



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1934287 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200580008406.3

(22) 申请日 2005.05.12

(30) 优先权数据

60/570,173 2004.05.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/016603 2005.05.12

(87) PCT申请的公布数据

W02005/113855 EN 2005.12.01

(73) 专利权人 应用材料公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 施雷亚斯·科尔 普拉文·纳沃卡

拉库·沙瑞盖潘尼

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 徐金国 梁挥

(51) Int. Cl.

C23C 16/40(2006.01)

F22B 1/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 20030235961 A1, 2003.12.25, 全文.

EP 0973191 A1, 2000.01.19, 全文.

审查员 李家刚

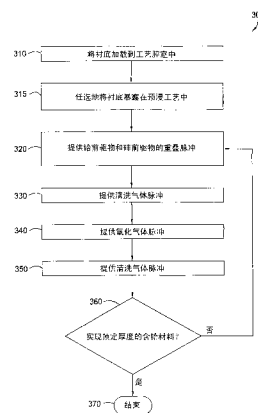
权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图 11 页

(54) 发明名称

用于高介电常数含铅介电材料的原子层沉积的装置和方法

(57) 摘要

本发明的实施例提供用于在诸如原子层沉积 (ALD) 的气相沉积工艺期间在衬底上沉积介电材料的方法。在一实施例中,方法包括连续暴露衬底至铅前驱物和氧化气体以在其上含铅材料。在另一实施例中,通过连续暴露衬底至氧化气体和含有铅前驱物和硅前驱物的工艺气体中沉积硅酸铅材料。氧化气体含有通过通过氢源气体和氧源气体流经水蒸气发生器所形成的水蒸气。



1. 一种在设置在工艺腔室内的衬底上形成含铅高 k 材料的方法,包括:  
在工艺腔室内提供衬底,该工艺腔室连接一水蒸气发生器;  
将所述衬底暴露至铅前驱物以在所述衬底上形成含铅层;  
用清洗气体清洗所述工艺腔室;  
将所述衬底暴露于氧化气体以在所述衬底上形成铅氧化物高 k 材料,其中所述氧化气体是包含水蒸气的氧化气体,所述包含水蒸气的氧化气体是通过将氢源气体和氧源气体流经所述水蒸气发生器而形成的并且所述包含水蒸气的氧化气体进入所述工艺腔室;以及  
用所述清洗气体清洗所述工艺腔室。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述氢源气体包括氢气。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述氧源气体包括氧气、一氧化二氮或它们的组合。
4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中,所述氧源气体以比所述氢气更快的速率流入水蒸气发生器。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,还包括将另外的氧气与水蒸气结合以形成富含氧气的氧化气体。
6. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述氢源气体为氢氮混合气。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中,按载气体积计,所述混合气体具有浓度范围从约 1%至约 30%的氢气。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述衬底暴露至铅前驱物之前,使所述衬底在一预浸工艺期间暴露于所述氧化气体约 5 秒至约 30 秒的时间范围。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括通过下述步骤在铅氧化物高 k 材料上沉积硅氧化物材料:  
将所述衬底暴露至硅前驱物以在所述衬底上形成含硅层;  
用所述清洗气体清洗所述工艺腔室;  
将所述衬底暴露至所述氧化气体以在所述衬底上形成硅氧化物材料;以及  
用所述清洗气体清洗所述工艺腔室。
10. 一种于原子层沉积工艺期间在衬底上沉积含铅高 k 材料的方法,包括:  
将衬底设置在 ALD 腔室内,该 ALD 腔室连接一水蒸气发生器;  
使氢源气体和氧源气体流入所述水蒸气发生器中以产生含有水蒸气的氧化气体;以及  
将所述 ALD 腔室内的衬底连续暴露至氧化气体和含有铅前驱物的工艺气体以在所述衬底上形成含铅高 k 材料。
11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,所述氢源气体包括氢气。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中,所述氧源气体包括氧气、一氧化二氮或它们的组合。
13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中,所述氧源气体以比所述氢气更快的速率流入水蒸气发生器。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,还包括将另外的氧气与水蒸气结合以形成富含氧气的氧化气体。
15. 根据权利要求 11 所述的方法,其中,所述氢源气体为氢氮混合气。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其中,按载气体积计,所述混合气体具有浓度范围从 1%至 30%的氢气。

17. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,所述含铪高 k 材料选自自由铪氧化物、硅酸铪、铪硅氮氧化物、铪氮氧化物、铝酸铪、其衍生物以及它们的组合组成的组。

18. 根据权利要求 17 所述的方法,其中,所述工艺气体还包括硅前驱物或者铝前驱物。

19. 根据权利要求 10 所述的方法,其中,在形成含铪高 k 材料之前,使所述衬底在一预浸工艺期间暴露至所述氧化气体 5 秒至 30 秒的时间范围。

20. 一种于原子层沉积工艺期间在衬底上形成高 k 介电材料的方法,包括:

将衬底设置在工艺腔室内;

使氢源气体和氧源气体流入水蒸气发生器中以形成含有水蒸气的氧化气体;以及

将所述衬底连续暴露至氧化气体和至少一种前驱物以在所述衬底上形成高 k 介电材料,其中,所述至少一种前驱物选自自由铪前驱物、锆前驱物、硅前驱物、铝前驱物、钽前驱物、钛前驱物、镧前驱物以及它们的组合组成的组。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,所述高 k 介电材料包括选自下述材料中的至少一种材料:铪氧化物、硅酸铪、锆氧化物、硅酸锆、镧氧化物、硅酸镧、钽氧化物、硅酸钽、钛氧化物、硅酸钛、铝氧化物、硅酸铝、硅氧化物、其衍生物以及它们的组合。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,在形成高 k 介电材料之前,使所述衬底在一预浸工艺期间暴露至所述氧化气体 5 秒至 30 秒的时间范围。

23. 一种于原子层沉积工艺期间在衬底上沉积硅酸铪高 k 材料的方法,包括:

将衬底设置在 ALD 腔室内,该 ALD 腔室连接一水蒸气发生器;

将氢源气体和氧源气体流入所述水蒸气发生器中以形成含有水蒸气的氧化气体;以及

将 ALD 腔室内的衬底连续暴露至氧化气体和包括铪前驱物和硅前驱物的工艺气体以在衬底上形成硅酸铪高 k 材料,其中通过蒸发含有所述铪前驱物和所述硅前驱物的反应物混合物来形成所述工艺气体。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述工艺气体是通过在 ALD 腔室内组合含有铪前驱物的第一气体和含有硅前驱物的第二气体形成的。

25. 一种在衬底上形成含铪介电层叠的方法,包括:

在 ALD 腔室内提供衬底,该 ALD 腔室连接一水蒸气发生器;

使氢源气体和氧源气体流入所述水蒸气发生器中以形成含有水蒸气的氧化气体;以及

在所述衬底上形成至少一铪氧化物层和至少一硅酸铪层,该步骤包括:

将 ALD 腔室内的衬底连续暴露至氧化气体和含有铪前驱物和硅前驱物的第一工艺气体以在所述衬底上形成硅酸铪材料;以及

将所述衬底连续暴露至氧化气体和含有铪前驱物的第二工艺气体以在所述硅酸铪材料上形成铪氧化物材料。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,在形成所述硅酸铪材料之前,使该衬底在一预浸工艺期间暴露至所述氧化气体 5 秒至 30 秒的时间范围。

## 用于高介电常数含铅介电材料的原子层沉积的装置和方法

### 技术领域

[0001] 本发明的实施方式主要涉及在衬底上沉积材料的方法和装置,更具体地,本发明的实施方式涉及通过气相沉积工艺来沉积高介电常数(k)的介电材料的方法和装置。

### 背景技术

[0002] 在半导体加工、平板显示器加工或其他电子器件加工领域中,气相沉积工艺对在衬底上沉积材料起重要作用。随着电子器件的几何结构不断变小以及器件密度不断增加,特征的尺寸以及深宽比变得更加严格,例如,需要考虑 0.07  $\mu\text{m}$  的特征尺寸以及 10 甚至更大的深宽比。因此,用以形成这些器件的材料的保形沉积变得越来越重要。

[0003] 虽然传统的化学气相沉积(CVD)已表明可以成功地用在低至 0.15  $\mu\text{m}$  的几何结构和深宽比的器件中,但更严格的器件几何结构需要另外的沉积技术。一种受到广泛关注的技术是原子层沉积(ALD)。在ALD工艺中,反应物气体依次被引入含有衬底的工艺腔室中。一般地,将第一反应物脉冲进入该工艺腔室并被吸附在衬底表面。将第二反应物脉冲进入该工艺腔室并使第二反应物和第一反应物反应形成沉积材料。通常在输送每种反应物气体之间进行清洗步骤。该清洗步骤可以用载气的连续清洗或是在该反应物气体输送之间的脉冲清洗。

[0004] 在ALD工艺中通过氧化金属和硅前驱物来形成高介电常数的介电材料在本领域中是公知的。臭氧或原子氧是用于ALD工艺的常用的氧化剂或者氧化源。在形成介电材料的沉积工艺中,由于臭氧和原子氧的自由基状态,会有利地维持低的工艺温度。虽然自由基氧化剂的一个属性是在低温下具有高反应性,但是在整个工艺腔室中发生不想要的副反应而在衬底上形成污染物是很普遍的。替代地,水或氧气可在ALD工艺中用作氧化源以形成介电材料。但是,由于水或氧气的中等的反应性,与使用游离氧源的ALD工艺相比,使用水或氧气作为氧化源的ALD工艺通常需要更低的流速、更长的暴露时间以及更高的温度。同样,使用水或者氧气的ALD工艺在每次氧化脉冲后需要一个延长的清洗时间,从而增加了制造产率。此外,慢的流速和高温通常增加在衬底表面上的污染物。

[0005] 蒸汽氧化工艺已经在传统的CVD工艺中被用于钝化或者氧化金属或者硅材料。在一个例子中,将在第二容器内由沸水产生的水蒸气导管连接进入工艺腔室。在另一例子中,将氢气和氧气引入高温(如大于 1000 $^{\circ}\text{C}$ )预热的工艺腔室中。在这两个例子中,产生的水蒸气与金属表面或者硅表面发生反应从而形成介电材料,如金属氧化物或者硅氧化物。虽然上述的蒸汽氧化工艺可以产生有效的水蒸气而用于CVD工艺中,但是产生的水蒸气无法用于ALD工艺。源自蒸汽氧化工艺的水蒸气可能会在衬底表面形成污染物,并需要对工艺温度或者氧化水蒸气的成分进行适度的控制。同样,ALD工艺需要直接地接触被定量引入到工艺腔室的固定成分的反应物。

[0006] 所以,需要用于沉积介电材料的设备和工艺,该工艺在低温情况下产生氧化气体,控制氧化气体和沉积的介电材料的成分,缩短工艺时间并使污染物最少。

## 发明内容

[0007] 在一实施方式中,提供了一种于设置在工艺腔室内的衬底上形成含铅材料的方法,该方法包括:暴露衬底至铅前驱物以在该衬底上形成含铅层;用清洗气体清洗工艺腔室;暴露所述含铅层至氧化气体以在该衬底上形成铅氧化物材料;以及再次用清洗气体清洗工艺腔室。在一实施例中,通过将衬底暴露至硅前驱物而在铅氧化物材料上沉积硅氧化物材料以在该衬底上形成含硅层,清洗工艺腔室,将衬底暴露至氧化气体以在该衬底上形成上硅氧化物材料以及再次清洗工艺腔室。该方法还包括所述氧化气体含有水蒸气,所述含有水蒸气的氧化气体是通过使氢源气体和氧源气体流经水蒸气发生器所形成的。所述水蒸气发生器具有催化剂,该催化剂可以含有钨、铂、镍、铁、铬、钨、铈、它们的组合或者它们的合金。氢源气体和/或氧源气体可以用附加的气体稀释。例如,可以将氮气中含有约5vol%氢的氢氮混合气用作氢源气体。在一些实施例中,向水蒸气发生器中提供过量的氧源气体以提供具有富含氧的水蒸气的氧化气体。在其他实施例中,将衬底在预浸工艺中暴露至氧化气体随后沉积含铅材料或者其他介电材料。

[0008] 在另一实施方式中,提供了一种于原子层沉积工艺期间在衬底上沉积含铅材料的方法,该方法包括:将衬底设置在工艺腔室内;向水蒸气发生器中流入氢源气体和氧源气体以产生含有水蒸气的氧化气体;以及将衬底连续暴露至氧化气体和含有铅前驱物的工艺气体以在衬底上形成含铅材料。在一些实施例中,工艺气体含有二级前驱物,如硅前驱物或者铝前驱物。通过在工艺腔室内组合含有铅前驱物的气体和至少另一种含有二级前驱物的气体来形成工艺气体,例如通过提供含有所述前驱物的各气体的脉冲形成工艺气体。另外,通过蒸发含有至少所述铅前驱物和二级前驱物的反应物混合物来形成工艺气体。沉积后的含铅材料可以含有铅氧化物、硅酸铅、铅硅氮氧化物、铅氮氧化物、铝酸铅、它们的衍生物或它们的组合。

[0009] 在另一实施方式中,提供了一种于原子沉积工艺期间在衬底上形成介电材料的方法,该方法包括:将衬底设置在工艺腔室内;以及将衬底连续暴露至氧化气体和至少一种前驱物,如铅前驱物、锆前驱物、硅前驱物、铝前驱物、钽前驱物、钛前驱物、镧前驱物或它们的组合。向水蒸气发生器流入氢源气体和氧源气体来形成水蒸气。在沉积工序中形成的介电材料的实例包括:铅氧化物、硅酸铅、锆氧化物、硅酸锆、镧氧化物、硅酸镧、钽氧化物、硅酸钽、钛氧化物、硅酸钛、铝氧化物、硅酸铝、硅氧化物、它们的衍生物或者它们的组合。在一个形成硅酸铅材料的实施例中,将衬底连续暴露至氧化气体和含有铅前驱物和硅前驱物的工艺气体。在另一实施例中,将衬底连续暴露至铅前驱物、氧化气体、硅前驱物和再次暴露至氧化气体中。

[0010] 在另一实施方式中,提供了一种于工艺腔室内在衬底上形成含铅介电层叠的方法,该方法包括形成至少一铅氧化物层和至少一硅酸铅层。该方法包括将衬底连续暴露至氧化气体和含有铅前驱物的第一工艺气体以在衬底上形成第一含铅材料;以及将衬底连续暴露至氧化气体和含有铅前驱物的第二工艺气体以在所述第一含铅材料上形成第二含铅材料。在一实施例中,第一工艺气体还含有硅前驱物。该方法还包括向水蒸气发生器流入氢源气体和氧源气体以形成含有水蒸气的氧化气体。

## 附图说明

[0011] 为了更详细地理解本发明的上述特征,参照实施方式对以上简要描述的本发明进行更具体的描述,部分实施方式绘示于附图中。然而,应该注意,附图中只示出了本发明典型的实施方式,因此不能认为是对本发明范围的限定,本发明可以允许其他等效的实施方式。

[0012] 图 1 示出了本文所述的一实施方式中通过 ALD 工艺沉积含铪材料的一种工序;

[0013] 图 2A 示出了根据本文所述的一实施方式配置的工艺系统的示意图;

[0014] 图 2B 示出了本文所述的一实施方式中的水蒸气发生器系统的示意图;

[0015] 图 3 示出了本文所述的另一实施方式通过 ALD 工艺沉积含铪材料的工序;

[0016] 图 4 示出了本文所述的另一实施方式通过 ALD 工艺沉积含铪材料的工序;

[0017] 图 5A 至 5E 示出了本文所述的实施方式中的 ALD 工艺中铪前驱物和硅前驱物的一些脉冲次序;

[0018] 图 6 示出了本文所述的一实施方式中可以用于沉积工艺的工艺腔室的示意性截面图;

[0019] 图 7 示出了本文所述的一实施方式中可用于沉积工艺的另一工艺腔室的示意性截面图;

[0020] 图 8 示出了本文所述的一实施方式中可用于沉积工艺的另一工艺腔室的示意性截面图;

[0021] 图 9A 和 9B 示出了可与本文所述实施方式的工艺腔室配合使用的隔热衬垫的示意图;以及

[0022] 图 10 示出了本文所述的一实施方式中可以用于沉积工艺的工艺腔室盖组件的示意图。

## 具体实施方式

[0023] 本发明提供通过原子层沉积工艺 (ALD) 在衬底表面沉积含铪材料和其他高介电常数的介电材料的方法。在一个方面,通过顺序脉冲引入铪前驱物和氧化气体到 ALD 工艺腔室中来实施 ALD 工艺从而形成含铪材料。该氧化气体包含水蒸气,所述氧化气体是由与 ALD 工艺腔室连接的水蒸气发生器 (WVG) 系统产生的。WVG 系统通过将氢源气体和氧源气体暴露至催化剂而在低温下 (如低于 500°C) 产生氧化气体。可以精确地控制氧化气体的组成以提供富含各种比例的氧和氢的水蒸气。利用 WVG 系统产生水蒸气的 ALD 工艺具有对沉积的介电材料的组成的元素控制,最少的污染物沉积在衬底上以及快速的处理时间而使制造产率提高。

### [0024] 工艺

[0025] 图 1 示出了根据本发明一个实施方式用于形成诸如铪氧化物的含铪材料的示例性工序 100。将衬底装载到能进行循环沉积的工艺腔室并调整工艺条件 (步骤 110)。工艺条件可以包括衬底温度或者工艺腔室温度、腔室压力、以及气体流速。在 ALD 循环开始前可将衬底暴露于任选的预浸工艺 (pre-soak process) 并进行清洗 (步骤 115)。将衬底暴露于独自引入工艺腔室或者与载气一起引入工艺腔室的铪前驱物脉冲约 0.1 秒至约 5 秒范围的时间范围 (步骤 120)。随后将清洗气体脉冲引入至工艺腔室 (步骤 130) 以清洗或者去除任何残留的铪前驱物或者副产物。下一步,将氧化气体脉冲引入到工艺腔室 (步骤

140)。氧化气体可以包括几种氧化剂的混合物,如水蒸气和氧气。再次将清洗气体脉冲引入到工艺腔室(步骤 150)以清洗或者去除任何残留的氧化气体或者副产物。适合的载气或者清洗气体可以包括氦、氩、氮、氢气、氢氮混合气(forming gas)、氧气或者它们的组合。

[0026] 这里使用的“脉冲”是指一定量的特定化合物被间歇地或非连续地引入到反应区或者工艺腔室。每个脉冲所含的特定化合物的量可以根据脉冲持续的时间随时间而变化。根据一些参数如所用工艺腔室的容量、结合至工艺腔室的真空系统以及特定化合物的挥发性/反应性,每个脉冲的持续时间是可变的。这里所用的“半反应”是指其后跟有去除步骤的暴露步骤。该暴露步骤提供将反应物引入到工艺腔室并在该工艺腔室中的衬底上吸附反应物或者使反应物发生化学反应,例如该暴露步骤提供含有反应物的工艺气体脉冲。清洗步骤提供通过引入气体(如清洗气体或者载气)到腔室内来去除腔室内过量的反应物或者反应副产物、用真空系统抽真空,或它们的结合。

[0027] 参考步骤 160,在每个沉积循环(步骤 120 至步骤 150)之后,诸如铪氧化物的含铪材料层沉积在衬底上。通常,每个沉积循环形成厚度范围在约 $1\text{\AA}$ 到约 $10\text{\AA}$ 之间的沉积层。根据特定的器件要求,可能需要随后的沉积循环以沉积具有想要厚度的含铪材料。如此,可以重复沉积循环(步骤 120 至步骤 150)以沉积预定厚度的含铪材料。因此,工序 100 在步骤 170 结束。通过沉积工艺形成的铪氧化物材料具有经验化学式  $\text{HfO}_x$ 。铪氧化物可以具有分子化学式  $\text{HfO}_2$ ,但是通过改变工艺条件(如时序、温度或者前驱物),铪氧化物可以是被较低程度氧化的,如  $\text{HfO}_{1.8}$ 。优选地,通过此处的工艺沉积分子化学式为  $\text{HfO}_2$  或者氧:铪浓度比小于 2 的铪氧化物。

[0028] 如在步骤 115 所述,可将衬底暴露于预处理工艺或预浸工艺以用多种官能团封住衬底表面。如此所述,在开始沉积工艺之前有用的官能团包括羟基(OH);烷氧基(OR,其中  $R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$  或者  $\text{Bu}$ )、卤氧基(OX,其中  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  或者  $\text{I}$ )、卤化物( $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  或者  $\text{I}$ )、氧自由基;以及氨基( $\text{NR}$  或者  $\text{NR}_2$ ,其中  $R = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$  或者  $\text{Bu}$ )。预处理工艺可将衬底暴露于反应物,如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_6$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、原子 H、原子 N、原子 O、醇、胺、它们的衍生物或者它们的组合。该官能团可以为引入的化学前驱物提供基座来附着在衬底的表面。该预处理工艺可以将衬底表面暴露于反应物中约 1 秒至约 2 分钟的周期,优选约 5 秒至约 60 秒。

[0029] 在一个实施方式中,预浸工艺可以包括任选地将衬底暴露于含有水蒸气的氧化气体,所述含有水蒸气的氧化气体是由 WVG 系统产生的。该预浸工艺为衬底表面提供端羟基官能团,该官能团在随后的暴露中与含氨基型配位体的前驱物(如 TDEAH、TDMAH、TDMAS 或 Tris-DMAS)发生反应。在预浸工艺中,衬底表面可以暴露于含水蒸气的氧化气体中约 3 秒至约 90 秒的时间范围,优选约 5 秒至约 60 秒,更优选约 10 秒至 30 秒。在该预浸工艺之后,通常用载气或清洗气体清洗工艺腔室以去除该工艺腔室中的过量的氧化气体和任何挥发性副产物。在形成含铪材料的实施例,可将衬底表面暴露于由 WVG 系统产生的含水蒸气的氧化气体中约 9 秒。随后,清洗工艺腔室约 6 秒,并且通过提供含 TDEAH 或 TDMAH 的工艺气体脉冲来开始 ALD 工艺循环。在其他实施例中,例如为了形成含硅材料,可将衬底表面暴露于由 WVG 系统产生的含有水蒸气的氧化气体约 15 秒。随后,清洗工艺腔室约 10 秒,并且通过提供含 TDMAS 或 Tris-DMAS 的工艺气体脉冲来开始 ALD 工艺循环。

[0030] ALD 工艺通常在压力范围为约 1Torr 至约 100Torr 的工艺腔室中实施,优选的压力

范围为约 1Torr 至约 20Torr,更优选约 1Torr 至约 10Torr,衬底的温度通常维持在约 70°C 至约 1000°C,优选约 100°C 至约 650°C,更优选约 250°C 至约 500°C 的范围。

[0031] 在步骤 120 中,以约 5 标准立方厘米每分钟 (sccm) 至约 200sccm 的速度将铪前驱物引入工艺腔室中。铪前驱物通常与诸如氮气的载气一起以总流速为约 50sccm 至约 1000sccm 被引入。根据特定的工艺条件、铪前驱物或所沉积的含铪材料所要求的组成,可以以约 0.1 秒至约 10 秒的脉冲周期将铪前驱物脉冲到工艺腔室。在一个实施方式中,以约 1 秒至约 5 秒,如约 3 秒的脉冲周期将铪前驱物脉冲进入工艺腔室。在另一实施方式中,以约 0.1 秒至约 1 秒,如约 0.5 秒的脉冲周期将铪前驱物脉冲进入工艺腔室。在一个实施方式中,铪前驱物优选铪四氯化物 ( $\text{HfCl}_4$ )。在另一实施方式中,铪前驱物优选四(二烷基氨基)铪化合物,如四(二乙基氨基)铪 ( $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{Hf}$  或 TDEAH)。

[0032] 如图 2A 所示,铪前驱物通常通过将载气引入含有所述铪前驱物的安瓿 282 而分配到工艺腔室 280 内。安瓿 282 可以包括安瓿瓶、球状物、筒状物或者其他用于容纳或者分配化学前驱物的容器。适用的安瓿可由位于美国康涅狄格 Danbury 的 Advanced Technology Materials, Inc 提供,如 PROE-VAP™。安瓿 282 与工艺腔室 280 通过导管 283 流体连通,导管 283 可以是管子 (tube)、管路 (pipe)、管线 (line)、软管 (hose) 或者其他的本领域公知的管。同样,安瓿 282 与工艺腔室 280 分开距离 284,距离 284 通常小于约 2 米,优选小于约 1.25 米,更优选该距离 284 为 0.7 米或者更短。可以使距离 284 最小以维持均匀的铪前驱物流。同样,尽管导管 283 可以是直的或者具有弯曲部分,但导管 283 优选为直的或者具有尽可能少的弯曲部分。导管 283 可以缠绕有加热带以维持预定的温度。根据安瓿 282 中的铪前驱物而将安瓿 282 的温度维持在如约 20°C 至约 300°C 的范围内。在一实施方式中,含  $\text{HfCl}_4$  的安瓿 282 的温度在约 150°C 至约 200°C 之间。

[0033] 在一个实施方式中,安瓿 282 可以是包含喷射阀门系统 281 的流体输送系统的一部分,喷射阀门系统 281 通过管 283 与安瓿 282 和工艺腔室 280 相连接,载气源通常连接到喷射阀门系统 281 (未示出)。含液体前驱物 (如 TDEAH、TDMAH、TDMAS 或 Tris-DMAS) 的安瓿 282 可以被加压以将该液体前驱物输送到喷射阀门系统 281。通常,含液体前驱物的安瓿 282 可加压到约 138kPa (约 20psi) 至约 414kPa (约 60psi) 之间并可以加热到约 100°C 或更低的温度,优选约 20°C 至约 60°C 之间。喷射阀门系统 281 将液体前驱物与载气结合以形成前驱物蒸汽,该前驱物蒸汽被射入工艺腔室 280 中。载气可以包括氮、氩、氦、氢或它们的组合,并且载气可以预加热到约 85°C 至约 160°C 之间的温度,适用的喷射阀门可以获自位于日本京都的 Horiba-Stec。

[0034] 在步骤 140 中,将氧化气体以约 0.05sccm 至约 1000sccm 之间,优选约 0.5sccm 至约 100sccm 的流速引入到工艺腔室 280 中。所述氧化气体以约 0.05 秒至约 10 秒的脉冲周期被脉冲引入到工艺腔室 280 中,优选约 0.08 秒至约 3 秒,更优选约 0.1 秒至约 2 秒。在一个实施方式中,氧化气体以约 1 秒至约 5 秒如约 1.7 秒的脉冲周期被脉冲引入。在另一实施方式中,氧化气体以约 0.1 秒至约 3 秒如 0.5 秒的脉冲周期被脉冲引入。

[0035] 可以由与工艺腔室 280 通过导管 287 流体连通的水蒸气发生器 (WVG) 系统 286 产生氧化气体。配件 212 和 214 可以用于将导管 287 连接至 WVG 系统或者连接至工艺腔室 280。适用的配件包括由 Fujikin of America, Inc. 提供的 UPG 配件。通常,导管 287 通过 ALD 阀门组件与工艺腔室 280 流体连通。导管可以由金属 (如不锈钢或者铝)、橡胶或



塑料（如 PTFE）制成的管子、管路、管线或软管。在一个实施例中，将由不锈钢 316L 制成的导管用作导管 287。WVG 系统 286 通过氧源气体（如  $O_2$ ）和氢源气体（ $H_2$ ）在低温（如低于  $500^\circ C$ ）下的催化反应产生超高纯度的水蒸气。氢源气体和氧源气体各自以约 5sccm 至约 200sccm 的速度流入 WVG 系统 286，优选的流速为约 10sccm 至约 100sccm 之间。通常，可以单独调整氧源气体和氢源气体的流速以在流出的氧化气体中含有氧气或氧源气体，而不含有氢气或氢源气体。

[0036] 用于产生含水蒸气的氧化气体的氧源气体可以包括氧气 ( $O_2$ )、原子氧 (O)、臭氧 ( $O_3$ )、一氧化二氮 ( $N_2O$ )、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 ( $NO_2$ )、五氧化二氮 ( $N_2O_5$ )、过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 以及它们的衍生物或者它们的组合。用于产生含水蒸气的氧化气体的氢源气体可以包括氢气 ( $H_2$ )、原子氢 (H)、氢氮混合气 ( $N_2/H_2$ )、氨 ( $NH_3$ )、烃（如  $CH_4$ ）、醇（如  $CH_3OH$ ）以及它们的衍生物或者它们的组合。载气可以与氧源气体或者氢源气体并流，并且载气可以包括  $N_2$ 、He、Ar 或者它们的组合。优选地，氧源气体为氧气或者一氧化二氮，氢源气体为氢气或者氢氮混合气，如含 5vol% 氢的氮气。

[0037] 氢源气体和氧源气体可以用载气稀释，以在沉积工艺中对氧化气体中的水蒸气含量进行灵敏的控制。在一个实施方式中，需要较慢的水蒸气流速（约  $< 10sccm$  水蒸气）以在 ALD 工艺期间完成化学反应而形成含铪材料或其他介电材料。较慢的水蒸气流速会稀释氧化气体中水蒸气的浓度。稀释后的水蒸气的浓度为可以氧化衬底表面上吸附的前驱物。因此，较慢的水蒸气流速使水蒸气暴露后的清洗时间最小以提高制造产率。同样，该较慢的水蒸气流速通过避免不需要的共反应来减少颗粒污染物的形成。质量流控制器 (MFC) 可以用于控制氢源气体具有约 0.5sccm 的流速同时产生流速约为 0.5sccm 的水蒸气流。然而，绝大部分 MFC 系统在这样慢的流速下无法提供均匀的流速。所以，稀释后的氢源气体（如氢氮混合气）可以用于 WVG 系统，以实现较慢的水蒸气流速。在一个实施例中，流速为约 10sccm 并且含 5% 氢的氢氮混合气的氢源气体输送流速为约 0.5sccm 的来自 WVG 系统的水蒸气。在替代的实施方式中，需要较快的水蒸气流速（约  $> 10sccm$  的水蒸气）以在 ALD 工艺期间完成化学反应同时形成含铪材料或者其他介电材料。例如，约 100sccm 的氢气输送约 100sccm 的水蒸气。

[0038] 氢氮混合气可以选择为在诸如氩或氮的载气中具有氢浓度为按体积计约 1% 至约 95% 的范围。在一个方面，载气中氢氮混合气的氢浓度为按体积计约 1% 至约 30% 的范围，优选约 2% 至约 20%，更优选约 3% 至约 10%，例如，氢氮混合气可以含约 5% 的氢和约 95% 的氮。另一方面，氢氮混合气的氢浓度占载气体积的约 30% 至约 95%，优选地为约 40% 至约 90%，更优选地为约 50% 至约 85%，例如，氢氮混合气可以含有约 80% 的氢和约 20% 的氮。

[0039] 在一个实施例中，WVG 系统接受一流速为约 10sccm 的含有 5% 氢 (95% 氮) 的氢源气体和一流速为约 10sccm 的氧源气体（例如  $O_2$ ）以形成含有流速为约 0.5sccm 水蒸气和流速为约 9.8sccm 的氧的氧化气体。在另一实施例中，WVG 系统接受流速为约 20sccm 的含 5% 氢的氢氮混合气的氢源气体和流速为约 10sccm 的氧源气体以形成含有流速为约 1sccm 的水蒸气和流速为约 9sccm 的氧的氧化气体。在另一实施例中，WVG 系统接受流速为约 20sccm 的含氢气的氢源气体和流速为约 10sccm 的氧源气体以形成含有流速为约 10sccm 的水蒸气和流速为约 9.8sccm 的氧的氧化气体。在其他实施例中，在 ALD 工艺中使用一氧化

二氮作为氧源气体和氢源气体一起形成水蒸气。通常,2 摩尔当量的一氧化二氮可以代替 1 摩尔当量的氧气。

[0040] WVG 系统含催化剂,如衬有催化剂的反应器或者催化剂筒,在该 WVG 系统中,通过氢源气体和氧源气体之间的催化化学反应产生含水蒸气的氧化气体。WVG 系统不同于通过燃烧反应(通常温度高于 1000℃)来产生水蒸气的高温发生器。含有催化剂的 WVG 系统通常在范围约 100℃至约 500℃的低温下产生水蒸气,优选在约 350℃或更低。催化反应器内所含的催化剂可以包括金属或者合金,如钯、铂、镍、铁、铬、钨、铑,它们的合金或它们的组合。在本发明的 ALD 工艺中,超高纯度的水是理想的。在一个实施方式中,为了避免未反应的氢向下游流动,允许氧源气体流过 WVG 系统约 5 秒。下一步,允许氢源气体进入反应器内 5 秒左右。氧源气体和氢源气体(如 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>)的催化反应产生水蒸气。通过调节氧源气体和氢源气体的流速可以精确地控制所形成的含水蒸气的氧化气体中氧和氢的浓度。水蒸气可以包含残余的氧源气体、氢源气体或者它们的组合。适当的 WVG 系统可以是获自位于加利福尼亚 Santa Clara 的 Fujikin of America, Inc. 的水蒸气发生器(WVG)系统,也可以是获自位于加利福尼亚 Menlo Park 的 Ultra Clean Technology 公司的催化剂流发生系统(CSGS)。

[0041] 图 2B 示出了 WVG 系统 286 的一种结构。氢源 262、氧源 264 和载气源 266 通过管系统 261 连接到 WVG 系统 286。管系统 261 包含管和阀门,管和阀门允许来自氢源 262、氧源 264 和 / 或载气源 266 的气体单独地通过进气口 267 和气体过滤器 268 与催化剂反应器 270 流体连通。水蒸气在催化剂反应器 270 中形成并从催化剂反应器 270 中发出。同样,管系统 261 包含管和阀门,管和阀门允许来自氢源 262 和氧源 264 的气体从接合处 271 分别绕过催化剂反应器 270。所以另外的氢源气体和 / 或氧源气体可以绕过催化剂反应器 270 并与水蒸气结合以形成富含氧或氢的氧化气体。气体传感器 272 和气体过滤器 274 在催化剂反应器 270 下游连接到管系统 261。气体传感器 272 可以用于测定氧化气体的组成,包括氧气的浓度、氢气的浓度以及水的浓度。氧化气体可以在退出 WVG 系统 286 之前流过气体过滤器 274。

[0042] 在步骤 130 和步骤 150,以约 2s1m(标准升每分钟)至约 22s1m 的流速,优选约 10s1m 的流速引入清洗气体(优选氩或氮)脉冲。每个工艺循环(步骤 120 至步骤 150)持续约 0.01 秒至约 20 秒的时间范围。在一个实施例中,该工艺循环持续约 10 秒。在另一实施例中,该工艺循环持续约 2 秒。持续约 10 秒的较长工艺步骤可以沉积出优异的含铪薄膜,但是产率降低。通过实验可以获得工艺循环的特定清洗气体流速和持续时间。在一个实施例中,在相同持续时间的情况下,为了维持相似的产率,直径 300mm 的晶片需要的流速是直径 200mm 晶片的约两倍。

[0043] 在一个实施方式中,将氢气用作载气、清洗气体和 / 或反应物气体以降低沉积材料中的卤素污染。包含卤素原子的前驱物(如 HfCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub> 和 Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)易于污染沉积的介电材料。氢是还原剂并会产生挥发的并可去除的副产物氯化氢(如 HCl)。所以,当氢与前驱化合物(如铪前驱物、硅前驱物、氧前驱物)结合后,氢可以用作载气或者反应物气体,并可以包含另外的载气(如 Ar 或者 N<sub>2</sub>)。在一个实施例中,使用温度在约 100℃至约 500℃的水 / 氢混合物来降低卤素浓度并增加沉积材料的氧浓度。在一个实施例中,水 / 氢混合物可以通过将过量的氢源气体送料到 WVG 系统中以形成富含氢的水蒸气来产生。

[0044] 在另一实施方式中,图 3 示出了一用于形成含铪材料(如硅酸铪)的示例性工序 200。将衬底装载到能够进行循环沉积的工艺腔室中并且调整工艺条件(步骤 205)。可将衬底在开始 ALD 循环前暴露于任选的预浸工艺并进行清洗(步骤 207)。将衬底暴露于被引入工艺腔室中的铪前驱物脉冲约 0.1 秒至约 5 秒的时间范围(步骤 210)。将清洗气体脉冲引入工艺腔室(步骤 215)以清除或者去除任何残留的铪前驱物或副产物。下一步,将氧化气体脉冲引入到工艺腔室约 0.1 秒至约 10 秒的时间范围(步骤 220)。氧化气体可以包括几种氧化剂,如来自 WVG 系统的水蒸气和氧。再次将清洗气体脉冲引入到工艺腔室(步骤 225),以清洗或去除任何残余的氧化化合物或副产物。随后,将衬底暴露于被引入工艺腔室的硅前驱物脉冲中约 0.1 秒至约 10 秒的时间范围(步骤 230)。将清洗气体脉冲再次脉冲进入到工艺腔室(步骤 235)以清洗或去除任何残留的硅前驱物或副产物。下一步,将另一氧化气体脉冲引入工艺腔室持续约 0.1 秒至约 10 秒的时间(步骤 240)。再次将清洗气体脉冲引入到工艺腔室(步骤 245)以清洗或者去除任何残留的氧化化合物或者副产物。适当的载气或者清洗气体可以包括氦、氩、氮、氢、氢氮混合气、氧气或者它们的组合。

[0045] 参考步骤 250,在各沉积循环(步骤 210 至步骤 245)后,具有第一厚度的含铪材料如硅酸铪沉积到衬底表面。通常,各沉积循环形成厚度约  $0.5\text{\AA}$  至约  $10\text{\AA}$  的沉积层。根据特定的器件要求,可能需要后续的沉积循环以沉积预定厚度的含铪材料。可以重复沉积循环(步骤 210 至步骤 245)直到在步骤 250 实现需要的或者预定的厚度,随后,在步骤 260 结束工序 200。

[0046] 通过此处所述的沉积工艺形成的硅酸铪材料具有经验化学式  $\text{HfSi}_y\text{O}_x$ ,硅酸铪可以是铪氧化物( $\text{HfO}_x$  或  $\text{HfO}_2$ )和硅氧化物( $\text{SiO}_x$  或  $\text{SiO}_2$ )的同源混合物或单相  $\text{HfSiO}_4$  材料。硅酸铪可以具有分子化学式  $\text{HfSiO}_4$ ,但是通过改变工艺条件(如时序、温度、前驱物),硅酸铪的元素浓度可能不同,如  $\text{HfSiO}_{3.8}$  或  $\text{HfSi}_{0.8}\text{O}_{3.8}$ 。

[0047] 图 3 所示的 ALD 工艺通常发生在压力为约 1Torr 至约 100Torr 的工艺腔室中,优选的压力为约 1Torr 至约 20Torr,并且更优选 1Torr 至约 10Torr。衬底的温度通常介于约  $70^\circ\text{C}$  至约  $1000^\circ\text{C}$ ,优选约  $100^\circ\text{C}$  至约  $650^\circ\text{C}$ ,更优选约  $250^\circ\text{C}$  至约  $500^\circ\text{C}$ 。任选步骤 207 中的预浸工艺后开始 ALD 循环,预浸工艺可以包括将衬底暴露于 WVG 系统产生的含有水蒸气的氧化气体,如步骤 115 所述。

[0048] 在步骤 210 中,以约 5sccm 至约 200sccm 的流速将铪前驱物引入到工艺腔室中。铪前驱物通常与诸如氮气的载气一起以总流速从约 50sccm 至约 1000sccm 被引入。将铪前驱物脉冲以约 0.1 秒至约 10 秒的脉冲周期脉冲到工艺腔室。在一实施方式中,以约 1 秒至约 5 秒,例如,约 3 秒的脉冲周期脉冲铪前驱物。在另一实施方式中,以约 0.1 秒至约 1 秒如 0.5 秒的脉冲周期脉冲铪前驱物。在一些实施例中,铪前驱物优选铪四氯化物,但是其他的实施例中,铪前驱物优选 TDEAH 或者其他的四(二烷基氨基)铪化合物。

[0049] 在一实施方式中,铪前驱物通常通过将载气引入由含铪前驱物的安瓿 282 引入而被分配到工艺腔室 280 中,如图 2A 所示。安瓿 282 根据内部的铪前驱物而维持一定的温度,如约  $20^\circ\text{C}$  至约  $300^\circ\text{C}$ 。在一个实施例中,含  $\text{HfCl}_4$  的安瓿 282 的温度为约  $150^\circ\text{C}$  至约  $200^\circ\text{C}$ ;在另一实施例中,含液体前驱物(如 TDEAH、TDMAH、TDMAS 或 Tris-DMAS)的安瓿 282 可以被加压以将液体前驱物输送到喷射阀系统 281。通常,含液体前驱物的安瓿 282 加压到约 138kPa(约 20psi)至约 414kPa(约 60psi)的压力并可以加热到  $100^\circ\text{C}$  或者更低,优选约

20°C 至约 60°C。喷射阀系统 281 将液体前驱物与载气组合以形成被引入工艺腔室 280 中的前驱物蒸气。载气可以包括氮、氩、氦、氢或者它们的组合,载气可以预热到从约 85°C 至约 150°C 的温度。

[0050] 在步骤 220 和步骤 240 中,将含水蒸气的氧化气体以约 20sccm 至约 1000sccm,优选约 50sccm 至约 200sccm 的速度引入到工艺腔室 280 中。根据特定的工艺条件和沉积的含铪材料的组成要求,以约 0.1 秒至约 10 秒的脉冲周期将氧化气体脉冲进入到工艺腔室 280 内。在一实施方式中,氧化气体的脉冲周期为约 1 秒至约 3 秒,如约 1.7 秒。在另一实施方式中,氧化气体的脉冲周期为约 0.1 秒至约 1 秒,如约 0.5 秒。

[0051] 氧化气体可以由 WVG 系统 286 产生,该 WVG 系统通过导管 287 与工艺腔室 280 流体连通。氢源气体 ( $H_2$ ) 和氧源气体 ( $O_2$ ) 各以约 20sccm 至约 300sccm 的速度独立流入 WVG 系统 286。通常,氧源气体的流速高于氢源气体的流速。在一实施例中,氢源气体的流速约为 100sccm,而氧源气体的流速约为 120sccm 从而使水蒸气富含氧气。

[0052] 在另一 WVG 系统的实施方式中,氢气的流速高于氧气的流速,如,氢源气体的流速约为 250sccm,氧源气体的流速约为 100sccm。所以,从 WVG 系统中流出的水蒸气富含氢。例如,当氢源气体的流速为约 250sccm 而氧源气体的流速为约 100sccm 时,流出的氧化气体含部分流速为约 100sccm 的水蒸气和流速为约 50sccm 的氢气。富含氢的水蒸气具有几个重要的功能。首先,水蒸气中过量的氢增加了某些污染物如卤素的清除率。在含  $HfCl_4$  或其他卤化前驱物的沉积工艺中,过量的氢与氯反应形成氯化氢,该氯化氢是易于通过清洗步骤被去除的挥发产物。其次,水蒸气中过量的氢防止某些金属栅层氧化。在 MIM 电容器或器件中,一层叠式结构可以含有夹在两金属层如铝或钨之间的介电层,当形成如硅酸盐化合物的介电层时,过量的氢可以还原金属层而水蒸气氧化介电层。

[0053] 在步骤 230 中,以约 5sccm 至约 200sccm 或者约 1mg/min 至约 50mg/min 的流速将硅前驱物引入到工艺腔室,优选的流速为约 5mg/min 至约 25mg/min。硅前驱物通常与诸如氮气的载气以约 50sccm 至约 1000sccm 的总流速一起被引入。根据特定的工艺和所需的硅浓度,以约 0.1 秒至约 10 秒范围的脉冲周期将硅前驱物脉冲进入工艺腔室。在一实施方式中,以约 1 秒至约 5 秒,如约 3 秒的脉冲周期脉冲硅前驱物。在另一实施方式中,以约 0.1 秒至约 1 秒,如约 0.5 秒的脉冲周期脉冲硅前驱物。在一些实施方式中,优选的硅前驱物为三(二甲基氨基)硅烷 ( $(Me_2N)_3SiH$  或 Tris-DMAS)、四(二甲基氨基)硅烷 ( $(Me_2N)_4SiH$  或 TDMAS) 或者其他二烷基氨基硅烷,而在其他的例子中,硅前驱物优选硅烷 ( $SiH_4$ )。

[0054] 在步骤 215、225、235 和 245 中,通常以约 2s1m 至约 22s1m 的流速引入清洗气体(如氩或氮)的脉冲,优选的流速为约 10s1m。每个工艺循环(步骤 210 至步骤 245)发生的时间为约 2 秒至约 40 秒。在一个实施例中,工艺循环的持续时间约为 20 秒,而在另一实施例中,工艺循环的持续时间约为 4 秒。持续约 20 秒的更长工艺步骤会沉积极好的含铪薄膜,但是产率降低。

[0055] 在另一实施方式中,可以通过省略任一引入氧化气体的步骤以及随后的清洗步骤来形成含铪材料,如硅酸铪。在一实施例中,省略步骤 220 和 225,从而可以通过顺序地脉冲铪前驱物、清洗气体、硅前驱物、清洗气体、氧化气体和清洗气体来形成硅酸铪材料。在另一实施例中,省略步骤 240 和 245,从而可以通过顺序地脉冲铪前驱物、清洗气体、氧化气体、清洗气体、硅前驱物和清洗气体来形成硅酸铪材料。

[0056] 图 4 示出根据本发明的另一实施方式用于形成含铅材料,如硅酸铅的示例性工序 300。将衬底装载到能够形成循环沉积的工艺腔室中并且调整工艺条件(步骤 310)。在开始 ALD 周期以前将衬底暴露于预浸工艺中并进行清洗(步骤 315)。将该衬底暴露于在时间上完全或者至少部分重叠的铅前驱物脉冲和硅前驱物脉冲中,所述两脉冲被引入工艺腔室约 0.1 秒到约 5 秒的时间范围(步骤 320)。将清洗气体脉冲输送到工艺腔室中以清洗或者去除残留的铅前驱物、硅前驱物或者副产物。接下来,将氧化气体脉冲引入工艺腔室中(步骤 340)。该氧化气体可以包括几种氧化剂,如来自 WVG 系统的水蒸气和氧。再次将清洗气体脉冲引入至该处理腔室中(步骤 350)以清洗或者以其他方式去除所任何残留的还原化合物。适用的载气或者清洗气体包括氦、氩、氮、氢、氢氮混合气、氧或它们的组合。

[0057] 参照步骤 360,在各沉积循环(步骤 320 到 350)以后,具有第一厚度的含铅材料(如硅酸铅)将沉积在该衬底表面。在该 ALD 工艺中,每个循环均形成厚度范围为约  $0.5\text{\AA}$  到约  $10\text{\AA}$  的层。根据具体的器件需求,可能需要后续沉积循环来沉积具有预定厚度的含铅材料。可以重复沉积循环(步骤 320 到 350)直到在步骤 360 达到含铅材料的所需或者预定厚度,并在步骤 370 停止工序 300。

[0058] 图 4 所示的 ALD 工艺的工艺腔室的压力范围为约 1Torr 到约 100Torr,优选约 1Torr 到约 20Torr,并更优选约 1Torr 到约 10Torr。通常该衬底温度范围为约  $70^{\circ}\text{C}$  到约  $1,000^{\circ}\text{C}$ ,优选为约  $100^{\circ}\text{C}$  到约  $650^{\circ}\text{C}$ ,并且更优选为约  $250^{\circ}\text{C}$  到约  $500^{\circ}\text{C}$ 。在步骤 315 中的任意的预浸工艺后启动 ALD 循环并且该预浸工艺可以包括将该衬底暴露于 WVG 系统产生的含有水蒸气的氧化气体中,如步骤 115 所述。

[0059] 在步骤 320 中,通过使铅前驱物和硅前驱物流入工艺腔室而引入这两种前驱物作为前驱物脉冲,即,脉冲的前驱物为向工艺腔室中引入所述前驱物。在图 5A-5E 中,  $t_1$  对应于在步骤 320 期间脉冲引入的铅前驱物和硅前驱物的时间周期,而  $t_2$  对应于步骤 330、340 和 350 期间的时间周期。这里没有按比例绘制时间周期  $t_1$  和  $t_2$ 。在图 5A 所示的实施方式中,在同一时间周期独立地脉冲引入铅前驱物和硅前驱物,使得两种前驱物均在整个  $t_1$  流入。例如,同时脉冲引入铅前驱物和硅前驱物约 2 秒钟。

[0060] 在图 5B-5C 所示的另一实施方式中,独立脉冲引入铅前驱物和硅前驱物,使得在整个  $t_1$  流入第一前驱物,而在  $t_1$  的中间阶段流入第二前驱物。例如,在图 5B 中  $t_1$  的持续时间约为 2 秒,脉冲引入铅前驱物约 2 秒并在脉冲引入铅前驱物的中间阶段脉冲引入硅前驱物持续约 1.5 秒。或者,在图 5C 中  $t_1$  的持续时间约为 2 秒,并在脉冲引入铅前驱物的中间阶段脉冲引入硅前驱物持续约 1.5 秒。

[0061] 在图 5D-5E 所示的另一实施方式中,以部分重叠的方式独立脉冲引入铅前驱物和硅前驱物,使得第一前驱物在  $t_1$  开始时流入而未到达  $t_1$  末端就结束,第二前驱物在  $t_1$  开始时不流入但是却到  $t_1$  末端才结束。例如,在图 5D 中  $t_1$  的持续时间约为 2 秒,在  $t_1$  开始时脉冲引入铅前驱物持续约 1.5 秒,而从开始脉冲引入硅前驱物到  $t_1$  末端的时间约为 1.5 秒。在另一实施方式中,在图 5E 中  $t_1$  的持续时间约为 2 秒,在  $t_1$  开始时脉冲引入硅前驱物持续约 1.75 秒,而从开始脉冲引入铅前驱物到  $t_1$  末端的时间约为 1.5 秒。

[0062] 可选地,在时间周期  $t_1$  的任意部分期间均可以脉冲引入第一前驱物(例如,铅前驱物),同时在时间周期  $t_1$  的任意部分期间也可以脉冲引入重叠或者不重叠的第二前驱物(例如,硅前驱物)。因此,铅前驱物、硅前驱物或者其他前驱物可以以时间部分重叠或者无

时间重叠的方式独立地脉冲引入该工艺腔室。在一个实施例中,  $t_1$  的持续时间约为 2 秒, 脉冲引入铪前驱物约 2 秒并在脉冲引入铪前驱物期间脉冲引入硅前驱物约 0.5 秒。在另一实施例中,  $t_1$  的持续时间约为 2 秒, 脉冲引入铪前驱物约 0.5 秒并在无重叠或者不在铪前驱物脉冲期间脉冲引入硅前驱物约 0.5 秒。在另一实施例中,  $t_1$  的持续时间约为 2 秒, 脉冲引入铪前驱物约 0.5 秒并在重叠或者在铪前驱物脉冲期间脉冲引入硅前驱物约 0.5 秒。此外, 在时间周期  $t_1$  还可以脉冲引入多脉冲第一前驱物和第二前驱物。

[0063] 在步骤 320 期间, 以约 5sccm 到 200sccm 的流速将铪前驱物引入到工艺腔室中。该铪前驱物通常和诸如氮气的载气一起流入, 它们的总体流速范围为约 50sccm 到约 1000sccm。将铪前驱物以约 0.1 秒到约 10 秒的脉冲周期脉冲到工艺腔室中。在一个实施方式中, 以约 1 秒到约 5 秒, 例如约 3 秒的脉冲周期脉冲引入铪前驱物。在另一实施方式中, 以约 0.1 秒到约 1 秒, 例如约 0.5 秒的脉冲周期脉冲引入铪前驱物。在某些实施例中, 该铪前驱物优选为四氯化铪, 而在其他实施例中, 铪前驱物优选为 TDEAH。

[0064] 通常通过将载气引入含有铪前驱物的安瓿 282 而将铪前驱物分配到工艺腔室 280 中, 如图 2A 所示。该载气和铪前驱物形成经过管 283 进入工艺腔室 280 的前驱物蒸汽。根据铪前驱物, 该安瓿 282 的温度保持在约 20°C 到约 300°C。在一个实施例中, 含有  $\text{HfCl}_4$  的安瓿 282 温度范围为约 150°C 到约 200°C。在另一实施例中, 可以对含有液体前驱物 (例如, TDEAH、TDMAH、TDMAS 或者 Tris-DMAS) 的安瓿 282 施加压力以将该液体前驱物输送到喷射阀系统 281 中。通常, 对于含有液体前驱物的安瓿 282 施加约 138kPa (约 20psi) 到约 414kPa (60psi) 范围的压力并且可以加热到约 100°C 或更低的温度, 优选范围为约 20°C 到约 60°C。该喷射阀系统 281 将液体前驱物与载气结合以形成注入到工艺腔室 280 中的前驱物蒸汽。载气可以包括氮气、氩气、氦气、氢气或者它们的组合并且可以将该载气预热到约 85°C 到约 150°C 的温度范围。

[0065] 在步骤 320 期间, 以约 5sccm 到约 200sccm 或者约 1mg/min 到约 50mg/min 的流速范围将硅前驱物引入到工艺腔室中, 优选为约 5mg/min 到约 25mg/min。通常采用诸如氮气的载气以约 50sccm 到约 1,000sccm 的总流速引入该硅前驱物。以约 0.1 秒到约 10 秒的脉冲周期将该硅前驱物脉冲引入到工艺腔室中。在一实施方式中, 以约 1 秒到约 5 秒, 例如约 3 秒的脉冲周期脉冲引入该硅前驱物。在另一实施方式中, 以约 0.1 秒到约 1 秒, 例如约 0.5 秒的脉冲周期脉冲引入该硅前驱物。在某些实施例中, 硅前驱物优选为 Tris-DMAS 或者 TDMAS, 而在其他实施例中, 该硅前驱物优选为硅烷。

[0066] 在步骤 320 期间的替代的实施方式中, 可在将前驱物脉冲引入工艺腔室以前结合铪前驱物和硅前驱物。通过按比例结合铪前驱物和硅前驱物形成铪 / 硅前驱物混合物以在沉积的含铪材料中达到所需的 Hf : Si 比。通过使载气流过安瓿中的前驱物混合物形成含有铪 / 硅前驱物混合物的工艺气体。通过 ALD 工艺顺序地脉冲引入铪 / 硅前驱物混合物以及氧化气体以形成含铪材料, 如硅酸铪材料。通过这里所述的工艺沉积的硅酸铪具有经验化学分子式  $\text{HfSi}_y\text{O}_x$ , 通过改变铪 / 硅前驱物混合物中铪前驱物和硅前驱物的摩尔比可以调整  $y$ 。例如, 如果铪前驱物和硅前驱物的比例大于 1, 则  $y$  可能小于 1。但是, 如果铪前驱物和硅前驱物的比例小于 1, 则  $y$  可能大于 1。

[0067] 在步骤 340 中, 以约 20sccm 到约 1,000sccm 的流速范围将氧化气体引入到工艺腔室 280 中, 优选范围为约 50sccm 到约 200sccm。以约 0.1 秒到约 10 秒的脉冲周期将该氧化

气体脉冲引入到工艺腔室 280 中。在一实施方式中,以约 1 秒到约 3 秒,例如约 1.7 秒的脉冲周期脉冲引入该氧化气体。在另一实施方式中,以约 0.1 秒到约 1 秒,例如约 0.5 秒的脉冲周期脉冲引入该硅前驱物。

[0068] 在工序 300 的一个实施方式中,从 WVG 系统 286 产生氧化气体,该 WVG 系统 286 通过导管 287 与工艺腔室 280 流体连通。氢源气体和氧源气体各以约 20sccm 到约 200sccm 的流速范围流入 WVG 系统 286 中。通常,氧源气体的流速大于氢源气体的流速,例如,该氢源气体流速为约 100sccm 而所述氧源气体流速为约 120sccm。因此,从 WVG 系统 286 中流出的水蒸气中富含氧。例如,当该氢源气体流速为约 100sccm 而所述氧源气体流速为约 120sccm 时,氧化气体的流出物包括部分流速为约 100sccm 的水蒸气和流速为约 70sccm 的氧。在另一实施例中,该氢源气体流速为约 250sccm 而所述氧源气体流速为约 100sccm。因此,从 WVG 系统 286 流出的水蒸气中富含氢。

[0069] 在步骤 330 和 350 期间,通常以约 2s1m 到约 22s1m 的流速范围,优选为约 10s1m 引入诸如氩气或者氮气的清洗气体脉冲。每个工艺循环(步骤 320 到 350)发生的时间范围为约 0.5 秒到约 20 秒。在一个实施例中,该工艺循环持续 10 秒。在另一实施例中,该工艺循环约持续 2 秒。

[0070] 在含有工序 100、200 和 300 的某些实施方式中,可以采用诸如传统氧化剂的替代氧化气体来代替在 WVG 系统中形成的含有水蒸气的氧化气体。将来自并非源自 WVG 系统的含水的氧源的替代氧化气体引入到工艺腔室中,该替代气体例如氧气(O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)、氧原子(O)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、一氧化二氮(N<sub>2</sub>O)、一氧化氮(NO)、五氧化二氮(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)、它们的衍生物或者它们的组合。尽管本发明的实施方式提供了受益于从 WVG 系统形成的含有水蒸气的氧化气体的工艺,但是在这里所述沉积工艺期间形成含铪材料或者其他介电材料时,其他实施方式也可以提供采用替代的氧化气体或者传统氧化剂的工艺。

[0071] 多种前驱物落入在此所述的用于沉积介电材料的本发明实施方式的范围。一个重要的前驱物特性为具有良好的蒸汽压。前驱物在环境温度和压力下可以为气体、液体或者固体。但是,在 ALD 腔室内使用蒸发的前驱物。有机金属化合物含有至少一金属原子和至少一含有机物的官能团,如酰胺基、烷基、烷氧基、烷氨基或者苯胺。前驱物可以包括有机金属化合物、无机化合物或者卤化物。

[0072] 示例性铪前驱物包括含有配位体的铪化合物,该配位体例如卤化物、烷基氨基、环戊二烯基、烷基、醇盐、它们的衍生物或者它们的组合。用作铪前驱物的铪卤化物可以包括 HfCl<sub>4</sub>、HfI<sub>4</sub> 和 HfBr<sub>4</sub>。用作铪前驱物的烷基氨基铪化合物包括 (RR' N)<sub>4</sub>Hf, 其中 R 或者 R' 独立地为氢、甲基、乙基、丙基或者丁基。用于沉积含铪材料的铪前驱物包括 (Et<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Hf、(Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Hf、(MeEtN)<sub>4</sub>Hf、(tBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>、(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>、(EtC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>、(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>、(Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)HfCl<sub>3</sub>、(<sup>i</sup>PrC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>、(<sup>i</sup>PrC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)HfCl<sub>3</sub>、(tBuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>、(acac)<sub>4</sub>Hf、(hfac)<sub>4</sub>Hf、(tfac)<sub>4</sub>Hf、(thd)<sub>4</sub>Hf、(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Hf、(tBuO)<sub>4</sub>Hf、(<sup>i</sup>PrO)<sub>4</sub>Hf、(EtO)<sub>4</sub>Hf、(MeO)<sub>4</sub>Hf 或者它们的衍生物。优选地,在沉积工艺期间所采用的铪前驱物包括 HfCl<sub>4</sub>、(Et<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Hf 或 (Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Hf。

[0073] 用于沉积含硅材料的典型硅前驱物包括硅烷、烷基氨基硅烷、硅烷醇或者烷氧基硅烷,例如硅前驱物可以包括 (Me<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Si、(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>SiH、(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、(Me<sub>2</sub>N)SiH<sub>3</sub>、(Et<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>Si、(Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>SiH、(MeEtN)<sub>4</sub>Si、(MeEtN)<sub>3</sub>SiH、Si(NCO)<sub>4</sub>、MeSi(NCO)<sub>3</sub>、SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiCl<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>、MeSiCl<sub>3</sub>、HSiCl<sub>3</sub>、Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>、MeSi(OH)<sub>3</sub>、Me<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>、(MeO)<sub>4</sub>Si、(EtO)<sub>4</sub>Si 或者它们的

衍生物。其他用作硅前驱物的烷基氨基硅烷化合物包括  $(RR'N)_{4-n}SiH_n$ , 其中 R 或者 R' 独立地为氢、甲基、乙基、丙基或者丁基并且  $n = 0 \sim 3$ 。其他烷氧基硅烷可以通过通用化学分子式  $(RO)_{4-n}SiL_n$  表示, 其中 R = 甲基、乙基、丙基或者丁基而 L = H、OH、F、Cl、Br 或者 I 及它们的混合物。此外, 在本发明的某些实施方式中使用高级硅烷作为硅前驱物。在 2003 年 10 月 17 日提交的共同转让的美国专利申请 No. 10/688, 797 中公开了高级硅烷, 该申请名称为“Silicon-containing Layer Deposition with Silicon Compounds”, 其公开号为 US20040224089, 在此为了描述硅前驱物将该申请全部内容引入本文。优选地, 在这里的沉积工艺中所采用的硅前驱物包括  $(Me_2N)_3SiH$ 、 $(Et_2N)_3SiH$ 、 $(Me_2N)_4Si$ 、 $(Et_2N)_4Si$  或者  $SiH_4$ 。

[0074] 在一些实施方式中, 在这里所述的工艺期间, 可以将氮添加到含铅材料和其他沉积的介电材料中。在一个实施例中, 可以对铅的氧化物材料进行氮化以形成铅的氮氧化物材料, 以及可以对硅酸铅材料进行氮化以形成铅硅氮氧化物材料。在一个实施例中, 硅酸铅膜为沉积的富硅物质并且在衬底 / 介电界面附近包含很少的氮或者不包含氮。随着薄膜厚度增加, 为了增加介电常数, 向薄膜中引入更多的铅。还可以向成批薄膜中添加氮以减小掺杂剂穿过薄膜进行的扩散。或者, 为了提供稳定的覆盖层可以在薄膜顶部附近添加氮。

[0075] 通过氮轰击 (例如通过氮等离子体), 在含氮环境中退火衬底, 和 / 或在 ALD 周期中将氮前驱物包括到附加半反应中, 也可以将氮添加到含铅材料和其他介电材料中。氮等离子体工艺可以包括在半反应后、在完成 ALD 周期时和 / 或完成含铅材料沉积时将衬底暴露在氮等离子体工艺中。例如, 将氧化铅薄膜暴露在氮化远程等离子体中以形成铅氮氧化物或者将硅酸铅薄膜暴露在该等离子体中以形成铅硅氮氧化物薄膜。

[0076] 在另一实施方式中, 在诸如  $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $N_2H_4$ 、NO、 $N_2O$ , 氮原子或者它们的组合的含氮环境中使沉积在衬底上的含铅材料退火。将衬底加热到约  $800^\circ C$  到  $1, 100^\circ C$  的温度范围持续约 15 秒到约 10 分钟。例如, 在填充有  $NH_3$  的腔室中, 于  $900^\circ C$  对含有硅酸铅薄膜的衬底加热退火 1 分钟以形成铅硅氮氧化物薄膜。

[0077] 在另一实施方式中, 在 ALD 工艺期间可以通过设置包含铅前驱物半反应、硅前驱物半反应、氮前驱物半反应和至少一氧化气体半反应的周期形成铅硅氮氧化物材料。在周期中氮前驱物半反应可以以相对于铅、硅和氧前驱物半反应的任意比例添加到 ALD 工艺中。在一实施例中, 大约铅、硅和氧前驱物半反应的每两个 ALD 周期添加一次所述氮前驱物半反应。而且, 为了控制在薄膜深度内结合的氮的比例可以改变周期比。在一实施方式中, ALD 工艺可以形成铅硅氮氧化物分级薄膜, 该薄膜顶部附近的氮浓度高于薄膜底部。通常, 含有较高氮浓度的薄膜顶部约为该薄膜的 20% 或更少, 优选为薄膜的 10% 或更少, 并且更优选为 5% 或更少。如果省略硅前驱物半反应, 则可以通过相似的 ALD 周期生长铅氮氧化物薄膜。优选地, 该氧化气体含有由 WVG 系统形成的水蒸气。

[0078] 典型的氮前驱物可以包括:  $NH_3$ 、 $N_2$ 、肼 (例如,  $N_2H_4$  或者  $MeN_2H_3$ )、胺 (例如  $Me_3N$ 、 $Me_2NH$  或者  $MeNH_2$ )、苯胺 (例如  $C_6H_5NH_2$ )、有机叠氮化物 (例如,  $MeN_3$  或者  $Me_3SiN_3$ )、无机叠氮化物 (例如  $NaN_3$  或者  $Cp_2CoN_3$ )、氮自由基化合物 (例如,  $N_3$ 、 $N_2$ 、N、NH 或者  $NH_2$ )、它们的衍生物或者它们的组合。可以通过加热、热线或者等离子体产生氮自由基化合物。

[0079] 在替代的实施方式中, 通过与产生于 WVG 系统的含有水蒸气的氧化气体一起顺序脉冲引入金属前驱物可以形成各种金属氧化物和金属硅酸盐。通过用其他金属前驱物替代铅和 / 或硅前驱物可以改变如上所公开的 ALD 工艺 (例如工序 100、200 和 300) 以形成其他



介电材料,如铝酸钪、硅酸钪、锆的氧化物、硅酸锆、铝酸锆、钽的氧化物、硅酸钽、钛的氧化物、硅酸钛、硅氧化物、铝的氧化物、硅酸铝、镧的氧化物、硅酸镧、铝酸镧、它们的氮化物、它们的衍生物或者它们的组合。在一实施方式中,可以同时执行两个或者多个 ALD 工艺以在一层顶部沉积另一层。例如,组合工艺包含形成第一介电材料的第一 ALD 工艺和形成第二介电材料的第二 ALD 工艺。该组合工艺可以用于制造多种含钪材料,例如硅酸铝钪或者钪铝硅氮氧化物。在一个实施例中,通过在衬底上沉积第一含钪材料并随后在衬底上沉积第二含钪材料来形成介电层叠材料。所述第一和第二含钪材料的组成可以改变,从而一层可以包含钪氧化物而另一层可以包含硅酸钪。在一个方面,所述底层含有硅。在这里所述的 ALD 工艺期间所采用的替代金属前驱物包括  $ZrCl_4$ 、 $Cp_2Zr$ 、 $(Me_2N)_4Zr$ 、 $(Et_2N)_4Zr$ 、 $TaF_5$ 、 $TaCl_5$ 、 $(^tBuO)_5Ta$ 、 $(Me_2N)_5Ta$ 、 $(Et_2N)_5Ta$ 、 $(Me_2N)_3Ta(N^tBu)$ 、 $(Et_2N)_3Ta(N^tBu)$ 、 $TiCl_4$ 、 $TiI_4$ 、 $(^iPrO)_4Ti$ 、 $(Me_2N)_4Ti$ 、 $(Et_2N)_4Ti$ 、 $AlCl_3$ 、 $Me_3Al$ 、 $Me_2AlH$ 、 $(AMD)_3La$ 、 $((Me_3Si)(^tBu)N)_3La$ 、 $((Me_3Si)_2N)_3La$ 、 $(^tBu_2N)_3La$ 、 $(^iPr_2N)_3La$ 、它们的衍生物或者它们的组合。

[0080] 在这里通过多种实施方式所述的沉积工艺期间形成的介电材料产品存在许多工业应用。在微电子工业中,该产品材料可以用作高介电常数晶体管栅介电材料、晶体管栅界面工程、高介电常数电容介电材料 (DRAM)、籽晶层、扩散阻挡层、粘附层、绝缘层和用于构图 (例如,选择性沉积) 表面的功能化表面基团。在微电子机械 (MEMS) 领域中,在所述工艺中形成的材料可以用作绝缘或者结构膜。

[0081] 硬件

[0082] 图 6 所示为工艺腔室 610 的示意性截面图,该工艺腔室 610 可以根据这里所述的实施方式用于执行集成电路制造。工艺腔室 610 通常包括用于支撑衬底 (未示出) 的衬底支撑底座 648。衬底支撑底座 648 可以采用位移装置 648A 在工艺腔室 610 内部的垂直方向上是可移动的。

[0083] 根据具体的工艺,在沉积前或者沉积期间可以将衬底加热到某一所需温度。例如,可以采用嵌入式加热元件 652A 加热衬底支撑底座 648。通过从 AC 电源 652 向加热元件 652A 施加电流可以电阻地加热衬底支撑底座 648。相应地,通过加热的衬底支撑底座 648 加热衬底 (未示出)。可选择地,还可以采用诸如灯 (未示出) 的辐射加热器来加热衬底支撑底座 648。

[0084] 还可以将诸如热偶的温度传感器 650A 嵌入到衬底支撑底座 648 中以通过传统方式监控底座 648 的温度。测量得到的温度用于反馈环路中以控制用于加热元件 652A 的 AC 电源 652,从而使得该衬底温度可以保持或者控制在适于具体工艺应用的所需温度。

[0085] 真空泵 618 用于对工艺腔室 610 抽真空并且保持工艺腔室 610 内部的压力。工艺气体通过气体歧管 634 引入工艺腔室 610,该气体歧管 634 位于衬底支撑底座 648 上方。气体歧管 634 与气路板 (未示出) 连接,该气路板控制并向工艺腔室 610 提供各种工艺气体。

[0086] 通过质量流控制器 (未示出) 和微处理控制器 670 适当地控制和调节流过气体歧管 634 的气体。气体歧管 634 引入工艺气体并使工艺气体在工艺腔室 610 中均匀分布。此外,任选地,对气体歧管 634 进行加热以防止任何反应物气体在歧管内凝结。

[0087] 气体歧管 634 包括多个电子控制阀 (未示出)。这里所采用的电子控制阀是指任何可以向工艺腔室 610 快速且精确地提供气流的控制阀,所述控制阀开关的时间周期范围为约 0.01 秒到约 10 秒,优选为约 0.1 秒到约 5 秒,例如较长周期可以持续约 3 秒,而较

短周期可以持续约 0.5 秒。

[0088] 微处理控制器 670 可以是任意形式的通用计算机处理器 (CPU) 之一, 所述 CPU 可以用在用于控制各种腔室和子处理器的工业装置中。该计算机可以采用任意适合的存储器, 如随机访问存储器、只读存储器、软盘驱动、光盘驱动、硬盘或者任何其他形式的数字存储、本地或者远程存储。将用于支持该处理器的各种支持电路以传统方式与 CPU 耦接。如果需要的话, 软件程序可以存储在存储器上或者可以通过远程源 (例如, 计算机或者服务器) 执行软件程序。

[0089] 执行该软件程序以启动工艺配方或者顺序。在执行过程中, 该软件程序将通用计算机转换为控制腔室操作的专用计算机从而执行腔室工艺。例如, 可以使用软件程序精确地控制电子控制阀的启动以执行根据本发明的工序。替代地, 可以在硬件中执行该软件程序, 作为专用集成电路或者其他类型的硬件实施或者软件和硬件的组合。

[0090] 图 7 为工艺腔室 680 的一个实施方式的示意性截面图, 该工艺腔室 680 包括用于诸如原子层沉积或者快速化学气相沉积的循环沉积的气体输送装置 730。在 2001 年 12 月 21 日提交的共同转让的美国专利序列号 10/032, 284, 其公开号为 US20030079686 且申请名称为“Gas Delivery Apparatus and Method for Atomic Layer Deposition”以及 2002 年 10 月 25 日提交的共同转让的美国专利序列号 10/281, 079, 其公开号为 US20030121608 且名称为“Gas Delivery Apparatus for Atomic Layer Deposition”, 中描述了对于工艺腔室 680 的详细描述, 二者在此引入作为参考。这里所用到的术语原子层沉积 (ALD)、快速化学气相沉积和连续气相沉积是指连续引入反应物或者前驱物以在衬底结构上沉积薄层。可以重复连续引入反应物的步骤以形成多个薄层从而形成为具有所需厚度的共形层。在一些实施方式中, 可以和另一种前驱物 (例如, 水蒸气) 一起连续脉冲引入包含多于一种前驱物 (例如钪前驱物和硅前驱物)。该工艺腔室 680 也可以适用于其他沉积技术。

[0091] 工艺腔室 680 包含具有侧壁 684 和底 686 的腔室主体 682。工艺腔室 680 中的狭缝阀 688 为机械手 (未示出) 提供入口以从工艺腔室 680 传递和撤回衬底 690, 该衬底 690 例如直径为 200mm 或者 300mm 的半导体晶片或者玻璃衬底。

[0092] 在工艺腔室 680 中衬底支撑件 692 将衬底 690 支撑在衬底容纳表面 691 上。将该衬底支撑件 692 安装到升降电机 714 上以提升或者降低衬底支撑件 692 以及设置于衬底支撑件 692 上的衬底 690。在工艺腔室 680 中安装连接在升降电机 718 上的升降板 716 并且该升降板 716 提升或者降低以可移动的方式贯穿衬底支撑件 692 设置的针 720。针 720 提升或者降低位于衬底支撑件 692 表面上方的衬底 690。衬底支撑件 692 可以包括用于在工艺过程中将衬底 690 固定到衬底支撑件 692 上的真空卡盘、静电卡盘或者卡环。

[0093] 可以加热衬底支撑件 692 以提高设置于衬底支撑件 692 上的衬底 690 的温度。例如, 可以采用诸如电阻加热器的嵌入式加热装置加热衬底支撑件 692, 或者可以采用诸如设置在衬底支撑件 692 上方的加热灯辐射加热该衬底支撑件 692。可以在衬底支撑件 692 上设置清洗环 722 以限定向衬底 690 周边部分提供清洗气体的清洗沟道 724 从而防止沉积到衬底周边部分。

[0094] 在腔室主体 682 上部设置气体输送装置 730 以向工艺腔室 680 提供诸如工艺气体和 / 或清洗气体的气体。真空系统 778 与抽吸通道 779 连接以从工艺腔室 680 中抽出任意所需的气体并帮助保持工艺腔室 680 的抽吸区域 766 内部的所需压力或者所需压力范围。

[0095] 在一实施方式中,工艺气体和/或清洗气体通过气体输送装置 730 相对于衬底 690 平面的法线方向(例如  $90^\circ$ )进入工艺腔室 680。因此,衬底 690 的表面以对称形式暴露在可以在衬底上形成均匀薄膜的气体中。该工艺气体可以包括位于一个脉冲中的含钪化合物(例如, TDEAH 或者  $\text{HfCl}_4$ )以及位于另一脉冲的氧化气体(例如,产生于 WVG 系统的水蒸气)。

[0096] 图 7 所示的工艺腔室 680 可以比图 6 所示的腔室 610 产生更均匀的薄膜。此外,和工艺腔室 610 相比,由于工艺腔室 680 通常会花更少的时间进行清洗以及用前驱物使衬底饱和,工艺腔室 680 采用了更小的循环时间。因此,工艺腔室 610 和 680 可以引入含钪化合物约 20 秒或者更少,优选地,工艺腔室 680 可以引入含钪化合物约 10 秒或者更少,更优选为 5 秒或者更少,例如,约 3 秒或者约 0.5 秒。

[0097] 在一实施方式中,气体输送装置 730 包括腔室盖 732。腔室盖 732 包括从腔室盖 732 的中心部分延伸出来的扩张式通道 734 和从扩张式通道 734 向腔室盖 732 的周边部分延伸的下表面 760。下表面 760 的尺寸和形状使它基本覆盖设置在衬底支撑件 692 上的衬底 690。腔室盖 732 在与衬底 690 的外围部分相邻的腔室盖 732 的外围部分处可以具有气塞 762。盖部分 772 包括一部分扩张式通道 734 和进气口 736A 和 736B。扩张式通道 734 具有进气口 736A 和 736B 以从两个类似的阀门 742A、742B 提供气流。该气体可以通过阀门 742A、742B 一起和/或单独通过阀门 742A、742B 提供。

[0098] 在一实施方式中,腔室盖 732 由金属材料制成,如不锈钢(例如,任选地含有镍的铁铬合金)、铝、它们的衍生物、它们的合金或者它们的组合。在替代的实施方式中,腔室盖 732 包含绝热材料,如熔融石英、蓝宝石、热解氮化硼(PBN)材料、陶瓷、它们的衍生物或者它们的组合。在一个实施例中,向腔室盖 732 添加绝热衬垫来覆盖扩张式通道 734 的主要部分和下表面 760(未示出)。优选地,可以将扩张式通道 734 和下表面 760 机械加工为由绝热材料构成的腔室盖 732。在工艺腔室 680 中可以添加由同样或者类似的绝热材料构成的附加衬垫。在一个实施例中,狭缝阀门 688 包含衬垫 687,侧壁 684 含有衬垫 683 并且底表面 685 含有衬垫 689。

[0099] 在一种结构中,阀门 742A 和阀门 742B 与独立的反应物气体源耦合但是优选地与同一清洗气体源耦合。例如,阀门 742A 与反应物气体源 738 耦合而阀门 742B 与反应物气体源 739 耦合,并且两个阀门 742A、742B 同时与清洗气体源 740 耦合。阀门 742A、742B 各包括具有阀座组件 744A、744B 的输送管 743A、743B 并包括具有与阀门 752A、752B 流体连通的阀座组件 746A、746B 的清洗管路 745A、745B。输送管 743A、743B 与反应物气体源 738 和 739 流体连通并且与扩张式通道 734 的进气口 736A 和 736B 流体连通。在替代实施方式(未示出)中还可以将其他反应物气体源、输送管、进气口和阀门添加到气体输送装置 730 中。输送管 743A、743B 的阀座组件 744A、744B 控制从反应物气体源 738 和 739 流向扩张式通道 734 的反应物气体流。清洗管路 745A、745B 与清洗气体源 740 流体连通并与输送管 743A、743B 的阀座组件 744A、744B 的输送管 743A、743B 下游相交。清洗管路的 745A、745B 的阀座组件 746A、746B 控制从清洗气体源 740 流向输送管 743A、743B 的清洗气流。如果载气用于传送来自反应物气体源 738 和 739 的反应物气体,则该同一气体可以用作载气和清洗气体(例如,用作载气和清洗气体的氮气)。

[0100] 每个阀座组件 744A、744B、746A、746B 可以包括膜片和阀座。该膜片可以因受承载

而打开或关闭并且可以分别地因受到控制而关闭或打开。该膜片可以为气动控制或者可以为电动控制。气动控制阀门的实施方式包括可以从 Fujikin 和 Veriflow 购买到的气动控制阀门。电动控制阀门的实施方式包括可以从 Fujikin 购买到的电动控制阀门。可编程逻辑控制器 748A、748B 与阀门 742A、742B 耦合以控制阀门 742A、742B 的阀座组件 744A、744B、746A、746B 膜片的动作。气动控制阀门可以提供时间周期低至约 0.02 秒的气体脉冲。电动控制阀门可以提供时间周期低至约 0.005 秒的气体脉冲。通常气动和电动控制阀门可以提供时间周期在高至约 3 秒的气体脉冲。尽管还可以存在更高时间周期的气体脉冲,但是典型的 ALD 工艺采用 ALD 阀门,以产生气体脉冲同时开启的时间间隔为约 5 秒或者更少,优选约 3 秒或者更少,更优约 2 秒或者更少。在一实施方式中,ALD 阀门脉冲的间隔范围为约 0.005 秒到约 3 秒,优选为约 0.02 秒到约 2 秒并且更优的情况为 0.05 秒到 1 秒。电动控制阀门通常需要采用耦合在阀门和可编程逻辑控制器之间的驱动器。

[0101] 每个阀门 742A、742B 为零死容积阀门从而当阀门的阀座组件 744A、744B 关闭时使能来自输送管 743A、743B 的反应物气体的冲洗。例如,清洗管路 745A、745B 设置在与输送管 743A、743B 的阀座组件 744A、744B 相邻。当阀座组件 744A、744B 关闭时,清洗管路 745A、745B 可以提供清洗气体以冲洗输送管 743A、743B。在一实施方式中,为了降低或者防止前驱物凝结,在管路中通入加热的清洗气体(例如,约 50°C 到约 200°C)以加热阀座组件 744A、744B 以及输送管 743A、743B。在所示的实施方式中,清洗管路 745A、745B 设置为与输送管 743A、743B 的阀座组件 744A、744B 稍微分开使得在阀座组件 744A、744B 打开时清洗气体不会直接输送到阀座组件 744A、744B 中。将这里所用到的零死容积阀门定义为具有可忽略的死容积的阀门(即,并非必须为零死容积)。

[0102] 每个阀门 742A、742B 均可适于提供反应物气体 739、739 以及清洗气体 740 的组合气流和 / 或独立气流。参考阀门 742A,由阀门 742A 提供的反应物气体 738 和清洗气体 740 的组合气流的实施方式包括来自清洗气体源 740 经过清洗管路 745A 的连续清洗气流和从反应物气体源 738 经过输送管 743A 的反应物气体脉冲。通过打开清洗管路 745A 的阀座组件 746A 的膜片可以提供连续清洗气流。通过打开和关闭输送管 743A 的阀座 744A 的膜片可以提供来自反应物气体源 738 的反应物气体脉冲。参照阀门 742A,通过阀门 742A 提供的反应物气体 738 和清洗气体 740 的分离气流的实施方式包括来自清洗气体源 740 经过清洗管路 745A 的清洗气体脉冲和来自反应物气体源 738 经过输送管 743A 的反应物气体脉冲。通过打开和关闭清洗管路 745A 的阀座组件 746A 的膜片可以提供清洗气体脉冲。通过打开和关闭输送管 743A 的阀座 744A 的膜片可以提供来自反应物气体源 738 的反应物气体脉冲。

[0103] 阀门 742A、742B 的输送管 743A、743B 可以经过气体导管 750A、750B 与进气口 736A 和 736B 连接。气体导管 750A、750B 可以与阀门 742A、742B 为一体地形成或者分立地形成。在一个方面,阀门 742A、742B 与扩张式通道 734 靠近耦合以减少位于阀门 742A、742B 和进气口 736A 和 736B 之间的输送管 743A、743B 和气体导管 750A、750B 的不必要容积。

[0104] 在图 7 中,扩张式通道 734 包括具有一内径的通道,该内径从上部到临近腔室盖 732 的下表面 760 的下部逐渐增加。在具体实施方式中,用于处理 200mm 直径衬底的腔室扩张式通道 734 的上部 737 内径为约 0.2 英寸 (0.51cm) 到约 1.0 英寸 (2.54cm) 之间,优选为约 0.3 英寸 (0.76cm) 到约 0.9 英寸 (2.29cm) 之间并且更优的情况为约 0.3 英寸 (0.76cm) 到约 0.5 英寸 (1.27cm) 之间,而位于扩张式通道 734 的下部 735 的内径为约 0.5

英寸 (1.27cm) 到约 3.0 英寸 (7.62cm) 之间, 优选为约 0.75 英寸 (1.91cm) 到约 2.5 英寸 (6.35cm) 之间并且更优的情况为约 1.1 英寸 (2.79cm) 到约 2.0 英寸 (5.08cm) 之间。

[0105] 在另一具体实施方式中, 用于处理 300mm 直径衬底的腔室扩张式通道 734 的上部 737 内径为约 0.2 英寸 (0.51cm) 到约 1.0 英寸 (2.54cm) 之间, 优选为约 0.3 英寸 (0.76cm) 到约 0.9 英寸 (2.29cm) 之间并且更优选约 0.3 英寸 (0.76cm) 到约 0.5 英寸 (1.27cm) 之间, 而位于扩张式通道 734 的下部 735 的内径为约 0.5 英寸 (1.27cm) 到约 3.0 英寸 (7.62cm) 之间, 优选为约 0.75 英寸 (1.91cm) 到约 2.5 英寸 (6.35cm) 之间并且更优选约 1.2 英寸 (3.05cm) 到约 2.2 英寸 (5.59cm) 之间。通常, 对扩张式通道应用上述尺寸可以使它提供约 500sccm 到约 3,000sccm 范围的总气体流速。

[0106] 在另一具体实施方式中, 可以改变所述尺寸以调整流过所述通道中的气体流速。通常, 较大的气流需要较大直径的扩张式通道。在一实施方式中, 可以将该扩张式通道形成截锥形状 (包括类似截锥的形状)。不管气体是流向扩张式通道 734 的侧壁或者直接流向衬底, 由于气体的膨胀使得气体流速会随着气流经过扩张式通道 734 而降低。气体流速的降低有助于降低气流吹掉衬底 690 表面吸附的反应物的可能性。

[0107] 不希望束缚于理论, 通常认为从扩张式通道 734 的上部 737 到下部 735 逐渐增加的直径可以减少气体经过扩张式通道 734 产生的绝热膨胀, 这有助于控制气体温度。例如, 气体流经进气口 736A 和 736B 进入扩张式通道 734 时发生突然的绝热膨胀会导致气体温度降低, 这会造成前驱物蒸汽凝结并形成颗粒。另一方面, 通常认为根据本发明的实施方式的渐变扩张式通道 734 会产生较少的气体绝热膨胀。因此, 在气体来回输送过程中可以传输更多的热量, 因此, 通过控制气体的环境温度 (即, 控制腔室盖 732 的温度) 可以更容易地控制气体温度。该渐变扩张式通道 734 可以包括一个或者多个锥形内表面, 如锥形直表面、凹表面、凸表面或者它们的组合或者可以包括一个或者多个锥形内表面部分 (即, 锥形部分和非锥形部分)。

[0108] 在一实施方式中, 在临近扩张式通道 734 的上部 737 的位置设置进气口 736A 和 736B。在其他实施方式中, 可以沿扩张式通道 734 的长度方向在上部 737 和下部 735 之间设置一个或者多个进气口 736A 和 736B。不希望束缚于理论, 从进气口 736A 和 736B 流入并经过腔室盖 732 的扩张式通道 734 的气体形成环形流。尽管不清楚经过扩张式通道 734 的确切流模式, 但是通常认为该环形流可以以诸如涡流、螺旋流 (helix flow)、旋流 (spiral flow)、或者它们的衍生形状的流模式经过扩张式通道 734。环形流可以提供在位于下部 735 和衬底容纳表面 691 之间的处理区域中, 而不在与衬底 690 分离的间隔部分中。在一个方面, 由于环形流的扫除操作流过扩张式通道 734 的内表面因此涡流有助于对于扩张式通道 734 进行更有效清洗。此外, 该环形气流还对衬底 690 的整个表面提供恒定且共形的气体分配。

[0109] 在图 7 中, 可以将诸如编程的个人计算机、工作站计算机等的控制单元 780 与工艺腔室 680 相连以控制工艺条件。例如, 可以配置控制单元 780 使所述控制单元 780 在不同的衬底处理工序期间控制来自气体源 738、739 经过阀门 742A、742B 的各种工艺气体和清洗气体的气流。作为示例, 控制单元 780 包括中央处理单元 (CPU) 782、支持电路 784 和含有相关控制软件 783 的存储器 786。控制单元 780 还配置为控制 WVG 系统 286 和 / 或调节安瓿 282。

[0110] 控制单元 780 可以是能够在用于控制各种腔室和子处理器的工业装置中使用的任意形式的通用计算机处理器之一。CPU782 可以采用任意适用的存储器 786, 如随机存储器、只读存储器、软盘、光盘、硬盘或者任何其他形式的本地或者远程的数字存储器。用于支持工艺腔室 680 的各种支持电路可以与 CPU782 耦合。控制单元 780 可以和临近其他独立腔室元件的另一控制器耦合, 如阀门 742A、742B 的可编程逻辑控制器 748A 和 748B。如图 7 所示, 通过总称为信号总线 788 的多个信号电缆操作位于控制单元 780 和工艺腔室 780 的各种其他元件之间的双向通信。除了控制来自气体源 738、739 的工艺气体和清洗气体以及阀门 742A、742B 的可编程逻辑控制器 748A 和 748B 以外, 还可以配置该控制单元 780 使所述控制单元 780 负责晶片处理的其他活动的自动控制, 如晶片传输、温度控制、腔室抽真空、以及其他活动, 其中部分内容在其他地方进行了描述。

[0111] 在另一实施方式中, 工艺腔室 680 可以适于通过连接到三个或更多个气体导管的三个或者更多个进气口对三个或者更多的气流进行共同、部分共同 (例如, 三个气流中的两种) 或者分别接收。每个导管均与单个或者多个阀门耦合。在 2001 年 12 月 21 日提交的共同转让的美国专利序列号 10/032, 284 中公开了适于流入三个或者更多个气流的工艺腔室 680, 其公开号为 US20030079686 且申请名称为“Gas Delivery Apparatus and Method for Atomic Layer Deposition”, 在此将该专利引入本文。在一实施方式中, 所述三个气流可以包含钪前驱物、硅前驱物和氧化气体, 这里第一气流包括 TDEAH、TDMAH 或者  $\text{HfCl}_4$ , 第二气流包括 TDMAS、Tris-DMAS 或者硅烷并且第三气流包括来自 WVG 系统的含有水蒸气的氧化气体。

[0112] 图 8 所示为根据所述实施方式用于执行集成电路制造的工艺腔室 810 的示意性截面图。工艺腔室 810 在功能上和工艺腔室 680 相似并且包含可以在高温下 (例如,  $< 800^\circ\text{C}$ ) 工作的绝热材料。该工艺腔室 810 包含由绝热材料构成的衬垫, 该绝热材料例如熔融石英、蓝宝石、热解氮化硼 (PBN) 材料、陶瓷、它们的衍生物或者它们的组合。在一实施方式中, 工艺腔室 680 中的气体输送装置 730 也适用于工艺腔室 810。

[0113] 工艺腔室 810 通常包括用于支撑衬底 802 的衬底支撑底座 812。衬底支撑底座 812 在工艺腔室 810 内部是可以旋转以及竖直移动的。衬底支撑底座 812 可以包含加热元件以控制所述衬底支撑底座 812 上衬底 802 的温度。在工艺腔室 810 的盖 832 上设置盖部分 872 并该盖部分 872 包含进气口 836a、836b、836c 和 836d。盖部分 872 还可以包含在等离子体工艺期间中使用的微波装置或者远程等离子体装置的适配器 874, 等离子体工艺例如 PE-ALD 工艺、预清洗工艺或者氮化工艺。替代地, 盖部分 872 可以不包括适配器 874。

[0114] 气体输送系统 811 通过盖部分 872 与工艺腔室 810 连接。气体输送系统 811 包含进气口 836、导管系统 841、阀 843 和 / 或阀 845 以及源 842 和 / 或源 844 中至少其一以及多至十个部件组。如图 8 所示, 气体输送系统 811 包含由进气口 836a、836b、836c、836d、导管系统 841a、841b、841c、841d、阀门 843a、843b、843c、843d、阀门 845a、845b、845c、845d、源 842a、842b、842c、842d 和源 844a、844b、844c、844d 构成的四个部件组。

[0115] 在替代的实施方式中, 导管系统 841 还包括在一端形成多个气嘴的逐渐扩展气体导管, 设置该导管与进气口 836a、836b、836c、836d 流体连接。在 2005 年 4 月 29 日提交的共同转让的美国专利申请序列号 11/119, 388 中进一步描述了在此所述某些实施方式中采用的气嘴和端部, 该申请名称为“Control of Gas Flow and Delivery to Suppress the

Formation of Particles in an MOCVD/ALD System”，在此引入该申请全部内容以支持逐渐扩展气体导管的公开内容。该气体导管的几何形状通过使气体以逐渐扩展的方式经过逐渐增大的锥形流通道以防止温度下降过大。在一实施方式中，该流通道从约 3mm 到约 15mm 的直径范围经过约 30mm 到约 100mm 的距离过渡到进气口处约 10mm 到约 20mm 的较大直径范围。流通道直径逐渐增加使得以保持均衡的方式扩散气体并防止迅速损失热量从而基本保持恒定温度。扩张式气体导管可以包括一个或者多个锥形内表面，诸如锥形直表面、凸表面、凹表面、它们的衍生形状或者它们的组合或者可以包括一个或者多个锥形内表面段（例如，锥形部分和非锥形部分）。

[0116] 导管系统 841 包含一个或者几个导管以及和进气口 836、阀门 843 和 845 和源 842 和 844 连接的管。阀门 843 控制从源 842 至进气口 836 的前驱物或者气体的引入并且阀门 845 控制从源 844 至进气口 836 的前驱物或者气体的引入。阀门 843 和 845 可以包括阀门以及包含膜片和阀座的阀座组件。气动控制阀门可以提供低至约 0.020 秒的时间周期的气体脉冲。电动控制阀门可以提供低至约 0.005 秒的时间周期的气体脉冲。通常，气动和电动控制阀门可以提供高至约 3 秒的时间周期的气体脉冲。尽管还可以存在更高时间周期的气体脉冲，但是典型的 ALD 工艺采用 ALD 阀门，该 ALD 阀门产生气体脉冲同时开启的时间间隔为约 5 秒或者更少，优选约 3 秒或者更少，更优选约 2 秒或者更少。在一实施方式中，ALD 阀门脉冲的间隔范围为约 0.005 秒到约 3 秒，优选约 0.02 秒到约 2 秒并且更优选约 0.05 秒到约 1 秒。电动控制阀门通常需要采用耦合在阀门和可编程逻辑控制器之间的驱动器。可以将诸如编程的个人计算机、工作站计算机等的控制单元（未示出）包含在工艺腔室 810 中以控制这里所述的工艺条件，所述工艺腔室 810 包括阀门 843、845 和源 842、844 和真空系统 833、衬底支撑件 812、WVG 系统 286 和安瓿 282。

[0117] 源 842、844 在沉积工艺期间可以提供所用到的前驱物源、清洗气体源和 / 或载气源。前驱物源可以包括不止一种化学前驱物（例如，铟前驱物和硅前驱物）并且可以包括载气。前驱物源包括安瓿瓶、球状物、罐、箱或者筒状物。此外，前驱物源还包括与这里所述的气体输送系统 811 流体连接的水蒸气产生系统（WVG）。通常为罐、箱、筒状物或者内置导管连接的供应系统的清洗气体源和 / 或载气源可以向气体输送系统 811 提供氮气、氩气、氦气、氢氮混合气或者所述气体的组合。

[0118] 在盖部分 872 内部沿扩张式通道 834 的纵向方向设置进气口 836a、836b、836c、836d。不希望束缚于理论，从进气口 836a、836b、836c、836d 流入并经过扩张式通道 834 的气体形成环形流。尽管不知道经过扩张式通道 834 的确切流模式，但是通常认为该环形流可以以诸如涡流、螺旋流、旋流、或者它们衍生的流模式经过扩张式通道 834。环形流提供在位于漏斗状衬垫 820 和衬底支撑件 812 之间的处理区域中，而不在与衬底 802 分离的间隔部分。在一个方面，由于环形流在整个扩张式通道 834 的内表面的扫除操作因此涡流有助于更有效地清洗扩张式通道 834。此外，该环形气流还对衬底 802 的整个表面提供恒定且共形的气体输送。

[0119] 图 8 和图 9A-9B 示出了绝热衬垫的示意图，该绝热衬垫可用在本文所述的沉积工艺中的工艺腔室 810 和其他工艺腔室内。扩张式导管 834 可形成在盖部分 872 内和漏斗状衬垫之间。绝热体 870 设置在盖部分 872 周围。漏斗状衬垫 820 可通过用漏斗状衬垫 820 的突出部分表面 818 对齐扣环衬垫 819 的突出部分表面 817 由扣环衬垫 819 固定在正对盖

832 下侧。扣环衬垫 819 和由诸如配件、螺栓、螺钉或钉的紧固件 837 连接在盖 832 的下侧。在一实例中,紧固件 837 为插入并设置在扣环衬垫 819 的凹槽 816 中的配合。漏斗状衬垫 820 也可包括宽松安装的几个钉 838 用来在处于加热工艺时给漏斗状衬垫 820 提供热膨胀的空间。在一个实施方式中,在热膨胀后漏斗状衬垫 820 与衬底 802 对齐并居中。替代地,漏斗状衬垫 820 和扣环衬垫 819 可作为单件形成。

[0120] 工艺腔室 810 还可包括顶部工艺衬垫 822 和底部工艺衬垫 824。底部工艺衬垫 824 设置在底面 827 上以及顶部工艺衬垫 822 设置在底部工艺衬垫 824 和沿着腔室主体 802 的壁面 830 上。滑动阀门衬垫 826 设置为从顶部工艺衬垫 822 的突出并且工艺区 815 内。包括漏斗状衬垫 820、扣环衬垫 819、顶部工艺衬垫 822、底部工艺衬垫 824 和滑动阀门衬垫 826 的衬垫为绝热材料,如熔融石英、蓝宝石、PBN 材料、陶瓷及它们的衍生物或其组合。一般地,该衬垫为应力减小的以防止在本文所述的沉积工艺的启动和冷却循环期间热循环失效。该衬垫能耐约 800°C 或更高的温度,优选地约 1,000°C 或更高,更优选地约 1,200°C 或更高的温度。另外,该衬垫用火焰抛光以获得约为 2 微英寸(约 0.051  $\mu\text{m}$ ) 或更小的表面光洁度。该抛光后的光洁度提供光滑的表面从而以较小或没有湍流的情况输送工艺反应物,同时在该衬垫上使成核位置最小,该成核位置可能不必要地促使薄膜在该成核位置上生长。此外,火焰抛光除去表面缺陷(例如:纹孔和裂缝)使热应力引起的裂缝的成核最小。

[0121] 清洗管 829 为腔室背面清洗管,该背面清洗管设置在从腔室主体 803 到腔室盖 832 和漏斗状衬垫 820 处。清洗管 829 用于允许在壁面 830 和顶部/底部工艺衬垫 822 和 824 之间的清洗气流进入工艺区 815 中。清洗气体源可通过入口 804 与清洗管 829 连接。通过清洗管 826 流过的清洗气体保护壁面 830 免受可能逸出工艺区 815 的污染物和过多的热量的影响。污染物包括可能经过顶部/底部工艺衬垫 822 和 824 沉积在壁面 830 上的前驱物或反应产物。此外,来自工艺区 815 的热量可从顶部/底部工艺衬垫 822 和 824 逸出并被吸收进工艺主体 803 中。然而,流经清洗管 826 的清洗气流将污染物和热量传送回工艺区 815。热节流板 809 设置在腔室主体 803 的外部以防止热量从工艺区 815 损失。

[0122] 图 9B 示出了顶部工艺衬垫 822、底部工艺衬垫 824 和滑动阀门衬垫 826 的示意图。顶部工艺衬垫 822 和底部工艺衬垫 824 可包括起模顶针孔 821 和 823 以在衬底 802 的移动期间接收衬底起模顶针(未示出)。顶部工艺衬垫 822 的底部工艺衬垫 824 设置在工艺腔室内以使起模顶针孔 821 与起模顶针孔 823 对齐。顶部工艺衬垫 822 还包括接收排气接口 831 的真空端口 835 和接收滑动阀门衬垫 826 的狭缝阀门端口 825。排气接口 831 设置为通过工艺腔室 803 和真空端口 835,从而工艺区 815 流体连通真空系统 833。衬底通过滑动阀门衬垫 826 以进入和离开工艺腔室 810。滑动阀门衬垫 826 也可从热节流板 809 突出。

[0123] 抽送功率可通过使用节流槽 840 控制。节流槽 840 为在漏斗状衬垫 820 的底部边缘和衬底支撑基座 812 的顶部之间形成的空间。节流槽 840 为环状槽,该节流槽可根据工艺条件和所需的抽送功率改变。节流槽 840 通过降低衬底支撑基座 810 增大或通过提升衬底支撑基座 812 减小。从工艺腔室 810 的底部中的抽送端口(未示出)到扩张式导管 834 中心的抽送传导通过改变节流槽 840 的距离改变从而控制本文所述的沉积工艺期间的薄膜厚度和均匀性。

[0124] 图 10 示出了可用在本文所述的 ALD 工艺腔室上的工艺腔室盖组件 1050 的示意图。在一实例中,盖组件 1050 可取代工艺腔室 810 上的盖 832 和气体输送系统 811。在另



一实例中,盖组件 1050 可取代工艺腔室 680 上的盖 732 和气体输送装置 730。盖组件 1050 包括设置在盖 1030 上的阀门歧管支架 1030。绝热体 1002a 和 1002b 使阀门歧管支架 1030 与盖 1032 和在此散失的任何热量隔离。管 1020 和 1022 从盖 1032 穿过提供从外部源或装置到工艺腔内的流体连通。阀门歧管支架 1030 包括适配器 1074、阀门 1043a、1043b、1043c 和 1043d 以及阀门 1045a、1045b、1045c 和 1045d。适配器 1074 支持用在等离子体工艺诸如 PE-ALD 工艺、预清洁工艺或氮化工艺中的微波设备或远程等离子体设备。阀门 1043a、1043b、1043c 和 1043d 与阀门 1045a、1045b、1045c 和 1045d 通过阀门歧管支架 1030 内的导管系统(未示出)连接。前驱物源、清洗气体源和 / 或载气源在沉积工艺期间通过盖组件流体连通工艺腔室。在一实例中,盖组件 1050 与类似于气体输送系统 811 内导管系统 841 的导管系统导管连接。

[0125] 此处使用的“衬底表面”,指在其上实施薄膜工艺的衬底或衬底上形成的材料表面。例如,根据应用,其上可实施工艺的衬底表面包括诸如硅、硅的氧化物、应变硅、绝缘体上硅(SOI)、碳掺杂硅氧化物、硅的氮化物、掺杂硅、锗、砷化镓、玻璃、蓝宝石的材料,和诸如金属、金属氮化物、金属合金和其他导电材料的其他任何材料。衬底表面上的阻挡层、金属或金属氮化物包括钛、钛氮化物、钨氮化物、钨、钽和钽氮化物。衬底可以具有不同尺寸,诸如 200mm 或 300mm 直径晶片以及矩形或正方形平面。此处所述的实施方式工艺在许多衬底和表面上沉积含钨的材料。本发明的实施方式可使用的衬底包括,但不限于半导体晶片,如晶体硅(例如 Si<100> 或 Si<111>)、硅氧化物、应变硅、硅锗化物、掺杂或未掺杂的多晶硅、掺杂或未掺杂的晶片和构图的或未构图的晶片。衬底可暴露于预处理工艺以抛光、蚀刻、还原、氧化、羟化、退火和或烘焙该衬底表面。

[0126] 此处使用的“原子层沉积”或“循环沉积”指两个或多个反应化合物的依次引入以在衬底表面沉积一层材料。该两种、三种或更多的反应化合物可交替地引入工艺腔室的反应区中。一般地,每个反应性化合物通过延时分开以允许每个化合物在该衬底表面吸附和 / 或反应。一方面,第一前驱物或化合物 A 脉冲进入反应区接着第一延时。接着,第二前驱物或化合物 B 脉冲进入反应区接着第二延时。每个延时期间,清洗气体诸如氮气进入工艺腔室清洗反应区或从反应区以其他方式除去任何残留的反应化合物或副产品。替代地,该清洗气体可在整个沉积工艺中连续地流动从而在反应化合物的脉冲之间的延时期间只有清洗气体流动。该反应化合物交替地脉冲直到在衬底表面上形成所需的薄膜或薄膜厚度。或者一种情况,脉冲化合物 A、清洗气体、脉冲化合物 B 和清洗气体的 ALD 工艺为一个循环。循环可用化合物 A 或化合物 B 开始接着继续循环的每个指令直到获得所需的厚度的薄膜。在另一实施方式中,含有化合物 A 的第一前驱物,含有化合物 B 的第二前驱物和含有化合物 C 的第三前驱物每个独立地脉冲进入工艺腔室。替代地,第一前驱物脉冲可在时间上与第二前驱物脉冲重叠,而第三前驱物脉冲在时间上不与第一和第二前驱物脉冲其中之一重叠。

#### [0127] 实施例

[0128] 在实施例 1-10 期间,ALD 工艺维持在约 70°C 到 1,000°C 的温度范围,优选约 100°C 到 650°C,例如约 350°C。ALD 工艺可以在工艺腔室压力为约 0.1Torr 到约 100Torr 的范围内进行,优选约 1Torr 到约 10Torr。载气(例如 N<sub>2</sub>)可具有约 2slm 到 22slm 的流速,优选约 10slm。含有水蒸气的氧化气体由含有金属催化剂的水蒸气发生器(WVG)系统产生,该系统可购自位于 California,Santa Clara 的 Fujikin of America,Inc。该 WVG 系统从氢源

气体和氧源气体形成氧化气体。在预处理工艺期间将衬底暴露在来自 WVG 系统的含有水蒸气的氧化气体中。该预处理工艺进行的时间范围约从 5 秒到约 30 秒。沉积材料形成约为 2 Å 到约 1,000 Å 范围的厚度, 优选约 5 Å 到约 100 Å, 并且更优选约 10 Å 到 50 Å。

[0129] 实施例 1- 在 ALD 工艺期间, 通过顺续脉冲铪前驱物以及由 WVG 系统产生的氧化气体来形成铪氧化物薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中在该衬底表面上形成羟基基团。在约 150°C 到约 200°C 的温度范围将铪前驱物  $\text{-HfCl}_4$  在前驱物安瓿内加热。以约 400sccm 的流速将氮气载气导入含有铪前驱物的前驱物安瓿内。铪前驱物饱和载气并且提供到腔室内约 3 秒。将氮气的清洗气体提供到腔室中约 2.5 秒以除去任何未结合的铪前驱物。将氢气和氧气分别以流速约 100sccm 和约 120sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有速率约为 100sccm 的水和速率约为 70sccm 的氧气。将该氧化气体提供给腔室约 1.7 秒。氮气的清洗气体提供给腔室约 2.5 秒以除去任何未结合的或未反应的反应物, 如副产物、铪前驱物、氧气和 / 或水或诸如 HCl 的任何副产物。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的铪氧化物薄膜。

[0130] 实施例 2- 在 ALD 工艺期间, 通过顺续脉冲铪前驱物以及氧化气体来形成铪氧化物薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中在该衬底表面上形成羟基基团。在约 150°C 到约 200°C 的温度范围将铪前驱物  $\text{-HfCl}_4$  在前驱物安瓿内加热。将氮气载气以约 400sccm 的流速导入含有铪前驱物的前驱物安瓿内。铪前驱物饱和载气并提供给腔室约 0.5 秒。将氮气的清洗气体提供给腔室约 0.5 秒以除去任何未结合的铪前驱物。将氢源气体和氧化气体分别以流速 50sccm 和约 60sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约为 50sccm 的水和流速约为 35sccm 的氧气。将氧化气体提供给腔室约 0.5 秒。将氮气的清洗气体提供腔室约 0.5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物, 如铪前驱物、氧气和或水或诸如 HCl 的任何副产物。每个 ALD 循环形成约 2.5 Å 的铪氧化物薄膜。

[0131] 实施例 3- 在 ALD 工艺期间, 通过顺续脉冲铪前驱物及氧化气体、接着脉冲硅前驱物及氧化气体来形成硅酸铪薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中在该衬底表面上形成羟基基团。在室温下 (约 23°C) 将铪前驱物  $\text{-TDEAH}$  和硅前驱物  $\text{-TDMAS}$  在前驱物安瓿内加热。在约 110°C 到约 130°C 时使这些前驱物分别在蒸发器中蒸发并分别与不活泼的载气混合。铪前驱物饱和载气并提供给腔室约 1 秒钟。将氮气的清洗气体提供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的铪前驱物。将氢气和氧气分别以流速约 100sccm 和约 120sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约为 100sccm 的水和含有流速约为 70sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体提供给腔室约 5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物, 如铪前驱物、氧气和 / 或水或副产物。将硅前驱物供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的前驱物或污染物。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的硅酸铪薄膜。

[0132] 实施例 4- 在工艺期间, 通过顺续脉冲铪前驱物及氧化气体接着脉冲硅前驱物及氧化气体来形成硅酸铪薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中在该衬底表面上形成羟基基团。在室温 (约 23°C) 下将铪前驱物  $\text{-HfCl}_4$  和硅前驱物  $\text{-Tris-DMAS}$  在分别的前驱物安瓿内加热。在约 110°C 到约 130°C 时这些前驱物在蒸发器中单独蒸发并单独与不活泼的载气混合。铪前驱物饱和载气并供给腔室约 1 秒钟。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒。将氢气和氧气分别以流速约 100sccm 和约 120sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体

含有流速约为 100sccm 的水和流速约为 70sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如铪前驱物、氧气和 / 或水。将硅前驱物提供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的前驱物或污染物。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室的前驱物约 5 秒。每个 ALD 循环形成约 1Å 的硅酸铪薄膜。

[0133] 实施例 5- 在 ALD 工艺期间,通过同时脉冲铪前驱物和硅前驱物随后脉冲氧化气体来形成硅酸铪薄膜。将衬底表面暴露在硅前驱物中以在该衬底表面上形成羟基基团。在室温下(约 23°C)将铪前驱物 -TDEAH 和硅前驱物 -TDMAS 在分别的前驱物安瓿内加热。这些前驱物在约 110°C 到约 130°C 在蒸发器中分别蒸发并分别与不活泼的载气混合。将该铪前驱物和硅前驱物各同时供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的铪或硅前驱物。将氢气和氧气分别以流速约 100sccm 和约 120sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约 100sccm 的水和流速约 70sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如副产物、铪前驱物、硅前驱物、氧气和 / 或水。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的硅酸铪薄膜。

[0134] 实施例 6- 在 ALD 工艺期间,通过同时脉冲铪前驱物和硅前驱物随后脉冲氧化气体来形成硅酸铪薄膜。将衬底表面暴露在硅前驱物中以在该衬底表面上形成羟基基团。在室温下(约 23°C)将铪前驱物 -HfCl<sub>4</sub> 和硅前驱物 -Tris-DMAS 在分别的前驱物安瓿内加热。这些前驱物在约 110°C 到约 130°C 在蒸发器中分别蒸发并分别与不活泼的载气混合。将铪前驱物和硅前驱物各同时供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的铪或硅前驱物。将氢气和氧气分别以流速约 100sccm 和约 120sccm 供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约 100sccm 的水和流速约 70sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如副产物、铪前驱物、硅前驱物、氧气和 / 或水。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的硅酸铪薄膜。

[0135] 实施例 7- 在 ALD 工艺中,通过连续脉冲铪前驱物以及从 WVG 系统形成的原位水蒸气来形成铪氧化物薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中以在该衬底表面上形成羟基基团。在从 150°C 到约 200°C 将铪前驱物 -HfCl<sub>4</sub> 在前驱物安瓿内加热。将氮气载气以流速约为 400sccm 导入到含有铪前驱物的前驱物安瓿内。该铪前驱物饱和该载气并提供给腔室中约 1.5 秒。将氮气的清洗气体供给腔室中约 2.5 秒以除去任何未结合的铪前驱物。将各具有约 100sccm 流速的氢氮混合气(5vol% 的 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 平衡)和氧气供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约为 2.5sccm 的水和流速约为 98sccm 的氧气。该氧化气体为进入该腔室中约 1.7 秒的氧化气体。将氮气的清洗气体供给腔室约 2.5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如副产物、铪前驱物、氧气和 / 或水。

[0136] 实施例 8- 在 ALD 工艺期间,通过连续脉冲铪前驱物及氧化气体,接着脉冲硅前驱物及氧化气体来形成硅酸铪薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中以在该衬底表面上形成羟基基团。在室温(约 23°C)将铪前驱物 -TDEAH 和硅前驱物 -TDMAS 在分别的前驱物安瓿内加热。这些前驱物在约 110°C 到 130°C 分别在蒸发器中蒸发并分别用不活泼的载气混合。该铪前驱物饱和该载气并提供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体提供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的铪前驱物。将各具有流速约 100sccm 的氢氮混合气(5vol% 的 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 平衡)和氧气供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约为 2.5sccm 的水和流速约

为 98sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如铅前驱物、氧气和 / 或水或副产物。将硅前驱物供给腔室约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的前驱物或污染物。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的硅酸铅薄膜。

[0137] 实施例 9- 在 ALD 工艺期间,通过同时脉冲铅前驱物和硅前驱物随后脉冲氧化气体来形成硅酸铅薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中以在该衬底表面上形成羟基基团。在室温(约 23°C)将铅前驱物 -TDEAH 和硅前驱物 -TDMAS 在分别的前驱物安瓿内加热。这些前驱物在约 110°C 到约 130°C 分别在蒸发器中蒸发并分别与不活泼的载气混合。将铅前驱物和硅前驱物各同时脉冲进入腔室中约 1 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 1 秒以除去任何未结合的铅或硅前驱物。将各具有流速约 100sccm 的氢氮混合气(0.5vol% 的 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 平衡)和氧气供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约 0.25sccm 的水和流速约 100sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室约 1.7 秒。将氮气的清洗气体供给腔室约 5 秒以除去任何未结合的或未反应的反应物,如副产物、铅前驱物、硅前驱物、氧气和 / 或水。每个 ALD 循环形成约 1 Å 的硅酸铅薄膜。

[0138] 实施例 10- 在 ALD 工艺期间,通过连续脉冲铅前驱物以及由 WVG 系统产生的氧化气体来形成铅氧化物薄膜。将衬底表面暴露在预处理工艺中以在该衬底表面上形成羟基基团。在约 23°C 的温度下将铅前驱物 -TDEAH 在前驱物安瓿内加热。将氮气载气以流速约为 400sccm 导入含有铅前驱物的铅前驱物安瓿内。铅前驱物饱和载气并提供给腔室约 2 秒。将氮气的清洗气体供给腔室中约 1.5 秒以除去任何未结合的铅前驱物。将流速约 100sccm 和约 120sccm 的氢气和氧气分别供给 WVG 系统。来自 WVG 系统的氧化气体含有流速约为 100sccm 的水和流速约为 70sccm 的氧气。将氧化气体供给腔室中约 1.5 秒以除去任何未结合或未反应的反应物,如副产物、铅前驱物、氧气和 / 或水。每个 ALD 循环形成约 1.1Å 的硅酸铅薄膜。

[0139] 通过以交替的方式分别给出化学物以沉积材料从而用选择的半反应实现所需的薄膜组成或者特性。然而,上述的半反应不规定所得薄膜的精确键连接或化学计算。虽然在化学反应期间大部分产物组成的化学计算为热力控制,但是为了获得所需的组成,产物组成的化学计算也可以为动力控制的。因此,可以修改配料顺序以影响薄膜的整个组成和质量。

[0140] 虽然前文为本发明的实施方式的描述,但可以在不脱离本发明的基本范围和以下确定的权利要求范围的情况下,设计本发明的其他以及更进一步的实施方式。

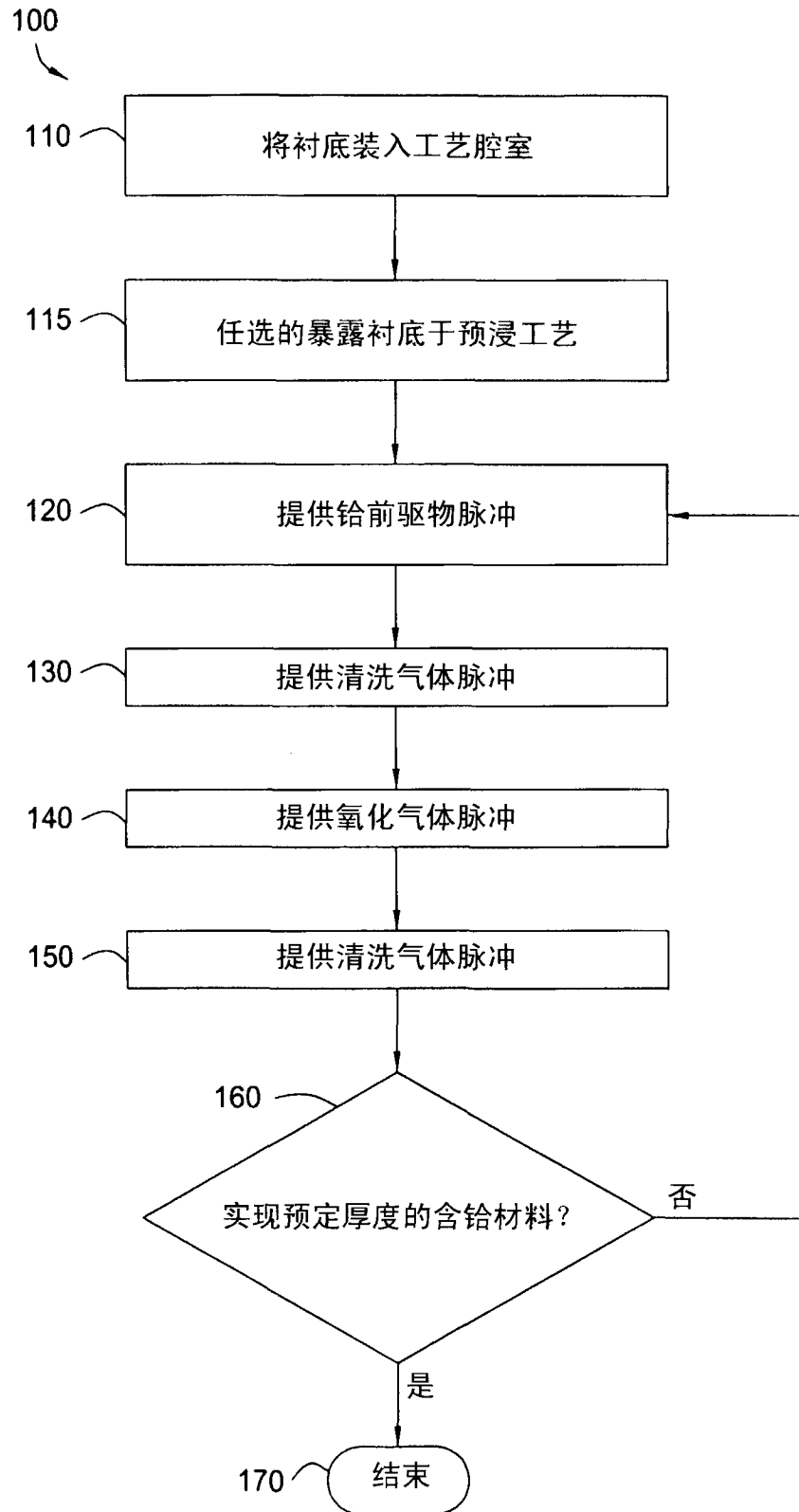


图 1

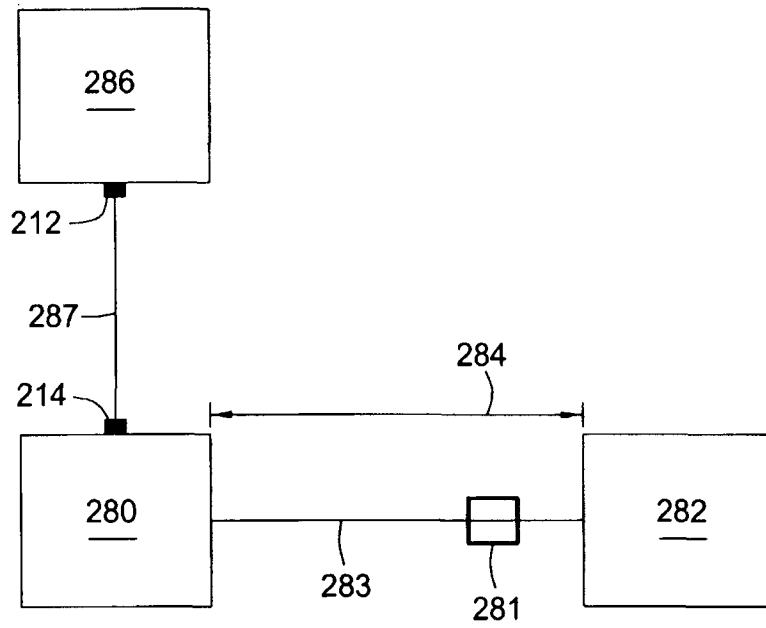


图 2A

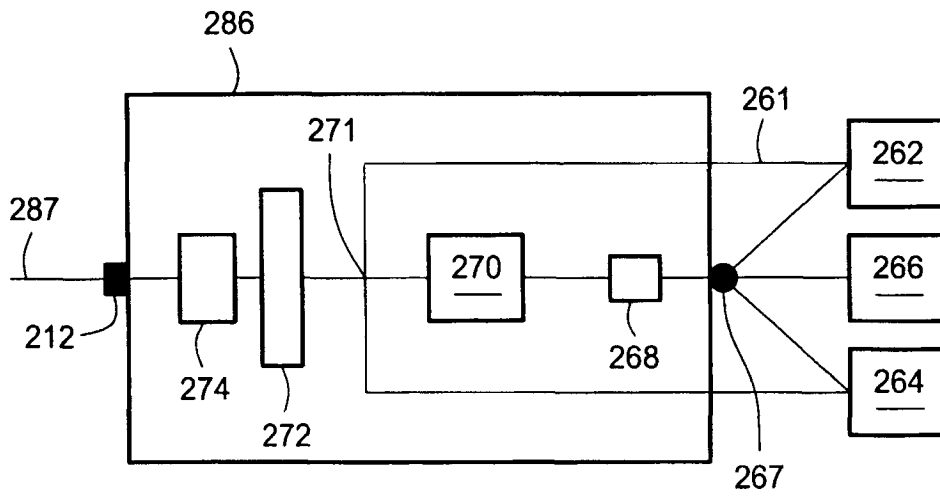


图 2B

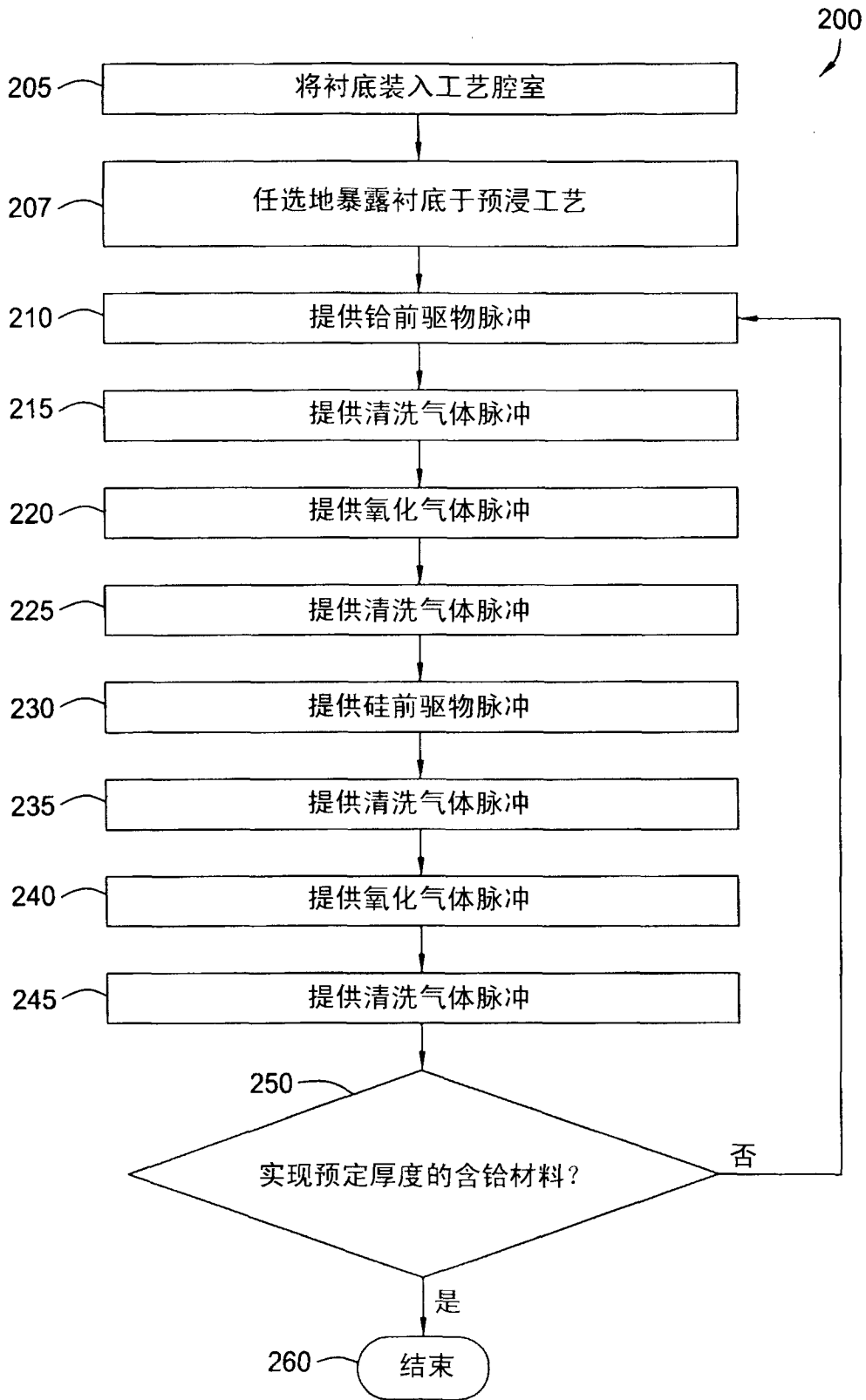


图 3

300 ↙

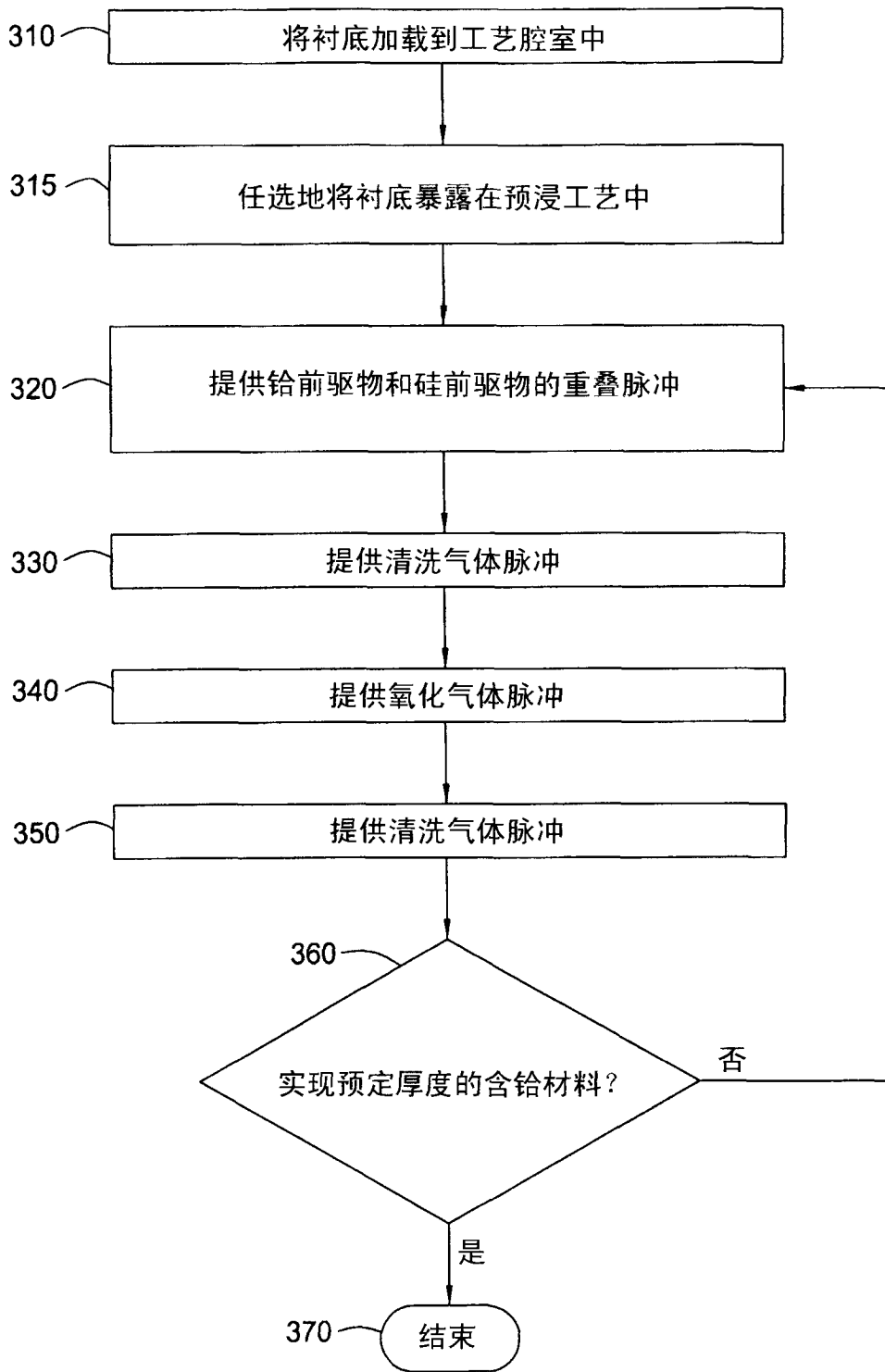
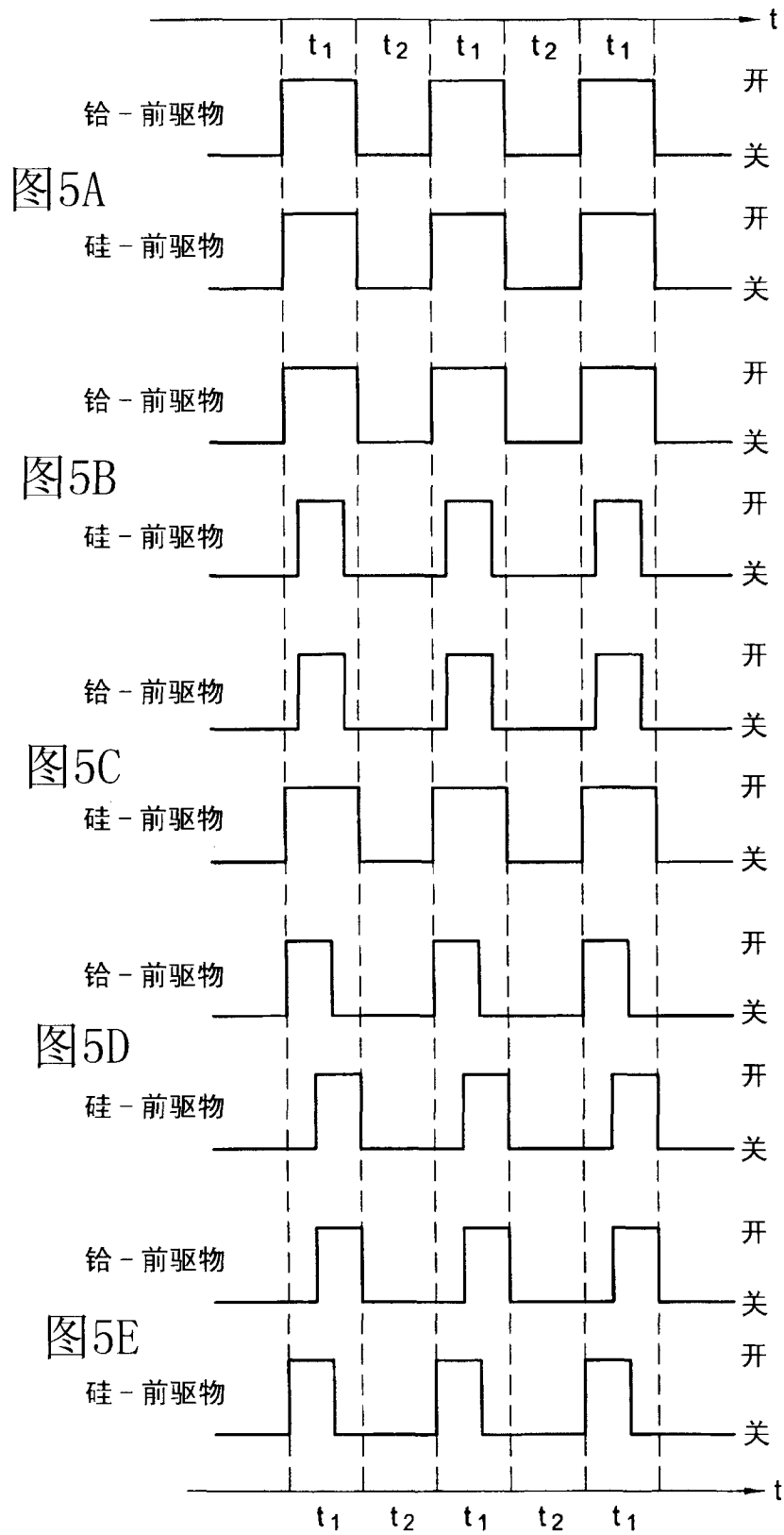


图 4





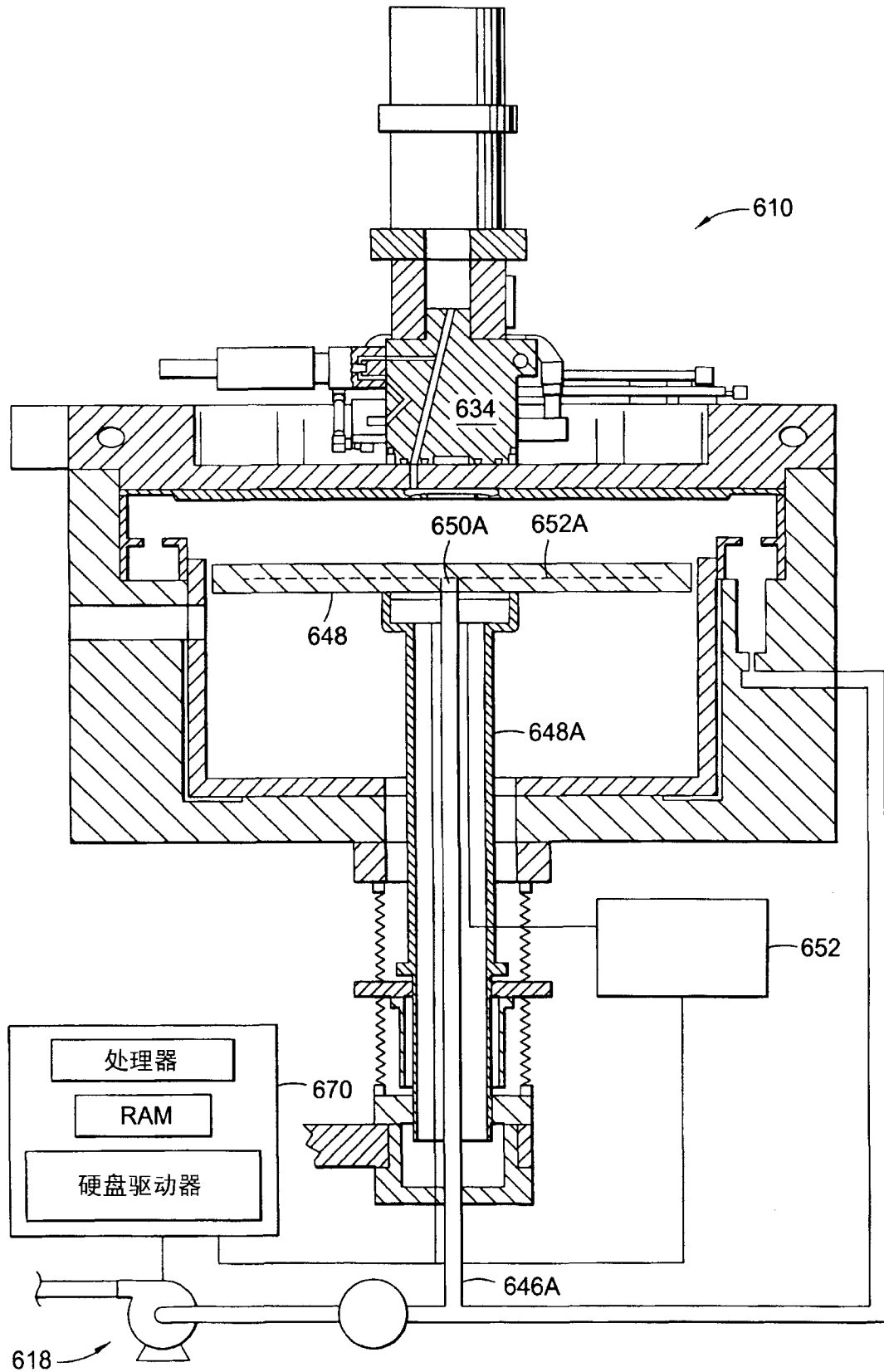


图 6

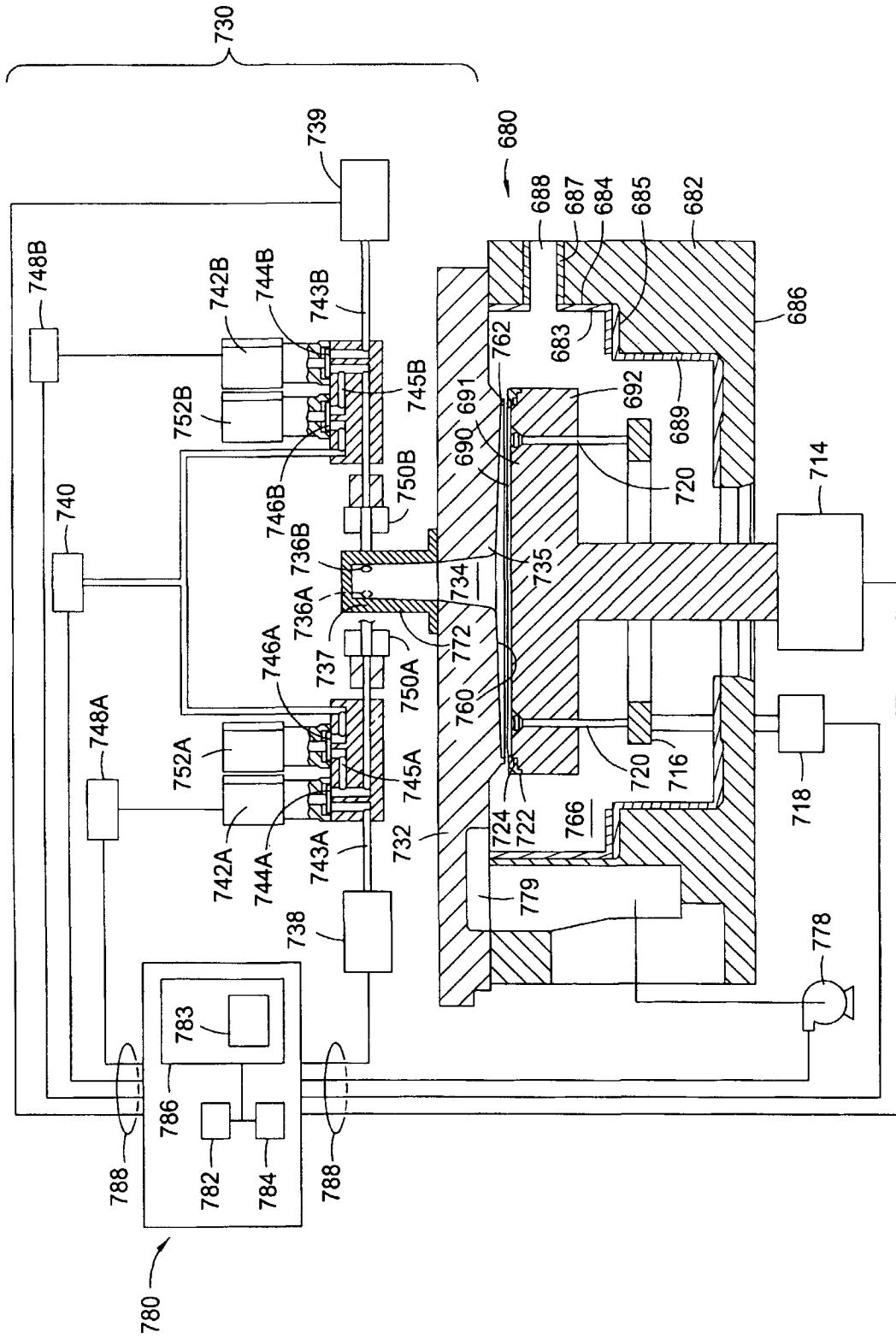


图7

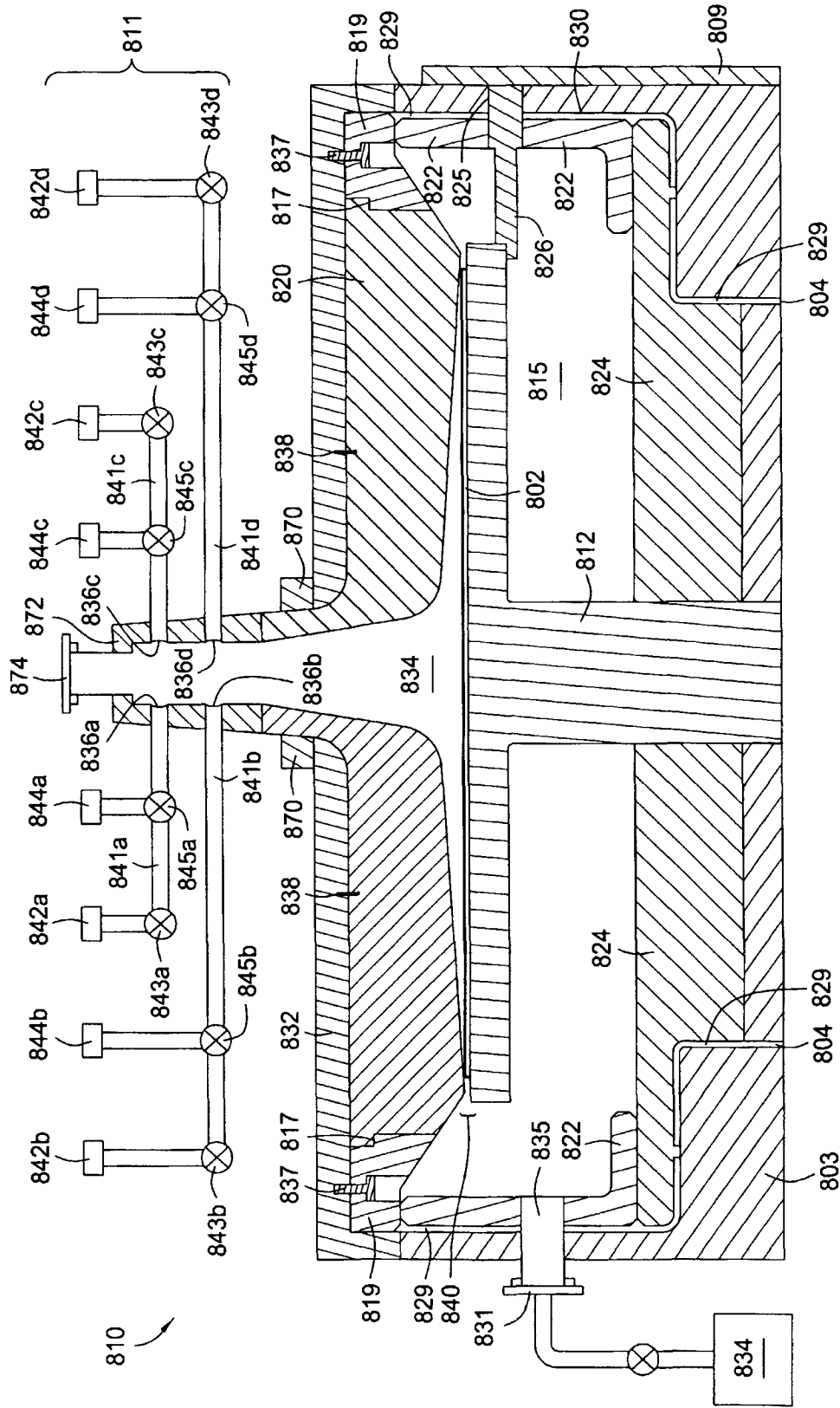


图8

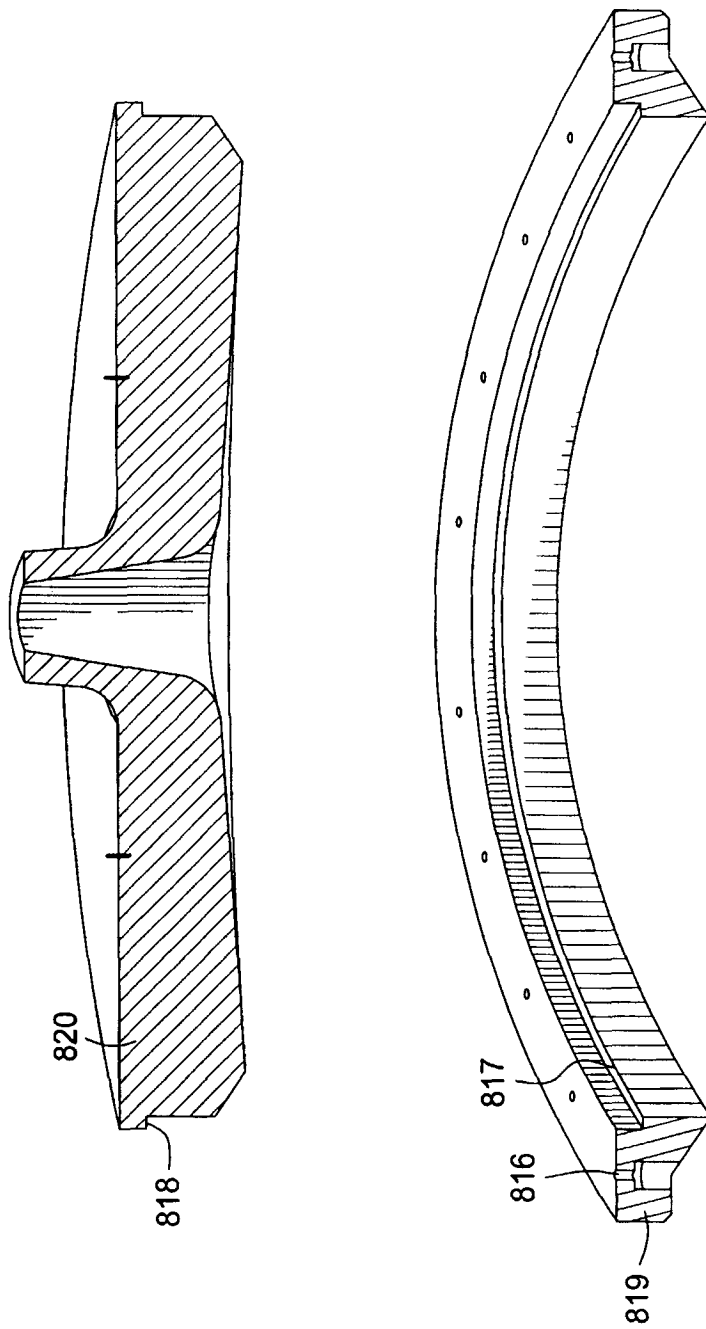


图9A

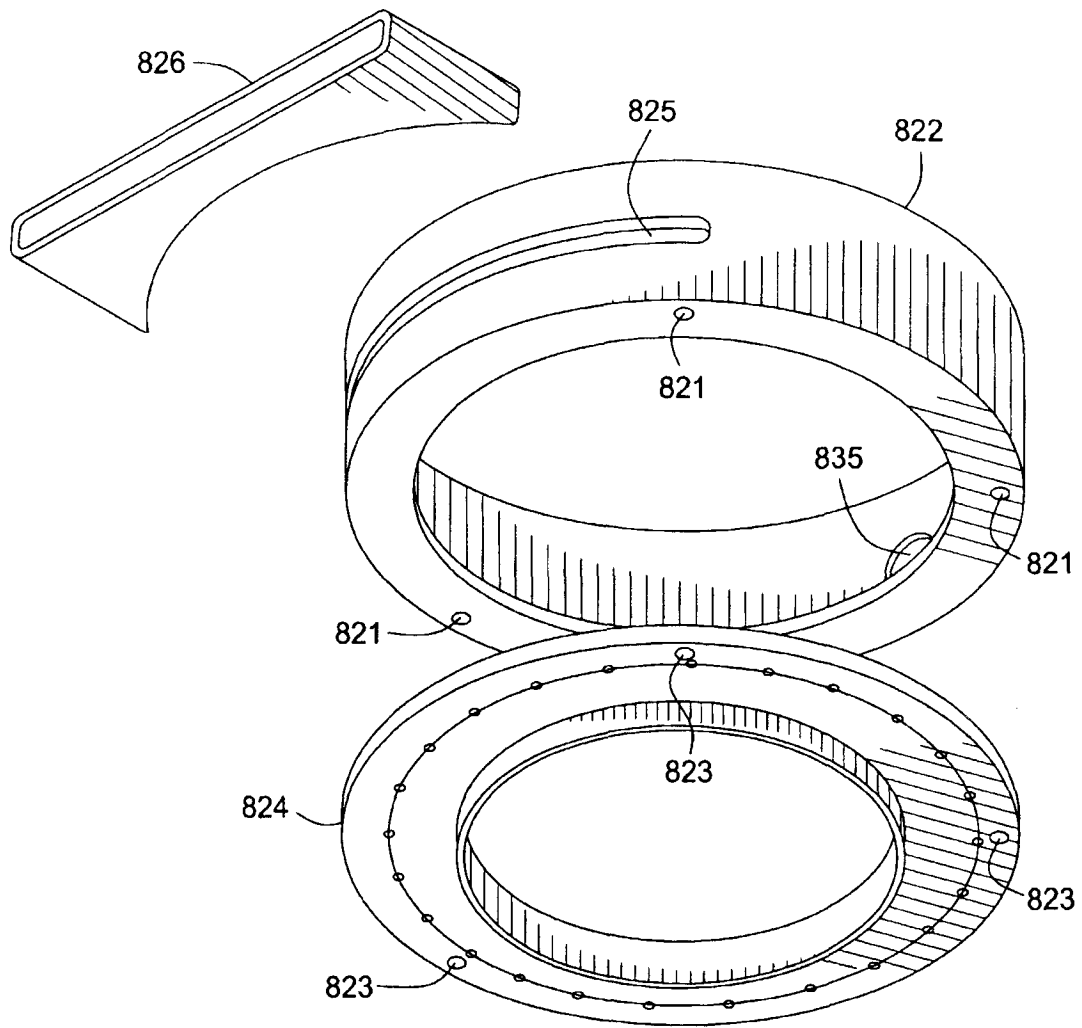


图 9B

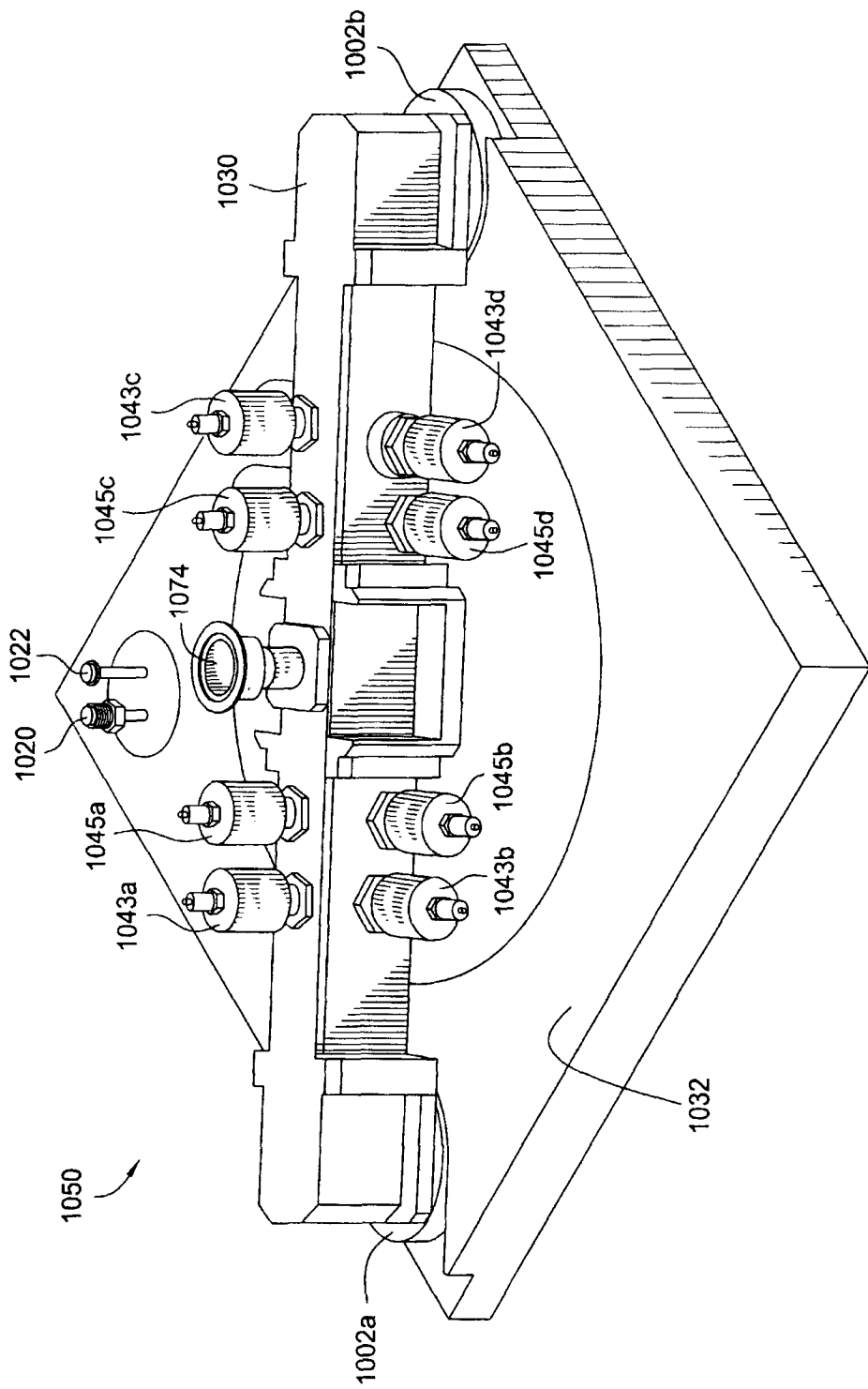


图10