 6B

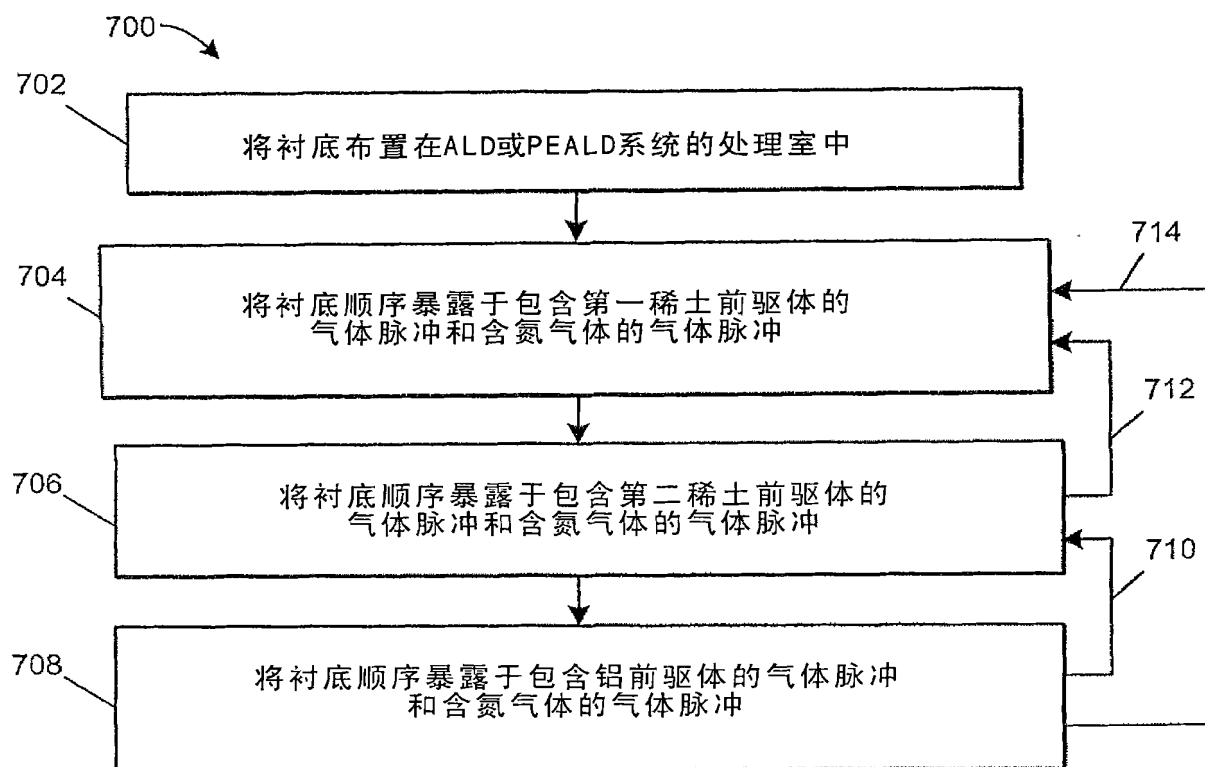


图 7A

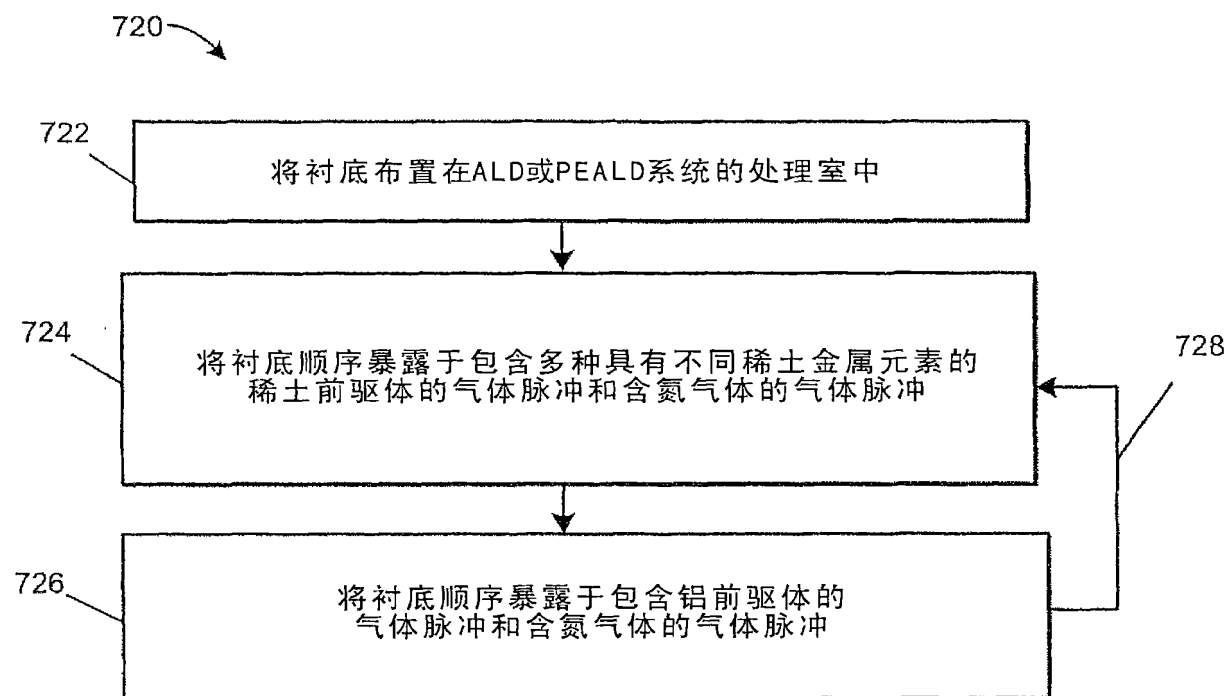


图 7B

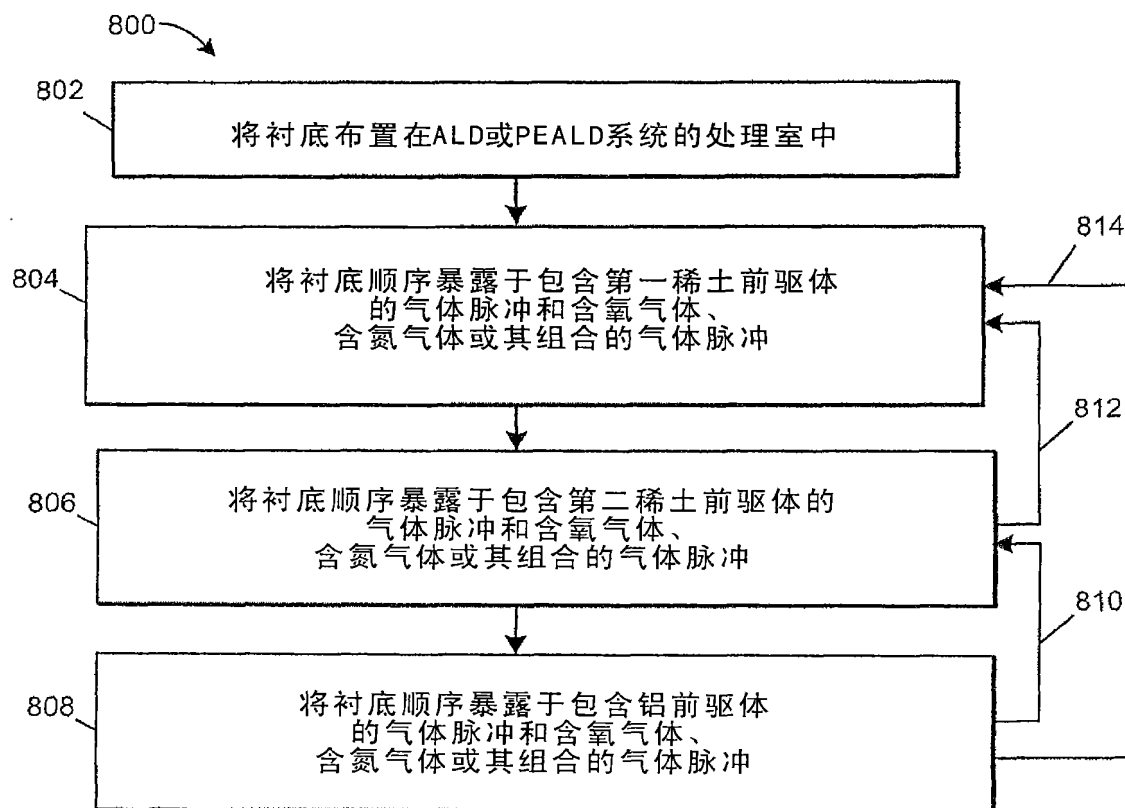


图 8A

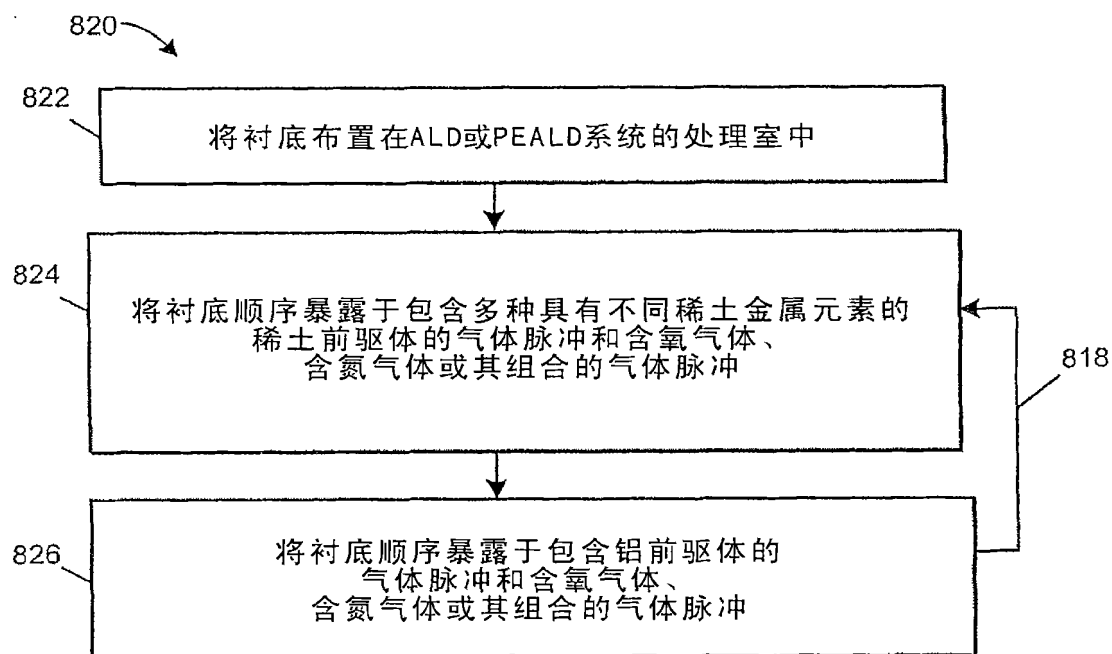


图 8B

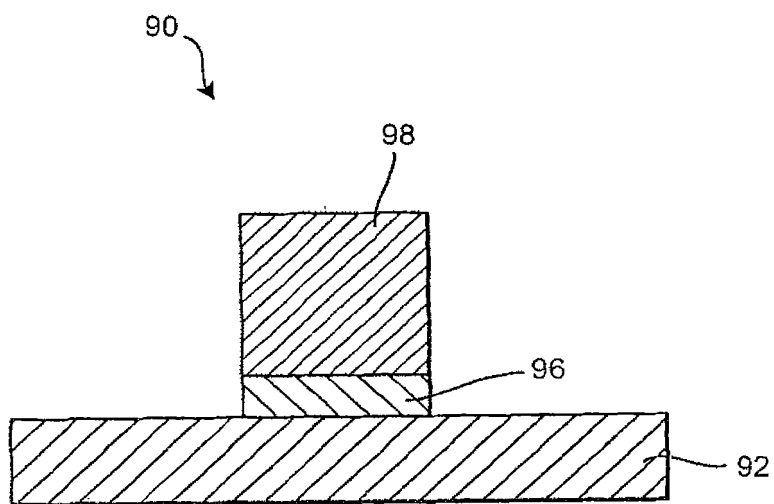


图 9A

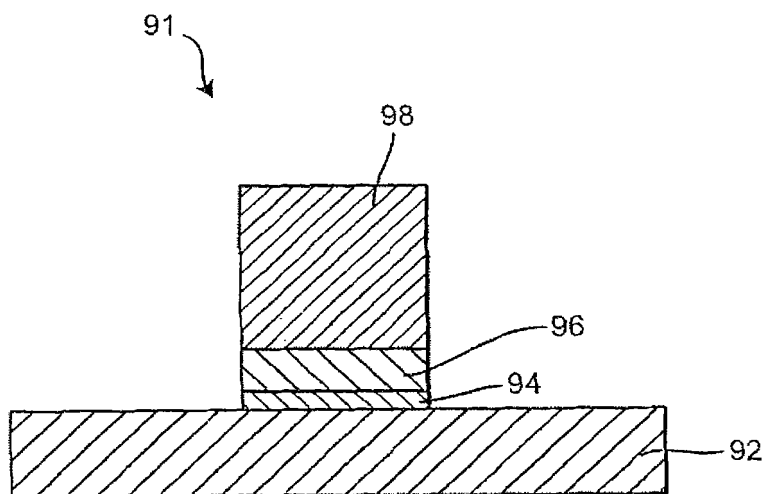


图 9B