



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104051250 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201410075121.2

(22)申请日 2014.03.03

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104051250 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(30)优先权数据
13/830,322 2013.03.14 US

(73)专利权人 ASM IP 控股有限公司
地址 荷兰,阿尔梅勒

(72)发明人 E·希罗 S·豪克卡

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245
代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.

H01L 21/28(2006.01)

H01L 21/285(2006.01)

(56)对比文件

US 6861350 B1,2005.03.01,

CN 1777976 A,2006.05.24,

US 6271136 B1,2001.08.07,

US 6830998 B1,2004.12.14,

KR 20030002725 A,2003.01.09,

审查员 韩冰

权利要求书3页 说明书19页 附图5页

(54)发明名称

金属薄膜的硅烷或硼烷处理

(57)摘要

氧对一些金属膜的负面作用可以通过使所述膜与包含硅烷或硼烷的处理剂接触而减小或预防。在一些实施方案中,使NMOS栅极堆叠中的一个或多个膜在沉积期间或之后与包含硅烷或硼烷的处理剂接触。

1. 一种用于形成栅极堆叠的方法,其包括:

提供衬底,所述衬底包括电介质材料和在所述电介质材料上的第一含金属薄膜,其中所述第一含金属薄膜包含TaN、TiC、W、TiN、TiAlN或TiAlCN;

使所述第一含金属薄膜与硅烷化合物或硼烷化合物接触;

在所述衬底与所述硅烷化合物或硼烷化合物接触之后,在所述第一含金属薄膜上沉积第二含金属薄膜,其中所述第二含金属薄膜包含TiC、TaC、HfC、TaAlC、TiAlSiC、SiAlSiC、TiAl、TiAlB、TaAlB、TiAlSiB、TaAl、或HfAlSiB。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述第一含金属薄膜为蚀刻停止层或屏障层,并且所述第二含金属薄膜为功函数设定层。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述第二含金属薄膜为碳化钛膜。

4. 如权利要求1所述的方法,其中使所述第一含金属薄膜与硅烷或硼烷化合物接触包括将所述第一含金属薄膜暴露于所述硅烷或硼烷化合物持续1秒与2分钟之间的持续时间。

5. 如权利要求1所述的方法,其另外包括使所述第二含金属薄膜与硅烷或硼烷化合物接触。

6. 如权利要求1所述的方法,其中沉积所述第二含金属薄膜包括原子层沉积工艺,所述原子层沉积工艺包括多个沉积循环。

7. 如权利要求6所述的方法,其中将所述衬底在每个沉积循环中暴露于硅烷或硼烷化合物。

8. 如权利要求1所述的方法,其另外包括在所述第二含金属薄膜上沉积第三含金属薄膜。

9. 如权利要求8所述的方法,其中在沉积所述第二含金属薄膜期间或之后并且在沉积所述第三含金属薄膜之前,使所述衬底与硅烷或硼烷化合物接触。

10. 如权利要求8所述的方法,其中在沉积所述第三含金属薄膜的期间或之后,使所述衬底与硅烷或硼烷化合物接触。

11. 如权利要求10所述的方法,其另外包括在所述第三含金属薄膜上沉积金属薄膜。

12. 如权利要求11所述的方法,其中所述金属薄膜为钨薄膜。

13. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅烷或硼烷选自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。

14. 如权利要求13所述的方法,其中所述硅烷为丙硅烷。

15. 如权利要求1所述的方法,其中原位沉积所述第一含金属薄膜和第二含金属薄膜。

16. 一种用于形成NMOS堆叠的方法,所述方法依次包括:

提供衬底,所述衬底包括先前沉积的电介质材料和氮化钛蚀刻停止层;

使所述蚀刻停止层与硅烷化合物或硼烷化合物接触;以及

在所述蚀刻停止层上沉积含金属层,其中所述含金属层包含TiC、TiAl、TaC、HfC、TaAlC、TiAlSiC、TiAlB、TaAlB、TiAlSiB、TaAl、TaAlSiB或HfAlSiB。

17. 如权利要求16所述的方法,其进一步包括使所述含金属层与硅烷或硼烷化合物接触。

18. 如权利要求16所述的方法,其中通过包括多个沉积循环的原子层沉积工艺沉积所述含金属层,并且其中使所述衬底在至少一个所述沉积循环期间与硅烷或硼烷化合物接

触。

19. 如权利要求18所述的方法,其中所述硅烷或硼烷选自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。

20. 如权利要求16所述的方法,其中使所述蚀刻停止层与硅烷或硼烷化合物接触不增加所述氮化钛层的厚度。

21. 一种减少两个不同含金属薄膜之间界面处氧化的方法,其包括:

提供包括第一含金属薄膜的衬底,其中所述第一含金属薄膜包含TaN、TiC、W、TiN、TiAlN或TiAlCN;

使所述第一含金属薄膜与硅烷化合物或硼烷化合物接触;

在所述衬底与所述硅烷化合物或硼烷化合物接触之后,在所述第一含金属薄膜上沉积第二含金属薄膜,其中所述第二含金属薄膜包含TiC、TiAl、TaC、HfC、TaAlC、TiAlSiC、TiAlB、TaAlB、TiAlSiB、TaAl、TaAlSiB或HfAlSiB并且不同于所述第一含金属薄膜。

22. 如权利要求21所述的方法,其中所述第一含金属薄膜直接形成在电介质材料上。

23. 如权利要求21所述的方法,其中所述第一含金属薄膜为蚀刻停止层或屏障层,并且所述第二含金属薄膜为功函数设定层。

24. 如权利要求21所述的方法,其中所述第二含金属薄膜为碳化钛膜。

25. 如权利要求21所述的方法,其中使所述第一含金属薄膜与硅烷化合物或硼烷化合物接触包括将所述第一含金属薄膜暴露于所述硅烷化合物或硼烷化合物持续1秒与2分钟之间的持续时间。

26. 如权利要求21所述的方法,其另外包括使所述第二含金属薄膜与硅烷或硼烷化合物接触。

27. 如权利要求21所述的方法,其中沉积所述第二含金属薄膜包括原子层沉积工艺,所述原子层沉积工艺包括多个沉积循环。

28. 如权利要求27所述的方法,其中将所述衬底在每个沉积循环中暴露于硅烷或硼烷化合物。

29. 如权利要求21所述的方法,其另外包括在所述第二含金属薄膜上沉积第三含金属薄膜。

30. 如权利要求29所述的方法,其中在沉积所述第二含金属薄膜期间或之后并且在沉积所述第三含金属薄膜之前,使所述衬底与硅烷或硼烷化合物接触。

31. 如权利要求29所述的方法,其中在沉积所述第三含金属薄膜的期间或之后,使所述衬底与硅烷或硼烷化合物接触。

32. 如权利要求31所述的方法,其另外包括在所述第三含金属薄膜上沉积第四金属薄膜。

33. 如权利要求32所述的方法,其中所述第四金属薄膜为钨薄膜。

34. 如权利要求21所述的方法,其中所述硅烷或硼烷选自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。

35. 如权利要求34所述的方法,其中所述硅烷为丙硅烷。

36. 如权利要求21所述的方法,其中原位沉积所述第一含金属薄膜和第二含金属薄膜。

37. 一种用于在刻蚀停止层上沉积金属层的方法,所述方法依次包括:

提供包括蚀刻停止层的衬底,其中蚀刻停止层为氮化钛层;
使所述蚀刻停止层与硅烷化合物或硼烷化合物接触;以及
在所述蚀刻停止层上沉积含金属层,其中所述含金属层包含TiC、TaC、HfC、TaAlC、TiAlSiC、SiAlSiC、TiAl、TiAlB、TaAlB、TiAlSiB、TaAl、或HfAlSiB。

38.如权利要求37所述的方法,其进一步包括使所述含金属层与硅烷或硼烷化合物接触。

39.如权利要求37所述的方法,其中通过包括多个沉积循环的原子层沉积工艺沉积所述含金属层,并且其中使所述衬底在至少一个所述沉积循环期间与硅烷或硼烷化合物接触。

40.如权利要求39所述的方法,其中所述硅烷或硼烷选自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。

41.如权利要求37所述的方法,其中使所述蚀刻停止层与硅烷或硼烷化合物接触不增加所述氮化钛层的厚度。

金属薄膜的硅烷或硼烷处理

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本申请总体上涉及用于为金属薄膜提供保护性处理的工艺。在一些实施方案中，在沉积期间或之后，对在金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFET)(如n型沟道MOSFET(NMOS))的金属栅极和金属电极应用中使用的薄膜进行处理，以预防或减少氧化作用。

[0003] 相关技术的描述

[0004] 在许多加工步骤期间，金属薄膜可如因暴露于大气水分或氧气而易于发生氧化。在多步骤制造工艺中，可在沉积每一薄膜之间，如当在沉积模块之间转移晶片或衬底时发生氧化。氧化造成的问题在于它可以影响给定薄膜或整个堆叠的功函数。并且，一个薄膜的氧化可造成所述膜与第二膜之间界面的氧化，或如果氧能够通过第一膜扩散至第二膜，那么甚至造成第二膜自身的氧化。

[0005] 例如，在MOSFET的典型制造工艺中，蚀刻停止层可易于在形成PMOS堆叠之后并且在形成NMOS堆叠之前发生氧化。蚀刻停止层的氧化可以影响随后形成的NMOS堆叠的功函数，因为它可造成功函数例如从n型移变到p型。在形成栅极堆叠期间沉积的其它层还可以例如在沉积多个薄膜中的每一个之间暴露于氧。

[0006] 参照图1，示出典型的NMOS堆叠100。堆叠100包括电介质层102、第一金属氮化物层104、金属碳化物层106(其中第一金属氮化物层104与金属碳化物层106之间的界面108包括由存在氧(“O”)原子表示的氧化部分)、第二金属氮化物层110以及金属层112。在第一金属氮化物层104与金属碳化物层106之间的界面108处存在氧可以不合需要地堆叠100的功函数从n型移变到p型。

[0007] 在形成堆叠期间，多个层可以多种方式发生氧化；然而，常见的是，在沉积金属碳化物层106之前，第一金属氮化物层104就已经被氧化。即使能够在不存在氧下沉积金属碳化物层106以实现相对纯的金属碳化物层，第一金属氮化物层104中存在的氧也能够向上扩散到金属碳化物层106中。在金属碳化物层106中并且尤其是在界面108处的氧可以不合需要地移变总体堆叠100的功函数。

[0008] 发明概述

[0009] 根据本公开的一些实施方案，用于形成栅极堆叠的方法包括：提供衬底，所述衬底具有电介质材料和在所述电介质材料上的第一含金属薄膜；使第一薄膜与硅烷或硼烷化合物接触；以及，在第一含金属薄膜上沉积第二含金属薄膜。在一些实施方案中，第一薄膜包含选自Ti、Ta、Hf、V、Nb和Zr的金属。在一些实施方案中，第一含金属薄膜为蚀刻停止层或屏障层，并且第二含金属薄膜为功函数设定层。在一些实施方案中，第一含金属薄膜为TiN、TiAlN、Ta₂N或TiAlCN薄膜。

[0010] 根据一些实施方案，第二含金属薄膜包含n型金属。并且在一些实施方案中，n型金属(n-type metal/n-metal)膜包含金属碳化物，如TaC、TiC、HfC、TaAlC、TiAlSiC或SiAlSiC。在一些实施方案中，n型金属为TiAl、TiAlB、TaAlB、TiAlSiB、TaAl或HfAlSiB。在一

些实施方案中,第二含金属薄膜为碳化钛膜。在一些实施方案中,第一含金属薄膜中的金属与第二含金属薄膜中的金属不同。

[0011] 根据用于形成栅极堆叠的方法的一些实施方案,使第一含金属薄膜与硅烷或硼烷化合物接触包括:将第一含金属薄膜暴露于硅烷或硼烷化合物持续约1秒与约2分钟之间的持续时间。一些方法进一步包括使第二含金属薄膜与硅烷或硼烷化合物接触。在一些方法中,沉积第二含金属薄膜包括原子层沉积工艺,所述原子层沉积工艺包括多个沉积循环。

[0012] 根据一些实施方案,在每一沉积循环中,将衬底暴露于硅烷或硼烷化合物。一些方法进一步包括在第二含金属薄膜上沉积第三含金属薄膜。第三含金属薄膜可包含与第二含金属薄膜不同的金属。在一些方法中,在沉积第二含金属薄膜期间或之后并且在沉积第三含金属薄膜之前,使衬底与硅烷或硼烷化合物接触。并且在一些方法中,在沉积第三含金属薄膜期间或之后,使衬底与硅烷或硼烷化合物接触。一些方法进一步包括在第三含金属薄膜上沉积金属。在一些实施方案中,金属为钨。

[0013] 根据一些实施方案,硅烷或硼烷选自自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。并且在一些实施方案中,硅烷或硼烷为丙硅烷。根据一些方法,原位沉积第一含金属薄膜和第二含金属薄膜。

[0014] 根据本公开的用于形成NMOS堆叠的方法的一些实施方案依次包括:提供衬底,所述衬底包括先前沉积的电介质材料和蚀刻停止层;使蚀刻停止层与硅烷或硼烷化合物接触;以及,在第一蚀刻停止层上沉积含金属层。

[0015] 在一些方法中,蚀刻停止层为氮化钛层,并且含金属层包含n型金属。在一些方法中,含金属层包含TiAl、TaC、HfC、TaAlC、TiAlSiC、TiAl B、TaAlB、TiAlSiB、TaAl、TiAlSiC、TaAlSiB或HfAlSiB。一些方法还包括使含金属层与硅烷或硼烷化合物接触。在一些方法中,通过包括多个沉积循环的原子层沉积工艺沉积含金属层,并且在至少一个沉积循环期间,使衬底与硅烷或硼烷化合物接触。在一些实施方案中,硅烷或硼烷选自自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。并且在一些方法中,使蚀刻停止层与硅烷或硼烷化合物接触不增加第一金属氮化物层的厚度。

[0016] 附图简述

[0017] 将根据旨在说明而非限制本发明的优选实施方案的详细描述和附图更好地理解本发明,并且在所述附图中:

[0018] 图1为含有氧化部分的栅极堆叠的示意性截面侧视图;

[0019] 图2为根据本发明的一些实施方案的电极结构的示意性横截面侧视图,其包括NMOS堆叠,所述NMOS堆叠包括电介质层、第一金属氮化物层、金属碳化物层、第二金属氮化物层和金属层;以及

[0020] 图3A至图3C为总体上示出根据一些实施方案,在形成薄膜堆叠的过程期间,对电介质层或氮化钛层进行保护性处理的流程图。

[0021] 图4A至图4C为总体上示出根据一些实施方案,在形成薄膜堆叠的过程期间,对氮化钛或碳化钛层进行保护性处理的流程图。

[0022] 图5为示出根据一些实施方案,通过ALD形成薄膜的方法的流程图,其中在去除过量第二反应物和副产物之后供给保护性处理。

[0023] 优选实施方案的详细描述

[0024] 本公开提供用于在一种或多种包含金属的薄膜中减少或预防不合需要的氧化作用的方法。可以使用已知的气相沉积工艺,如原子层沉积(ALD)或化学气相沉积(CVD)工艺来沉积薄膜。在一些实施方案中,用于减少氧化的方法可以包括应用于沉积的薄膜的氧屏障材料或预防性处理。然而在一些实施方案中,可以作为用于形成薄膜的ALD或CVD方法的一部分提供保护性处理。保护性处理可包括将待处理薄膜暴露于硅烷或硼烷化合物。所述处理可减少或大致上预防薄膜氧化以及氧可能在薄膜与覆盖层的界面处的积累。

[0025] 在许多情况下,抗氧化性是重要的。例如,在栅极堆叠中,即使堆叠中的少量氧也可以改变堆叠的电性质(即 eWF),从而使得所述堆叠不适用于它的预期目的。此外,包括膜和膜堆叠的沉积,而不暴露于空气或环境湿气的加工可能是昂贵、困难和/或过于复杂的。在制造过程中,在一个膜沉积期间或之后,对其应用预防性处理可不仅减少或预防所述膜的氧化,而且可减少或预防在后续加工步骤期间的覆盖膜氧化。因此,使用保护性处理可以简化加工,同时也控制了成本。

[0026] 另外,尽管被描述为具有预防性,但是所述处理还可减少如因先前加工步骤或运输而已经存在于膜中的氧的有害作用。处理中使用的材料可去除或隔离薄膜中或薄膜表面上可能存在的氧。在一些实施方案中,处理一个薄膜可有益于后续层或后续膜,因为处理可预防氧向上迁移到那些层中。

[0027] 在不固守任何具体理论的情况下,在用硅烷或硼烷处理期间引入金属膜中的硅或硼通过形成氧化硅或氧化硼而减少氧与金属之间的键。氧可在处理时便存在于膜中,或膜可随后暴露于氧。例如,如果用硅烷或硼烷处理氧化的TiN膜,那么TiO₂被还原回TiN。经过处理的金属膜中Si和/或B的存在还可以通过允许氧相对于金属膜的金属优先与Si和/或B结合,而如在后续加工步骤期间充当氧化的屏障。

[0028] 在一些实施方案中,硅烷或硼烷处理可以用于减小金属薄膜(如碳化钛膜)的电阻率。

[0029] 在一些实施方案中,沉积金属薄膜并随后使其接受保护性处理,所述保护性处理可包括暴露于硅烷或硼烷。例如,金属薄膜可通过已知的沉积工艺(如通过CVD工艺)形成,并接着暴露于硼烷或硅烷,如丙硅烷或乙硅烷。

[0030] 在一些实施方案中,可在沉积金属膜期间提供保护性处理,而不是在沉积之后应用处理,或另外在沉积之后也应用处理。也就是说,可在沉积期间间歇地应用处理。例如,在用于形成金属薄膜(如金属氮化物或金属碳化物薄膜)的原子层沉积工艺中,衬底可间歇地暴露于硅烷或硼烷。在一些实施方案中,衬底在每一沉积循环中、在一定数目的沉积循环之后或在已经完成所有沉积循环之后暴露于硅烷或硼烷。

[0031] 在一些实施方案中,所处理的薄膜包含选自由Ti、Ta、W组成的组的一种或多种金属。在一些实施方案中,所处理的薄膜包含Ta、Ti或W,如Ta₂N₅膜、TiC膜或W膜。在一些实施方案中,所处理的薄膜包含TiAl、TaC、HfC、TaAlC、TaAlB、TaAl、SiC、HfAlSiB等。在一些实施方案中,薄膜包含n型金属,如钛。在一些实施方案中,在集成电路加工期间,如在形成栅极堆叠期间沉积薄膜,如以下更详细地描述。尽管本文总体上关于在制造NMOS晶体管期间沉积的膜进行描述,但是熟练技术人员将认识到可以在含金属膜暴露于或可暴露于氧的其它情况中使用本文所描述的方法。

[0032] 在一些优选实施方案中,处理剂包含一种或多种硅烷或硼烷,或硅烷和硼烷的混

合物。硅烷或硼烷可选自以下：硼烷、乙硼烷、丙硼烷、硅烷、甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷或两种或两种以上这些物质的混合物。处理剂如在一个或多个ALD循环期间可以短暂脉冲方式提供，或如正在处理先前沉积的膜时可被提供较长时间段。可以控制时间长度以实现薄膜中硅或硼的所需量。

[0033] 在一些实施方案中，在保护性处理期间，反应腔室内的压力在约0.1托与约50托之间，但是压力可以在约0.5托与约5托之间。

[0034] 在一些实施方案中，反应腔室内的温度在约350℃与约450℃之间，但是它可以在380℃与约420℃之间，或优选地在约390℃与约420℃之间。

[0035] 在一些实施方案中，暴露于处理剂的持续时间可为约1秒至约60秒或更多。如果处理较厚的膜，如当完成的膜在保护性处理之前已经或先前沉积好，那么可能需要较长时期，如至少约10秒。并且当将处理步骤并入沉积循环中时，可能需要较短时期，如约1秒、2秒或3秒。在一些实施方案中，处理可包括暴露于处理剂小于1秒。

[0036] 栅极堆叠应用

[0037] 本文所公开的工艺可应用于多种情况，其中保护层免于氧化或减少氧对氧化层性质的影响可能是有益的。尽管主要在制造NMOS晶体管（其可包括平面“取代栅极”器件以及多栅极晶体管，如FinFET）的情况下说明，但是熟练技术人员将知道可以利用所公开方法的其它相关情况，如需要n型金属的存储器结构的金属电极。

[0038] 在本公开的情况下，保护性处理是指将衬底上的包含金属的薄膜暴露于包含硅烷或硼烷的处理剂。处理剂可与薄膜上或薄膜中可能存在的氧或者与薄膜后续暴露于氧或氧化剂时的氧反应。在一些情况下，至少一些氧与薄膜中的金属原子结合，并且在暴露于包含硅烷或硼烷的处理剂的情况下，通过优先形成氧化硅或氧化硼减少了金属氧键。硅烷或硼烷剂还可结合没有与金属结合的氧，如可以污染物（如水、羟基等）形式存在的氧。

[0039] 如以上提到的，处理剂包含一种或多种硅烷和/或硼烷，如甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷和丙硼烷。

[0040] 可以蒸汽或液体形式应用处理剂。然而，通常通过提供处理剂的气相脉冲来进行处理。应用处理剂的时间长度可例如根据正在处理的膜的厚度和氧化量或对氧化剂的预期暴露而变化。在一些实施方案中，使处理剂与膜接触约1秒至约10分钟、约2秒至约5分钟、约10秒至约2分钟，或约20秒至约60秒的时期。然而，可以利用更短或更长的暴露。例如，在一些实施方案中，处理剂可以相对短的如小于约1秒的脉冲方式应用。在一些实施方案中，将部分或完全沉积的膜浸泡在处理剂中，如持续1秒或更多、10秒或更多、20秒或更多、30秒或更多，或60秒或更多。在一些实施方案中，浸泡可持续至少一分钟、两分钟、五分钟、十分钟或更多。可以由熟练技术人员根据具体情况，如膜的类型、膜的厚度、膜的现有氧化量以及预期的暴露于氧化剂的类型来确定具体处理时间。

[0041] 在一些实施方案中，保护性处理不增加薄膜的厚度，以使接受保护性处理的薄膜（或多个薄膜）不会明显厚于未接受这种处理的薄膜。

[0042] 在一些实施方案中，根据已知工艺（如ALD或CVD工艺）沉积包含金属的薄膜。在已经完全沉积薄膜之后，接着可以对薄膜应用保护性处理。然而，在一些实施方案中，保护性处理形成沉积工艺的一部分。例如，在使用ALD工艺时，保护性处理可包括至少一个ALD循环的一个步骤。在一些情况下，在一定数目的ALD循环或所有ALD循环中提供保护性处理。例

如,保护性处理可在每个ALD循环中作为单独的脉冲提供,或每2、3、4、5、10、20或更多个ALD循环提供。对于CVD沉积,CVD沉积工艺可在沉积期间中断一次或多次以提供处理剂。在一些实施方案中,在沉积工艺中以持续脉冲或暴露的形式应用保护性处理。

[0043] 在一些实施方案中,在沉积待保护免于氧化的薄膜之前,对衬底应用保护性处理。例如,处理衬底表面上氧化膜可预防氧从所述膜迁移到随后沉积在经过处理的膜上并且将受益于免于氧化的保护的膜。

[0044] 如以上所讨论,除还原金属氧化物并因此解决先前暴露于氧化剂的问题之外,使用保护性处理还可保护金属薄膜免于因后续暴露于氧而氧化。使用保护性处理还可至少部分地保护沉积在经过处理的薄膜上的一个或多个膜。

[0045] 参照图2,示出NMOS堆叠200的示例性实施方案。堆叠200包括电介质层202(如氧化硅)、第一蚀刻停止层或底部屏障层204(如氮化钛(TiN)层)、第一n型金属层(此处示为金属碳化物层206,如碳化钽(TaC))、第二金属氮化物层208,以及金属层210(如钨(W)层)。将源自保护性处理的硅212的存在示为含于第一金属氮化物层204内。虽然硅212可形成任何一个或一个以上所示层的一部分或含于其中,但是图2示出硅212或多或少位于第一金属氮化物层204与n型金属层206的界面处。在不受任何具体理论束缚下,据信这个界面或近界面区域可决定或影响总体堆叠200的功函数。因此,限制如氧或铝的材料迁移(其可随着层变得更薄而更易发生)可帮助保护堆叠200的功函数或另一特性。因此,在一些实施方案中,如在此处示出的实施方案中,作为沉积蚀刻停止层204的一部分或在沉积n型金属层206之前提供保护性处理可能尤其有益,其中保护性处理可至少在蚀刻停止与n型金属膜(如所示出的第一金属氮化物层204与金属碳化物层206)之间的界面或接近所述界面处提供硅212(或硼)。在一些实施方案中,一旦已将衬底放置在腔室中以沉积n型金属层,但在开始沉积n型金属层之前,即对第一蚀刻停止层204应用保护性处理。当然,可利用处理以在任何两层之间的界面处提供Si或B。

[0046] 在一些实施方案中,接受保护性处理的蚀刻停止层(或底部屏障层)可以包含TiN、TaN或本领域中已知的其它材料。并且除TaC之外的材料可以用作n型金属层(包括其它对氧敏感的n型金属膜),如TiAl、TiC、HfC、TaAlC、TaAlB、TaAl、SiC、HfAlSiB。将受益于所述处理的其它类型的膜将对熟练技术人员显而易见。

[0047] 保护性处理的使用可以结合至少一些可以在初始或在后续暴露时(如在从一个腔室运输到另一个期间)存在的氧。使用保护性处理还可还原薄膜(如第一金属氮化物层204)的至少一些先前氧化的部分。例如,可接受已含有蚀刻停止层(或底部屏障层)(如TiN层)的衬底,并且可以如本文所描述通过在后续加工之前暴露于处理剂来处理所述层。

[0048] 堆叠200中多个层的厚度可变化,但是在一些实施方案中,如在图2中示出的实施方案中,第一金属氮化物层204可为约5 Å至约20 Å厚(例如,约15 Å厚),并且第二金属氮化物层可为约30 Å至约50 Å厚。使用如目前所公开的保护性处理可以在减小堆叠(如堆叠200)中多个层的厚度以实现更小的电子器件和电路的场合中具有特定用途。

[0049] 可以在沉积每一薄膜之前、期间或之后,对层202、204、206、208或210中的任何一个或多个应用本文所公开的保护性处理。在一些实施方案中,优选处理层204和206中的一个或两个。在一些实施方案中,可优选处理层204、206和208中的一个或多个。已经提到在形

成NMOS功函数设定层(如示出的n型金属层206)之前或期间使用保护性处理;然而,可以另外或替代性地在沉积第一蚀刻停止层(第一金属氮化物层204)之前或期间应用处理剂。在一些实施方案中,对第一金属氮化物层204使用保护性处理可消除或减少对任何后续层或至少NMOS功函数设定层206进行这种处理的需要。类似地,在形成n型金属层206之前、期间或之后使用保护性处理可消除或减少对后续层进行类似处理的需要,特别是当对n型金属层206所应用的处理保持总体堆叠200的功函数而与后续层208或210的中度氧化无关时。

[0050] 然而,在一些实施方案中,处理第二金属氮化物层208和/或金属层210可能是有益的。与下层一样,保护性处理可还原那些层的氧化部分、清除氧污染物,和/或预防当暴露于污染物或大气时发生后续氧化。

[0051] 可以使用相同的应用保护性处理的方法,而与正在讨论的层无关。在一些实施方案中,作为沉积循环的一部分,以脉冲提供处理剂。在一些实施方案中,将沉积膜、沉积膜的部分浸泡在处理剂中。例如,可以将保护性处理并入用于形成层204、206、208或210中的任何一个的ALD工艺中。并且可以在每个ALD循环中或仅在一些循环中提供处理剂。在CVD工艺的情况下,处理可以在沉积工艺期间,当其它前体正暴露于衬底时并入,或可以在已经完成膜沉积并且所有前体都已与衬底反应并且已经从反应空间清除过量反应物之后提供。在一些实施方案中,CVD可用于将膜沉积至第一厚度,CVD可以停止并且清洗反应腔室,所述厚度可以暴露于处理剂,并且CVD可以继续以给膜增加额外厚度。这可以根据需要重复多次以获得具有所需厚度的膜。此外,可以在最终沉积之后应用最终处理。

[0052] 再次参照图2,在一些实施方案中,在可包含电介质材料(如氧化铪)的电介质层202上沉积第一金属氮化物层204。可在沉积第一金属氮化物层204之前、期间和/或之后应用保护性处理。在一些实施方案中,即使在沉积第一蚀刻停止层时使用了保护性处理,也需要在沉积NMOS功函数设定层(如n型金属层206)之前,对完成的第一蚀刻停止层(如TiN层)应用保护性处理。例如,如果从沉积第一金属氮化物层204的时间和沉积n型金属层206的时间已经过去了一些时间。这种延迟可增加第一金属氮化物层将暴露于水、空气等的机会。

[0053] 图3A示出一种可能的工艺,其中在步骤302中提供具有电介质材料的衬底,并且在步骤304中在所述电介质层上沉积金属氮化物层(如氮化钛蚀刻停止层)。接着在步骤306中对完成的氮化钛蚀刻停止层应用保护性处理。在步骤306中应用的保护性处理可以浸泡方式应用,并且可还原TiON和/或结合于TiN层中(尤其是近表面处)的游离氧。步骤306的持续时间可为例如约30秒至约4分钟。持续时间可取决于氮化钛层的厚度并且可由熟练技术人员根据具体情况进行调整。在一些实施方案中,如果在较高压力和/或较高温度下执行步骤306,那么可以缩短持续时间。

[0054] 图3B示出一种工艺,其中在步骤312中提供具有电介质材料的衬底,并且在步骤314中对所述电介质层应用保护性处理。接着在步骤316中通过已知方法沉积氮化钛。在这个工艺中,可通过保护性处理结合电介质层上或电介质层中可能存在的游离氧,以使所述游离氧不可用于氧化在步骤316中沉积的钛。在电介质材料接受保护性处理的一些实施方案中,保护性处理可能不预防其它层的后续氧化,但是它可预防电介质中的氧向上扩散到其它层中。

[0055] 图3C示出一个工艺,其中在步骤322中提供具有电介质材料的衬底,并且在步骤324中通过ALD方法沉积氮化钛膜,在所述步骤324中将保护性处理并入一个或多个沉积循

环中。保护性处理可以仅在一个沉积循环中提供或可在一定数目的循环中构成一个步骤，如每隔一个循环或每三个、四个、五个、六个、七个循环等。

[0056] 在一些实施方案中，在步骤324中沉积氮化钛层可包括ALD工艺，所述ALD工艺具有以下步骤：

[0057] 1. 向反应空间提供钛前体，如卤化钛；

[0058] 2. 大致上清洗和/或排空过量的钛前体和反应副产物；

[0059] 3. 向反应空间提供供氮反应物，如 NH_3 、肼、或N和H的自由基/离子（如在PEALD工艺中）；

[0060] 4. 大致上清洗和/或排空过量的供氮反应物和反应副产物；以及

[0061] 5. 向反应空间提供包含硅烷或硼烷的保护性处理剂。

[0062] 可以在每个ALD循环或仅一些ALD循环中包括步骤5。因此，可以在引入步骤5之前，将步骤1-4重复若干次。步骤5也可在任何ALD循环之前使用或仅用作第一ALD循环中的第一步骤。

[0063] 再次参照图2，可以在第一金属氮化物层204上沉积n型金属碳化物层206。可在沉积n型金属层206之前、期间和/或之后应用保护性处理。图4A示出一种可能的工艺，其中在步骤402中提供氮化钛层，并且在步骤404中在氮化钛层上沉积n型金属层（如碳化钛层）。接着在步骤406中对完成的碳化钛层应用保护性处理。在一些实施方案中，在沉积功函数设定n型金属层206期间或之前应用保护性处理可有助于最小化在集群或分群工艺中在n型金属层206等待第二金属氮化物层208时膜中的氧存在量。在步骤406中应用的保护性处理可包括将沉积的碳化钛层浸泡在包含硅烷或硼烷的处理剂中。保护性处理可还原或结合于TiC膜中的氧污染物。

[0064] 图4B示出一种工艺，其中在步骤412中提供氮化钛层，并且在步骤414中对氮化钛层应用保护性处理。接着在步骤416中通过已知方法沉积碳化钛。在这个工艺中，可通过保护性处理剂结合氮化钛层中或氮化钛层上可能存在的游离氧，以预防或减少在步骤416中沉积的碳化钛的氧化。

[0065] 其它材料也可受益于根据本公开的保护性处理的应用。所有NMOS功函数层（如纯金属（如Al和Ti）或过渡金属氮化物、碳化物、硼化物、硅化物等）都可受到氧掺入，从而使得其更为p型。因此，可以对包含任何这些材料的膜应用保护性处理。

[0066] 图4C示出一个工艺，其中在步骤422中提供氮化钛，并且在步骤424中通过ALD方法沉积碳化钛，在所述步骤424中将保护性处理并入一个或多个沉积循环中。例如，保护性处理可仅在一个循环中构成一个步骤或可在一定数目的循环（如每隔一个循环或每三个、四个、五个、六个、七个循环等）中构成一个步骤。

[0067] 在一些实施方案中，在步骤424中沉积碳化钛层可包括ALD工艺，所述ALD工艺具有以下步骤：

[0068] 1. 向反应空间提供钛前体，如卤化钛（或其它过渡金属卤化物）；

[0069] 2. 大致上清洗和/或排空过量的钛前体和反应副产物；

[0070] 3. 向反应空间提供供碳反应物，如含有金属-碳键的化合物，包括金属烷基化合物（例如，TTBA和TMA）；

[0071] 4. 大致上清洗和/或排空过量的供碳反应物和反应副产物；以及

[0072] 5. 向反应空间提供包含硅烷或硼烷的保护性处理剂。

[0073] 可以在每个ALD循环或仅一些ALD循环中包括步骤5。因此, 在一些实施方案中, 可以在引入步骤5之前, 将步骤1-4重复若干次。步骤5也可在任何ALD循环之前使用或仅用作第一ALD循环中的第一步骤。当第一金属氮化物层204已经被氧化时, 如当第一金属氮化物层已经充当之前工艺中的蚀刻停止层时, 在用于沉积n型金属层206的任何ALD循环之前应用保护性处理可能是合乎需要的。在这些情况下, 可能需要在沉积n型金属层206之前, 以浸泡包含硅烷或硼烷的处理剂的方式来应用保护性处理。在处理了TiN层204的一些实施方案中, 在沉积n型金属层206期间或之后不利用保护性处理。然而, 在已处理了第一金属氮化物层204的一些实施方案中, 可能仍需要在沉积n型金属碳化物层206期间或之后应用保护性处理。

[0074] 在一些实施方案中, 含有使用本文所公开的方法制造的n型金属薄膜的NMOS堆叠显示小于约 10^{-2} A/cm²、小于约 10^{-3} A/cm²或小于约 3×10^{-4} A/cm²的泄漏(J_g) (在-1V应力下)。

[0075] 在本公开的一些实施方案中, 可以形成n型金属薄膜, 其中薄膜的等效氧化物厚度或EOT可以小于约1.3nm、小于约1.2nm、优选小于约1.1nm, 或小于约1.05nm。

[0076] 在本公开的一些实施方案中, 可以形成n型金属膜, 其中有效功函数或eWF可以为约4.0eV至约4.4eV、约4.05eV至约4.35eV, 或约4.1eV至约4.25eV。

[0077] 在一些实施方案中, 相对于不进行保护性处理的TiC膜, 使用如硅烷(例如, 乙硅烷或丙硅烷)的保护性处理可以减小n型金属薄膜的电阻率。在一些实施方案中, 电阻率减小高达或多达约30%、高达或多达约40%, 或者高达或多达约50%。在一些实施方案中, 如在沉积之后以浸泡方式应用保护性处理的实施方案中, 电阻率减小可多达约5%、多达约10%, 或多达约20%。

[0078] 再次参照图2, 可通过任何已知方法沉积金属层210。可在沉积金属层210之前、期间和/或之后应用保护性处理。在一些实施方案中, 提供第二金属氮化物层208, 并且在金属氮化物层208上沉积金属层210。可以在n型金属层206上沉积第二金属氮化物层208。类似于第一金属氮化物层212, 可在沉积第二金属氮化物层208之前、期间和/或之后应用保护性处理。在这个工艺中, 可通过保护性处理结合第二金属氮化物层208上或所述第二金属氮化物层208中可能已经存在的游离氧, 以使随后沉积的钨不氧化。减少第二金属氮化物层208中游离氧的量可具有以下附加益处: 减小可以在后续工艺(如下游热加工)期间向下扩散到堆叠200中的氧量、可以实际上到达功函数层(即, n型金属层206或其它合适层(如TaC))的扩散量。

[0079] 可对完成的金属层210应用保护性处理。可以浸泡方式对沉积的金属膜应用保护性处理。在一些实施方案中, 通过将保护性处理并入一个或多个沉积循环中的ALD方法沉积金属层。例如, 保护性处理可仅在一个沉积循环中构成一个步骤或可在一定数目的循环(如每五个、十个、二十个循环等)中构成一个步骤。

[0080] 此外, 虽然在处理NMOS堆叠中的薄膜的情况下说明, 但是也可以处理其它含金属膜。使用本文所公开的方法和材料制造和/或处理的金属薄膜的确切组成可变化。例如, 根据本公开制造的碳化钛膜可含有许多不同的元素组分, 其部分地取决于所用保护性处理的类型而包括但不限于钛、铝、碳、硅和/或硼。

[0081] 在一些实施方案中, 处理之后的膜中存在的硅烷或硼烷的原子百分比可以大于约

10%、大于约25%或大于约35%。在以浸泡方式应用保护性处理的实施方案中,在经过处理的那些表面上的硅烷或硼烷可能非常浓缩,而在那些表面以下,浓度则快速下降。在作为沉积工艺(如在ALD工艺中)的一部分应用保护性处理的实施方案中,硅烷或硼烷浓度可为约5%至约50%。

[0082] 沉积方法

[0083] 如以上所讨论,除处理沉积膜之外,本文提供的方法允许衬底表面上沉积保形金属薄膜期间进行处理。

[0084] 根据一些实施方案,使用ALD或准ALD工艺,其中将材料(如硅或硼)掺入金属薄膜中并且保护膜免于氧化。在一些实施方案中,将保护性处理并入沉积工艺的一个或多个循环中。在一些实施方案中,在完成所有沉积循环之后,对金属薄膜应用保护性处理。在一些实施方案中,保护性处理是在沉积工艺之前应用以制备下伏面或用作沉积工艺中的第一步骤。

[0085] 根据一些实施方案,使用ALD或准ALD工艺来形成金属膜。例如,可以形成NMOS堆叠中的一个或多个膜。示例性NMOS堆叠可包括电介质层(如氧化铪(HfO_2)层)、在电介质上的第一含金属膜(如金属氮化物,例如氮化钛(TiN))的薄层、在第一含金属膜上的第二含金属膜(如碳化物,例如碳化钛(TiC))、在第二含金属膜上的第三含金属膜(如金属氮化物,例如 TiN),以及在第三含金属膜上的金属层(如钨)。在一些实施方案中,一个或多个这些层中可存在一种或多种其它元素。例如,如在处理之后,一个或多个层可进一步包含硅或硼。

[0086] 在一些实施方案中,NMOS堆叠包括电介质层、在电介质层上的第一金属氮化物层、在第一金属氮化物层上的金属碳化物层、在金属碳化物层上的第二金属氮化物层,以及在第二金属氮化物层上的金属层。在一些实施方案中,将每一覆盖层直接沉积在下伏层上并且接触所述下伏层。

[0087] 在一些实施方案中,NMOS堆叠包括电介质层(如 HfO_2)、在电介质上的第一氮化钛层、在第一氮化钛层上的碳化钛层、在碳化钛层上的第二氮化钛层,以及在第二氮化钛层上的钨层。

[0088] 可在NMOS堆叠的一个或多个这些各别薄膜的沉积工艺中使用保护性处理。在一些实施方案中,在沉积一个或多个薄膜之前使用保护性处理。在一些实施方案中,在沉积一个或多个薄膜之后使用保护性处理。当然,可通过包括一个或多个处理步骤的ALD或准ALD工艺沉积其它金属膜。

[0089] 在一些实施方案中,保护性处理不会增加薄膜的厚度。随着越来越薄的膜变得越来越合乎需要和必需,这是尤其有益的,因为伴随较薄膜的一个问题是与较厚膜相比,氧可以更易于扩散通过并且氧化所述较薄膜,而较厚膜中仅上部会氧化。本领域技术人员将易于认识到,保护性处理可以为许多不同的功能性薄膜提供益处。

[0090] 根据本公开的一些实施方案,在制造多个薄膜时使用保护性处理如以形成NMOS堆叠可以使膜的电阻率低于不使用保护性处理所制造的膜,低多达约30%。在一些实施方案中,硅或硼(保护性处理的组分)的存在可用来减小膜的总体电阻率。

[0091] 在一些实施方案中,使用保护性处理可消除或减少对利用原位或集群制造工艺的需要。在一些实施方案中,使用保护性处理可允许在低于普通工艺的真空下执行制造工艺。然而,在一些实施方案中,将高真空、集群和/或原位工艺与保护性处理合乎需要地组合。

[0092] 在一些实施方案中,可以控制以实现期望的结果的一些变量包括但不限于所用保护性处理的压力、温度、持续时间以及量。在一些实施方案中,反应腔室内的压力在约0.1托与约10托之间。在一些实施方案中,压力在约0.5托与约5托之间。在一些实施方案中,反应腔室内的温度在约350°C与约450°C之间。在一些实施方案中,温度在约380°C与约420°C之间,并且优选在约390°C与约420°C之间。

[0093] 根据一些实施方案,使用保护性处理的处理、循环步骤、脉冲或浸泡的持续时间在约1秒与约60秒之间。如果处理较厚的膜,如当完成的膜在用保护性处理进行处理之前已经或先前沉积好,那么可能需要较长时间,如至少约10秒。并且当将处理步骤并入沉积循环中时,如在形成金属碳化物或金属氮化物层中,可能需要较短时间,如约2-3秒或更少。处理步骤的持续时间也可取决于反应器条件。例如,在反应腔室倾向于不会随时间维持压力时,可能需要以多个短脉冲方式执行处理以保持反应内相对恒定的浓度。然而,在可以较长时间维持压力的反应器中,可能需要较长的单个脉冲或浸泡。

[0094] 金属碳化物膜

[0095] 根据一些实施方案,使用ALD型工艺在衬底上形成金属薄膜。例如,可以在集成电路工件上沉积金属碳化物薄膜,如碳化钛。其它合适的金属碳化物薄膜包括但不限于TaC、HfC、TaAlC、SiC等。ALD工艺可包括至少一个沉积循环,其中提供包含硅烷和或硼烷的处理剂。上方沉积薄碳化钛(TiC)膜的表面可以采用多种形式。实例包括但不限于硅、氧化硅(SiO₂)、经过涂布的硅、电介质材料、低k材料、金属(如铜和铝)、金属合金、金属氧化物以及多种氮化物(如过渡金属氮化物和氮化硅)或所述材料的组合。

[0096] 在一些实施方案中,将衬底或工件放置在反应腔室中并且经受交替重复的表面反应。具体来说,通过ALD循环的重复形成薄膜。每个ALD循环通常是自我限制的。在化合物金属薄膜沉积的情况下,交替地采用至少两种不同来源的化学品。一种反应物将在衬底表面上形成最多约一个单层并且包括正在沉积的层中所需的金属物质。这种反应物(本文还称为“金属反应物”)优选为卤化钛,并因此以卤素配体终止沉积的单层。

[0097] 第二反应物优选供碳。在一些实施方案中,第二反应物包含金属和碳,如三甲基铝(TMA)或三乙基铝(TEA)。在一些实施方案中,第二反应物为包含至少一种配体的含金属来源化学品,如金属有机化合物。另外,在一些实施方案中,第二反应物还可以在正在沉积的膜中留下一定量的金属。例如,在TMA或TEA的情况下,根据具体反应条件,可在膜中留下一定量的铝。

[0098] 在根据本公开的一些实施方案中,在每个循环中、在一定数目的循环之后,或在完成金属碳化物膜的沉积之后提供第三反应物,即保护性处理剂。第三反应物可包含硅化合物(如硅烷)或硼化合物(硼烷)。保护性处理剂优选比钛对氧更具反应性,并因此能够减少膜中氧化钛的量。在一些情况下,实际上极少或没有氧从薄膜中去除;然而,保护性处理通过破坏钛与氧之间的键以使钛回到它的纯碳化钛形式,而起到还原氧化钛的作用。在这些情况下,尽管实际上没有从膜中去除氧,但是保护性处理会结合氧,以不阻碍薄膜的功函数。因此,也可以说,与膜中TiO₂的量相比,应用保护性处理会增加TiC的量。此外,在一些实施方案中,第三反应物还提供薄膜中所需的物质,如硅或硼。

[0099] 保护性处理剂可自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷、丙硼烷,或易于与氧反应以还原钛的任何其它合适的材料。保护性处理可以蒸汽或液体形式

供给,并且可在沉积工艺中以每个循环相对短的脉冲的方式应用或间歇地应用,或以相对较久的浸泡的方式应用于部分或完全形成的碳化钛层。

[0100] 可在一个或多个ALD循环之前、在每个ALD循环中、在沉积工艺期间的间隔中或在完成沉积工艺之后提供保护性处理。例如,在一些实施方案中,每一至四个ALD循环提供保护性处理。在一些实施方案中,在提供保护性处理时,最近ALD循环中的膜生长优选为足够薄的,以使保护性处理可以渗透膜。在一些实施方案中,如在暴露于保护性处理之前已经完成一个以上沉积循环的情形中,可以由所用试剂的量或浓度或者暴露的持续时间控制膜中硅烷/硼烷渗透的量。

[0101] 保护性处理可作为一个或多个循环的一部分提供或可在完成一个或多个循环之后应用。因此,在一些实施方案中,将沉积金属碳化物膜(如TiC)视为ALD工艺中独立于应用保护性处理的循环。在这些情况下,根据需要将循环重复多次,并且在一些或所有循环之后应用硅烷/硼烷处理。然而,在一些实施方案中,在一个或多个循环期间(作为ALD循环的一部分)以及在一个或多个循环之后(与ALD循环分开)应用保护性处理。

[0102] 在ALD循环的一个阶段(“钛阶段”或“第一阶段”)中,将包含钛的反应物或来源化学品供给至反应腔室并且使其化学吸附至衬底表面。对在这个阶段中供给的反应物进行选择,以使在优选条件下,通过可用结合位点的数目和化学吸附的物质(包括配体)的实体尺寸来测定可以结合到表面的反应物的量。由钛反应物的脉冲留下的化学吸附层以不与所述脉冲的剩余化学物质反应的表面自我终止。本文将这种现象称为“自我饱和”。本领域技术人员将认识到,这个阶段的自我限制性质使得整个ALD循环自我限制。例如通过用惰性气体清洗和/或排空从反应空间中去除过量反应物和反应物副产物(如果有的话)。

[0103] 在循环的下一个阶段,提供第二来源化学品的脉冲,其通过前面的脉冲与留在衬底表面上的分子反应。在一些实施方案中,来源化学品优选包含碳,其将掺入薄膜中。碳通过来源化学品与金属反应物留下的单层的相互作用而掺入薄膜中。本文将这个阶段称为“第二阶段”或“供碳阶段”。在一些实施方案中,第二来源化学品为含碳化合物,并且它与化学吸附的金属物质的反应在衬底上产生金属碳化物层。在一些实施方案中,第二来源化学品还包含第二金属(如铝),并且所述第二金属连同碳一起掺入正在生长的膜中。在一些实施方案中,供物质的来源化学品包含金属和碳,并且可以是例如TTBA、TMA或TEA。第二来源化学品当沉积在衬底上时可以或不具有自我限制性。

[0104] 通过清洗和/或排空从反应空间中去除过量的第二来源化学品和反应副产物(如果有的话)。

[0105] 在一些实施方案中,ALD循环的第三阶段包括提供保护性处理。在一些实施方案中,保护性处理从正在生长的薄膜中去除氧和/或相对于正在生长的膜中的其它金属优先与氧反应。在一些实施方案中,保护性处理还可去除或隔离其它污染物。另外,保护性处理可包含可掺入薄膜中的物质,如硼或硅。这称为“第三阶段”或“氧隔离阶段”。

[0106] 尽管称为“第一阶段”、“第二阶段”和“第三阶段”,但是这些标记是为方便起见而不表明每个ALD循环中阶段的实际顺序。因此,初始ALD循环可以上述三个阶段中的任何阶段起始。然而,本领域技术人员将认识到,如果初始ALD循环不以金属反应物阶段开始,那么通常将需要完成至少两个ALD循环来沉积约一个单层的所需金属碳化物薄膜。

[0107] 另外,可改变所述阶段的顺序。也就是说,在一些实施方案中,保护性处理可以是

在第二反应物之后提供的下一个反应物,而在其它实施方案中,保护性处理可以是在第一金属源反应物之后提供的下一个反应物。另外,在一些实施方案中,可仅在一些循环之后或在完成所有循环之后供给保护性处理。例如,在一些实施方案中,第三阶段(提供保护性处理)可紧跟在第一阶段(提供包含金属物质的反应物)之后,而其后又跟随着供碳阶段。并且在一些实施方案中,可在完全形成薄膜之后,以“浸泡”、液体或蒸汽方式供给第三阶段。也就是说,将沉积的膜暴露于呈液体或蒸汽形式的硅烷或硼烷持续一段时间。如果仅插入清洗或其它反应物去除步骤,那么一个阶段一般被视为紧跟在另一个阶段之后。

[0108] 在一些实施方案中,并不在每个ALD循环中都提供保护性处理。相反地,可用保护性处理剂处理部分或完全沉积的碳化钛膜。这可以是以下情况,例如,其中已经使用 $TiCl_4$ 和TEA形成了第一膜,但是所得的 $TiAlC$ 已经膜被水、空气或一些其它污染源氧化,形成基本上为 $TiAlOC$ 的层。可以对第一膜应用保护性处理,以将 $TiAlOC$ 层基本上还原回 $TiAlC$,仅存在少量杂质。

[0109] 在一个实施方案中,ALD循环包括:

[0110] 1. 向反应空间提供卤化钛;

[0111] 2. 大致上清洗和/或排空过量卤化钛和反应副产物;

[0112] 3. 向反应空间提供碳反应物,如TEA或TMA;

[0113] 4. 大致上清洗和/或排空过量第二反应物和反应副产物;以及

[0114] 5. 向反应空间提供保护性处理;

[0115] 可以在每个ALD循环中包括步骤5,或可以在引入步骤5之前,将步骤1-4重复若干次。在一些实施方案中,在包括步骤5之前,将步骤1-4重复多达10次。在其它实施方案中,在包括步骤5之前,将步骤1-4重复多达100次或甚至1000次或更多次。在一些实施方案中,在步骤5之前,沉积具有所需厚度的完整膜。

[0116] 参照图5,在本发明的一个实施方案中,在初始表面终止之后,根据需要向衬底或工件供给502第一反应物或来源化学品脉冲。在所示实施方案中,第一反应物为金属卤化物,并且正在形成的薄膜包含金属碳化物。根据一个优选实施方案,第一反应物脉冲包含载气流和与目标工件表面反应的挥发性卤化钛物质。因此,含卤素的钛物质吸附在工件表面上。第一反应物脉冲使工件表面自我饱和,以使第一反应物脉冲的任何过量成分都不与通过这个工艺形成的单层进一步反应。自我饱和是因卤化物尾链使单层终止而发生,从而保护层免于进一步反应。

[0117] 接着从反应空间中去除504第一反应物。步骤504可仅需要停止第一反应物或化学物质流,同时继续使载气流动足以从反应空间中扩散或清洗过量反应物和反应物副产物的时间。去除504优选包括在停止第一反应物脉冲流之后,继续使清洗气体流动约0.1秒与20秒之间。在题为“IMPROVED APPARATUS AND METHOD FOR GROWTH OF A THIN FILM”的共同待决的美国专利号6,511,539中描述脉冲间清洗,所述专利的公开内容以引用的方式并入本文。在其它布置中,可将腔室在交替的化学物质之间向下抽吸。参见例如在1996年6月6日公开的题为“METHOD AND APPARATUS FOR GROWING THIN FILMS”的PCT公布号W096/17107,所述公布的公开内容以引用的方式并入本文。吸附502与反应物去除504共同代表ALD循环中的第一阶段505。所示ALD循环中的第一阶段因此为金属阶段。

[0118] 继续参照图5,接着向工件供给506第二反应物或来源化学品脉冲。第二化学物质

与由第一反应物留下的单层反应。在所示出的实施方案中,这个第二反应物脉冲506包括向工件供给具有第二源气体的载气。具体来说,当第一反应物包含卤化钛时,第二反应物(如TMA或TEA)包含碳和不同的第二金属。在TEA或TMA的情况下,第二反应物留下最多约一个单层的TiCAl。第二反应物优选从所吸附的第一反应物中去除至少一些卤化物配体。第二反应物脉冲506还造成表面终止,其起到限制在饱和反应相中沉积的作用。

[0119] 在足以使单层完全饱和并且使其与第二反应物脉冲完全反应506的时间段之后,从工件中去除508任何过量的第二反应物。如去除504第一反应物那样,这个步骤508可包括停止第二化学物质流,以及继续使载气流动足以使来自第二反应物脉冲的过量反应物和挥发性反应副产物扩散出并清洗出反应空间的时间段。第二反应物脉冲506和去除508共同代表所示工艺中的第二阶段509,并且还可以视为供碳及金属物质的阶段。

[0120] 当已经从腔室中去除508第二反应物脉冲的过量反应物时,可向工件供给第三反应物或来源化学品脉冲510。第三反应物可以为保护性处理剂或氧屏障材料,其能够去除卤化物和/或与正在生长的膜中的氧反应。合适试剂的实例包括硅烷和硼烷,包括甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷和乙硼烷。可用惰性载气提供氧屏障材料或保护性处理。可以调节温度和压力条件以控制保护性处理扩散通过单层的水平。

[0121] 在足以实现单层中第三反应物的所需饱和水平的时间段后,例如通过清洗气体脉冲从反应空间中去除512过量未反应的氧屏障材料和任何反应副产物(其也可具有挥发性)。去除可以如步骤204所描述的那样。保护性处理脉冲510和去除512共同代表所示ALD工艺的第三阶段513,其也可以称为氧隔离阶段。

[0122] 可以将第一阶段505、第二阶段509和第三阶段513的组合视为单个沉积循环515。在一些实施方案中,第三阶段513的顺序实际上在第一阶段505和第二阶段509中的任一个或两者之前。在一些实施方案中,仅一些或仅一个沉积循环515中包括第三阶段513。

[0123] 在一些实施方案中,紧跟在去除过量的第一反应物和副产物的步骤之后供给保护性处理。在足以使单层与保护性处理反应的时间段之后,可能通过清洗气体脉冲从反应空间中去除过量未反应的保护性处理材料和反应副产物。在去除步骤之后供给第二反应物脉冲。

[0124] 在本公开的一些实施方案(未示出)中,供给保护性处理和去除任何过量的保护性处理材料和副产物的步骤是在供给第一反应物的步骤之前。在一些实施方案中,保护性处理并不在每个循环中都提供或可在完成所有循环之后提供。

[0125] 在一些实施方案中,供给保护性处理的步骤采用浸泡的形式,其发生在完成一些或所有碳化钛沉积循环之后。在一些情况下,已经发现在完成TiC膜沉积之后发生的丙硅烷浸泡实现了合适结果。

[0126] 在一个实施方案中,用于形成碳化钛膜的工艺包括:

[0127] 1. 向反应空间提供卤化钛,如氯化钛;

[0128] 2. 大致上清洗和/或排空过量卤化钛和反应副产物;

[0129] 3. 向反应空间提供第二供碳和铝的反应物,如TEA或TMA;

[0130] 4. 大致上清洗和/或排空过量第二反应物和反应副产物;

[0131] 5. 重复步骤1至步骤4,持续所需循环数或直到实现具有所需厚度的膜为止;以及

[0132] 6. 用保护性处理剂对步骤5的产物进行浸泡。

[0133] 可以配置步骤6的浸泡以实现特定水平的在膜中存在的任何氧与保护性处理之间的相互作用。例如,浸泡可持续足够久以大致上扩散通过膜,或浸泡的持续时间可保持较短以仅达到膜的部分深度。在一些实施方案中,浸泡可用来通过在膜中提供硅或硼用氧屏障“涂布”薄膜。在一些实施方案中,作为浸泡应用的保护性处理为丙硅烷。

[0134] 将在特定薄膜化学物质的情况下讨论上述实施方案。

[0135] 含碳金属膜或金属碳化物具有不同的应用,如栅极电极、电容器中的电极以及镶嵌和双重镶嵌结构中的屏障层。

[0136] 在一些实施方案中,用于含碳金属或金属碳化物薄膜沉积的一般脉冲序列为:

[0137] $(M^1X_y + \text{清洗} + M^2R_3 + \text{清洗} + \text{保护性处理} + \text{清洗}) \times m_1$

[0138] 或

[0139] $(M^1X_y + \text{清洗} + \text{保护性处理} + \text{清洗} + M^2R_3 + \text{清洗}) \times m_1$

[0140] 其中 m_1 为总循环数。

[0141] M^1 为金属原子,其优选选自由以下组成的组:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W。并且在一些实施方案中, M^1 选自由以下组成的组:Fe、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Cd、Ge、Si、Sn、Sb、Ga、Ru、Ir、Pd、Pt、Au、Rh、Re、B、In和Al。

[0142] M^2 为金属原子,其优选选自由以下组成的组:B、Al、In、Sn、Bi、Sn、Zn、Pb、Sb和Ga。R为 M^2 的配体,并且可以为任何配体,优选为金属有机配体,更优选为有机金属配体,最优选为链烷烃配体,如乙基配体。

[0143] X_y 为 M^1 的一个或多个配体。每一X可以是选自由I、Br、Cl和F组成的组的卤素配体。然而,在一些实施方案中,至少一个X可以为金属有机配体,如环戊二烯基(例如,环戊二烯基、甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基和茚基)、醇盐(例如,甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐和叔丁醇盐)、烷基(例如,甲基、乙基、丙基和丁基)、羰基、环辛二烯、苯或氢配体。在其它实施方案中, X_y 可包含其混合物。然而,至少一个 X_y 配体优选为卤素。作为一个实例,在一些实施方案中可以使用双(环戊二烯基)二氯化钪或双(环戊二烯基)三氯化钪(V)作为金属前体。

[0144] 保护性处理可包括暴露于选自由以下组成的组的处理剂:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷、丙硼烷等。在一些实施方案中,保护性处理为乙硅烷或丙硅烷,其在沉积每一层期间或之后、在沉积任何层之前、在仅沉积一些层之后,或在沉积所有层之后应用。可以以脉冲或者作为浸泡和作为液体或作为蒸汽应用保护性处理。

[0145] 在优选实施方案中, M^2 为金属,优选为铝,并且R为含碳配体。 M^2R_3 优选具有至少一个金属-碳键。在一些实施方案中,可将 M^2R_3 视为碳源化学物质。在一些实施方案中, M^2R_3 选自由TMA和TEA组成的组。

[0146] 一些实施方案的ALD工艺的一个益处在于ALD工艺或准ALD工艺的生长率极高。例如,TaC形成物的生长率可以超过 $2 \text{ \AA}/\text{循环}$ 。另外,可以在金属碳化物沉积之后执行退火以增强膜的性质。可在退火期间使用合适的气氛,如 N_2 或合成气体(N_2/H_2)。

[0147] 用于TiC膜形成的示例性脉冲序列包括:

[0148] $(TiCl_4 + \text{清洗} + \text{三甲基铝(TMA) 或 三乙基铝(TEA)} + \text{清洗} + \text{保护性处理} + \text{清洗}) \times m_2$

[0149] 以及

[0150] $(TiCl_4 + \text{清洗} + \text{保护性处理} + \text{清洗} + \text{TMA 或 TEA} + \text{清洗}) \times m_2$

[0151] 其中 m_2 为总循环数,并且保护性处理选自自由以下组成的组:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷、丙硼烷等。

[0152] 使用以上示例性脉冲序列沉积的膜以原子计含有约17-20%Ti、约17-27%Al、约16-42%Si以及约21-39%C。在一些膜中,Al以原子计可多达约40%。这些值使用卢瑟福反向散射光谱法(Rutherford backscattering spectrometry)或RBS测定。

[0153] 在其它实施方案中,并非在每个循环中,而是仅在一些循环中利用保护性处理。在这种情形下,用于含碳金属薄膜沉积的一般脉冲序列可以为:

[0154] $[n_3 \times (M^1 X_y + \text{清洗} + M^2 R_3 + \text{清洗}) + m_3 \times (\text{保护性处理} + \text{清洗})] \times k_3$

[0155] 其中 n_3 为一个总循环中的碳化物循环数, m_3 为其中在一个总循环中使用保护性处理的循环数,并且 k_3 为总循环数。

[0156] M^1 优选为Ti,但是可以是选自自由Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Si和Al组成的组的金属原子。在其它实施方案中, M^1 可以选自自由以下组成的组:Fe、Mn、Ni、Co、Cu、Zn、Cd、Ge、Si、Sn、Sb、Ga、Ru、Ir、Pd、Pt、Au、Rh、Re、B、In。 M^2 优选为Al,但是可以是选自自由B、Al、In、Sn、Bi、Zn、Pb、Sb和Ga组成的组的金属原子。R为 M^2 的配体并且可以是任何配体。

[0157] X_y 为 M^1 的一个或多个配体。每一X优选为选自自由I、Br、Cl和F组成的组的卤素配体。然而,在一些实施方案中,至少一个X可以为金属有机配体,如环戊二烯基(例如,环戊二烯基、甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、叔丁基环戊二烯基和茛基)、醇盐(例如,甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐和叔丁醇盐)、烷基(例如,甲基、乙基、丙基和丁基)、羰基、环辛二烯、苯或氢配体。在其它实施方案中, X_y 可包含其混合物。然而,至少一个 X_y 配体优选为卤素。作为一个实例,在一些实施方案中可以使用双(环戊二烯基)二氯化钪或双(环戊二烯基)三氯化钪(V)作为金属前体。

[0158] 使用如本文所公开的保护性处理具有提供在后续加工期间具有抗氧化性的薄膜(如TiC)的潜力。在不受任何具体理论束缚下,据信部分地因为保护性处理倾向于减少薄膜中的碳量(因所述碳部分地由构成保护性处理的硅或硼或其它元素置换),所以提高了抗氧化性。

[0159] 金属氮化物膜

[0160] 根据一些实施方案,使用ALD或准ALD工艺在衬底(如集成电路工件)上形成氮化钛薄膜。上方沉积薄氮化钛(TiN)膜的表面可以采用多种形式。实例包括但不限于氧化钪、硅、氧化硅(SiO_2)、经过涂布的硅、电介质材料、低k材料、金属(如铜和铝)、金属合金、金属氧化物以及多种氮化物(如过渡金属氮化物和氮化硅)或所述材料的组合。

[0161] 在一些实施方案中,将衬底或工件放置在反应腔室中并且使其经受交替重复的表面反应。具体来说,通过ALD循环的重复形成薄膜。每个ALD循环通常是自我限制的,但是如以上所讨论,可修改反应条件以实现准ALD工艺,如在将需要不合需要的时间长度来执行真实ALD工艺时。在化合物金属薄膜沉积的情况下,交替地采用至少两种不同的来源化学品。一种反应物可在衬底表面上形成最多约一个单层并且包括正在沉积的层中所需的金属物质。这种反应物(本文还称为“金属反应物”)优选为卤化钛,并因此以卤素配体终止沉积层。

[0162] 第二反应物优选供氮。在一些实施方案中,第二反应物包含 NH_3 、肼,或N和H的自由基/离子(例如在PEALD工艺中)或ALD中使用的其它已知氮化合物。

[0163] 在根据本公开的一些实施方案中,在每个循环中、在一定数目的循环之后,或在完

成TiN膜的沉积之后提供第三反应物。第三反应物可以是保护性处理剂,并且可包含硅化合物或硼化合物,优选包含可以还原任何氧化TiN的至少一部分的化合物。换句话说,保护性处理可用以还原钛-氧键以恢复钛-氮化物键。在一些实施方案中,第三反应物包含硅烷或硼烷,如甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷、丙硼烷等。

[0164] 保护性处理比钛对氧更具反应性,并因此能够减少膜中氧化钛的量。在一些情况下,实际上极少或没有氧从薄膜中去除;然而,保护性处理通过破坏钛与氧之间的键以使钛回到它的纯碳化钛形式,而起到还原氧化钛的作用。在这些情况下,尽管实际上没有从膜中去除氧,但是保护性处理会结合氧,以不阻碍TiN膜或在TiN膜之前或之后沉积的膜的功函数。因此,也可以说,与膜中TiON的量相比,应用保护性处理会增加TiN的量。此外,在一些实施方案中,第三反应物还提供薄膜中所需的物质,如硅或硼。

[0165] 可在每个ALD循环中、在沉积过程期间的间隔中或在已完成沉积过程之后提供保护性处理。例如,在一些实施方案中,每一至四个ALD循环提供保护性处理。在一些实施方案中,在提供保护性处理时,最近ALD循环中的膜生长优选为足够薄的,以使保护性处理可以渗透膜。在一些实施方案中,如在暴露于保护性处理之前已经完成一个以上沉积循环的情形中,可以由任何数目的因素控制膜中渗透或扩散的量,所述因素如持续时间、温度、压力、保护性处理的选择、所用屏障材料的量或浓度等。

[0166] 保护性处理可作为一个或多个循环的一部分提供或可在完成一个或多个循环之后应用。因此,在一些实施方案中,将沉积金属氮化物膜(如TiN)视为ALD工艺中独立于应用保护性处理的循环。在这些情况下,根据需要循环重复多次,并且在一些或所有循环之后应用使用保护性处理的处理。然而,在一些实施方案中,在一个或多个循环期间(作为ALD循环的一部分)以及在一个或多个循环之后(与ALD循环分开)应用保护性处理。

[0167] 在ALD循环的一个阶段(“钛阶段”或“第一阶段”)中,将包含钛的反应物或来源化学品供给至反应腔室并且使其化学吸附至衬底表面。对在这个阶段中供给的反应物进行选择,以使在优选条件下,通过可用结合位点的数目和化学吸附的物质(包括配体)的实体尺寸来测定可以结合到表面的反应物的量。由钛反应物的脉冲留下的化学吸附层理想地不与所述脉冲的剩余化学物质反应的表面自我终止。本文将这种现象称为“自我饱和”。本领域技术人员将认识到,这个阶段的自我限制性质使得整个ALD循环自我限制。例如通过用惰性气体清洗和/或排空从反应空间中去除过量反应物和反应物副产物(如果有的话)。

[0168] 然而,在一些实施方案中,清洗步骤可能不够久,以致于不能在将下一个前体脉动通过反应空间之前充分清洁前体的反应空间。在一些情况下,完全排空或清洗可能需要一段时间,这既不经济也不有效。此外,一些前体实际上可在反应空间内分解或部分分解。

[0169] 在循环的下一个阶段,提供第二来源化学品的脉冲,其通过前面的脉冲与留在衬底表面上的分子反应。在一些实施方案中,来源化学品优选包含氮,其将掺入薄膜中。氮通过来源化学品与金属反应物留下的单层的相互作用而掺入薄膜中。本文将这个阶段称为“第二阶段”或“供氮阶段”。在一些实施方案中,第二来源化学品为含氮化合物,并且它与化学吸附的金属物质的反应在衬底上产生金属氮化物层。

[0170] 通过清洗和/或排空从反应空间中去除过量第二来源化学品和反应副产物(如果有的话)。

[0171] 在一些实施方案中,ALD循环的第三阶段包括提供保护性处理剂。在一些实施方案

中,保护性处理剂从正在生长的薄膜中去除或隔离氧和/或相对于正在生长的膜中的其它金属优先与氧反应。另外,保护性处理剂可包含可掺入薄膜中的物质,如硼或硅。这称为“第三阶段”或“氧隔离阶段”。

[0172] 尽管称为“第一阶段”、“第二阶段”和“第三阶段”,但是这些标记是为方便起见而不表明每个ALD循环中阶段的实际顺序。因此,初始ALD循环可以上述三个阶段中的任何阶段起始。然而,本领域技术人员将认识到,如果初始ALD循环不以金属反应物阶段开始,那么通常将需要完成至少两个ALD循环来沉积约一个单层的所需金属氮化物薄膜。

[0173] 另外,可改变所述阶段的顺序。也就是说,在一些实施方案中,保护性处理可以是在第二反应物之后提供的下一个反应物,而在其它实施方案中,保护性处理可以是在第一金属源反应物之后提供的下一个反应物。在一些实施方案中,与作为循环的一部分或在完成所有循环之后来供给相比,保护性处理是在任何其它反应物之前供给并且可以仅在初期供给。并且在一些实施方案中,可仅在一些循环之后或在完成所有循环之后供给保护性处理。例如,在一些实施方案中,第三阶段(提供保护性处理)可紧跟在第一阶段(提供包含金属物质的反应物)之后,而其后又跟随着供氮阶段。并且在一些实施方案中,可在完全形成薄膜之后,以“浸泡”方式供给第三阶段。也就是说,将沉积的膜暴露于硅烷或硼烷持续更长的时间段。如果仅插入清洗或其它反应物去除步骤,那么一个阶段一般被视为紧跟在另一个阶段之后。

[0174] 在一些实施方案中,并不在每个ALD循环中都提供保护性处理剂。相反地,可用保护性处理处理部分或完全沉积的氮化钛膜。这可以是以下情况,例如,其中所形成的第一TiN膜已经或可能将被水、空气或一些其它污染源氧化,形成基本上为TiON的层。可以对第一膜应用保护性处理,以将TiON层基本上还原回TiN,仅存在少量杂质(如氧),或预防层中Ti氧化。

[0175] 在一个实施方案中,ALD循环包括:

[0176] 1. 向反应空间提供卤化钛;

[0177] 2. 大致上清洗和/或排空过量卤化钛和反应副产物;

[0178] 3. 向反应空间提供供氮反应物,如NH₃;

[0179] 4. 大致上清洗和/或排空过量第二反应物和反应副产物;以及

[0180] 5. 向反应空间提供保护性处理;

[0181] 可以在每个ALD循环中包括步骤5,或可以在引入步骤5之前,将步骤1-4重复若干次。在一些实施方案中,在包括步骤5之前,将步骤1-4重复多达10次。在其它实施方案中,在包括步骤5之前,将步骤1-4重复多达100次或甚至1000次或更多次。在一些实施方案中,在步骤5之前,沉积具有所需厚度的完整膜。

[0182] 再次参照图5,在本发明的一个实施方案中,在初始表面终止之后,根据需要向衬底或工件供给502第一反应物或来源化学品脉冲。在所示实施方案中,第一反应物为金属卤化物,并且正在形成的薄膜包含金属氮化物。根据一个优选实施方案,第一反应物脉冲包含载气流和与目标工件表面反应的挥发性卤化钛物质。因此,含卤素的钛物质吸附在工件表面上。第一反应物脉冲使工件表面自我饱和,以使第一反应物脉冲的任何过量成分都不与通过这个工艺形成的单层进一步反应。自我饱和是因卤化物尾链使单层终止而发生,从而保护层免于进一步反应。

[0183] 接着从反应空间中去除304第一反应物。步骤504可仅需要停止第一反应物或化学物质流,同时继续使载气流动足以从反应空间中扩散或清洗过量反应物和反应物副产物的时间。去除504优选包括在停止第一反应物脉冲流之后,继续使清洗气体流动约0.1秒与20秒之间。吸附502与反应物去除504共同代表ALD循环中的第一阶段505。所示ALD循环中的第一阶段因此为金属阶段。

[0184] 继续参照图5,接着向工件供给506第二反应物或来源化学品脉冲。第二化学品与由第一反应物留下的单层反应。在所示实施方案中,这个第二反应物脉冲506包括向工件供给具有第二原料气体的载气。具体来说,当第一反应物包含卤化钛时,第二反应物可以是氮化合物,如 NH_3 。第二反应物优选从所吸附的第一反应物中去除至少一些卤化物配体,留下最多约一个单层的TiN。第二反应物脉冲506还造成表面终止,其起到限制在饱和反应相中沉积的作用。

[0185] 在足以使单层完全饱和并且使其与第二反应物脉冲反应506的时间段之后,从工件中去除308任何过量的第二反应物。如去除504第一反应物那样,这个步骤508可包括停止第二化学物质流,以及继续使载气流动足以使来自第二反应物脉冲的过量反应物和挥发性反应副产物扩散出并清洗出反应空间的时间段。第二反应物脉冲506和去除508共同代表所示工艺中的第二阶段509,并且还可以视为供氮阶段。

[0186] 根据一些实施方案,在供氮阶段期间,腔室中存在残余量的金属(如铝)。在先前阶段可能已使用过所述金属。因为它在供氮阶段期间存在,所以它有可能将掺入所得的金属氮化物层中。例如,沉积TiN层可实际上产生至少一些TiAlN。

[0187] 当已经从腔室中去除508第二反应物脉冲的过量反应物时,可向工件供给第三反应物脉冲510。第三反应物可以为保护性处理剂,其能够去除卤化物和/或与正在生长的膜中的氧反应。合适的保护性处理剂的实例包括硅烷和硼烷,其例如呈甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、硼烷、乙硼烷、丙硼烷等形式。可用惰性载气提供保护性处理剂。可以调节温度和压力条件以控制保护性处理剂扩散通过单层的水平。

[0188] 在足以实现单层中第三反应物的所需饱和水平的时段后,例如通过清洗气体脉冲从反应空间中去除512过量未反应的保护性处理剂和任何反应副产物(其也可具有挥发性)。去除可以如步骤504或步骤508所描述的那样。保护性处理脉冲510和去除512共同代表所示ALD工艺的第三阶段513,其也可以称为氧隔离阶段。

[0189] 可以将第一阶段305、第二阶段509和第三阶段513的组合视为单个沉积循环515。在一些实施方案中,第三阶段513的顺序实际上在第一阶段505和第二阶段509中的任一个或两者之前。在一些实施方案中,仅一些或仅一个沉积循环515中包括第三阶段513。

[0190] 在一些实施方案中,紧跟在去除过量的第一反应物和副产物的步骤之后供给保护性处理。在足以使单层与保护性处理剂反应的时间段之后,可能通过清洗气体脉冲从反应空间中去除过量未反应的保护性处理材料和反应副产物。在去除步骤之后供给第二反应物脉冲。

[0191] 在本公开的一些实施方案(未示出)中,供给保护性处理和去除任何过量的保护性处理材料和副产物的步骤是在供给第一反应物的步骤之前。在一些实施方案中,保护性处理并不在每个循环中都提供或可在完成所有循环之后提供。

[0192] 在一些实施方案中,供给保护性处理剂的步骤采用浸泡的形式,其发生在完成一

些或所有氮化钛沉积循环之后。在一些情况下,已经发现在完成TiN膜沉积之后发生的丙硅烷浸泡实现了合适结果。

[0193] 在一个实施方案中,用于形成氮化钛膜的工艺包括:

[0194] 1. 向反应空间提供卤化钛,如氯化钛;

[0195] 2. 大致上清洗和/或排空过量卤化钛和反应副产物;

[0196] 3. 向反应空间提供第二反应物或供氮反应物,如NH₃、肼、或(在PEALD工艺中所使用的)N和H的自由基/离子;

[0197] 4. 大致上清洗和/或排空过量第二反应物和反应副产物;

[0198] 5. 重复步骤1至步骤4至少一次或持续所需循环数或直到实现所需厚度的膜为止;

以及

[0199] 6. 用包含硅烷和/或硼烷的保护性处理剂对步骤5的产物进行浸泡。

[0200] 可以配置步骤6的浸泡以实现特定水平的在膜中存在的任何氧与保护性处理剂之间的相互作用。例如,浸泡可持续足够久以大致上扩散通过膜,或浸泡的持续时间可保持较短以仅达到膜的部分深度。在一些实施方案中,浸泡可用来通过在膜中提供硅或硼用氧屏障“涂布”薄膜。在一些实施方案中,作为浸泡应用的保护性处理为丙硅烷。

[0201] 根据一些实施方案,可能需要在已沉积膜之后很久,但是在继续进行后续沉积工艺之前,使薄膜(如金属氮化物)经受保护性处理,而无论后续工艺自身是否包括氧屏障处理。

[0202] 在至少一些上述实施方案中,实施方案中使用的任何元素都可以在另一个实施方案中互换使用,除非这个替换不可行。

[0203] 本领域技术人员应认识到,在不脱离本发明的范围的情况下,可对上述方法和结构做出多种其它省略、添加和修改。所有这些修改和改变都意图属于如由随附权利要求所界定的本发明的范围。

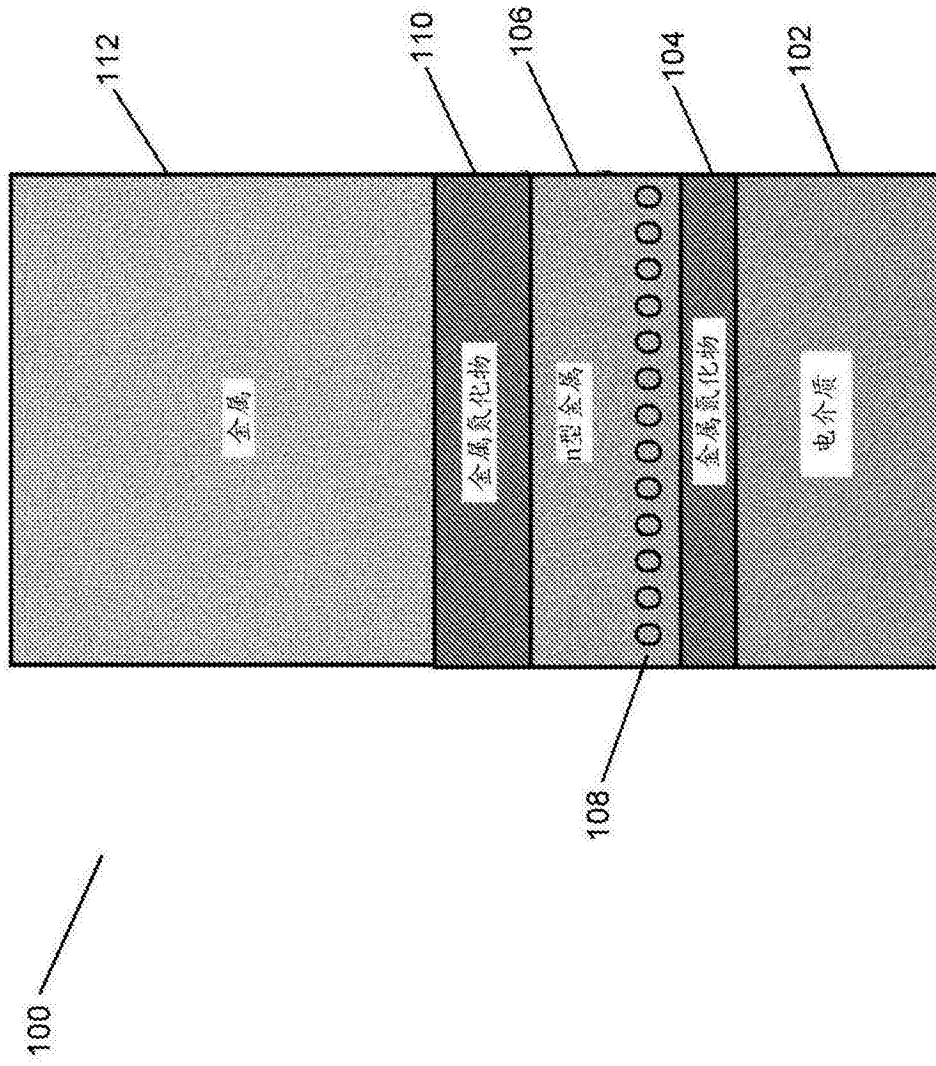


图1

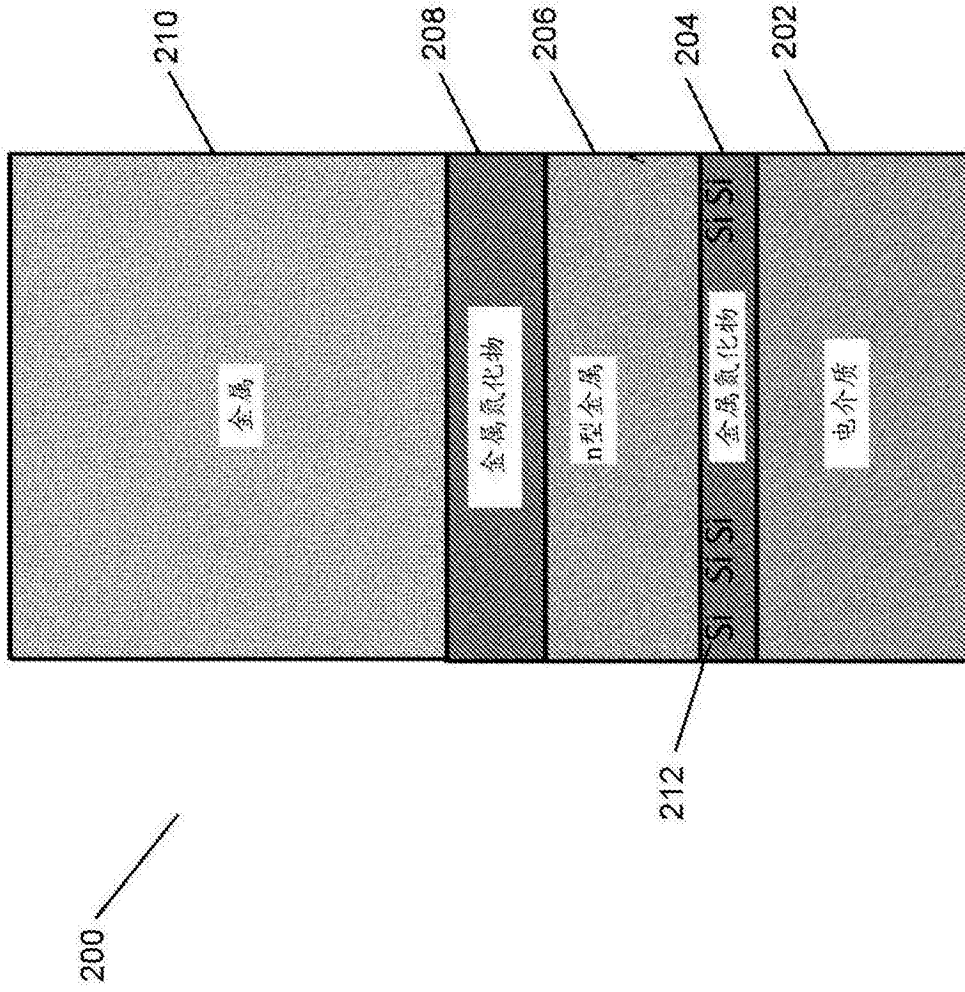


图2

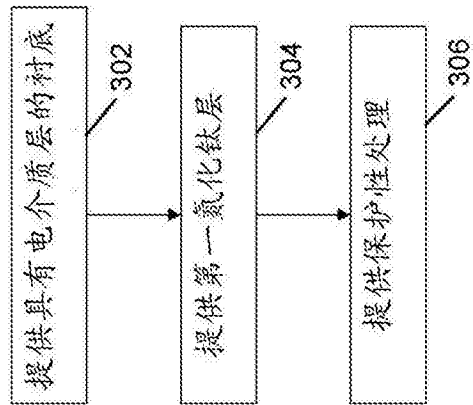


图3A

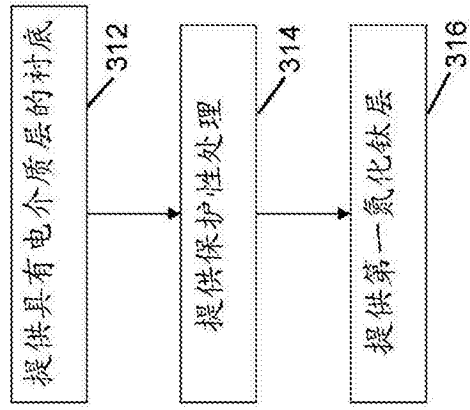


图3B

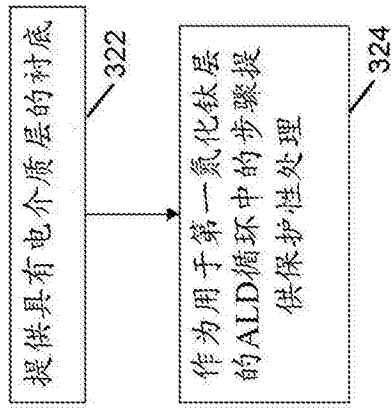


图3C

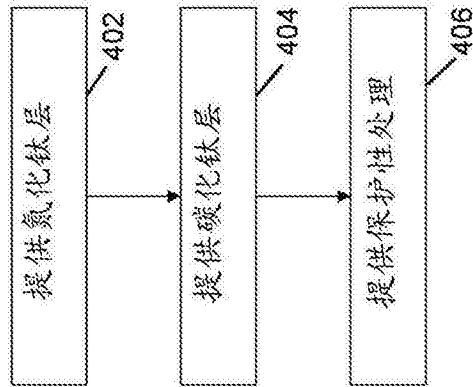


图4A

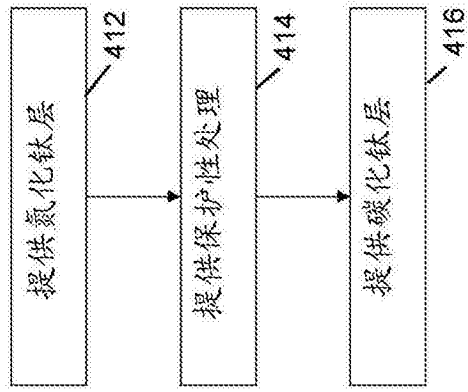


图4B

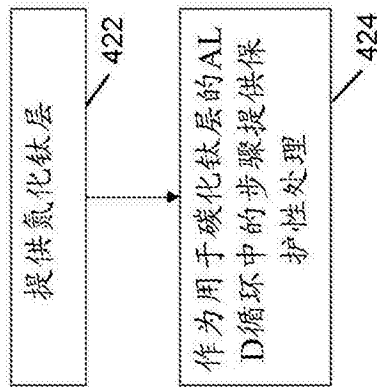


图4C

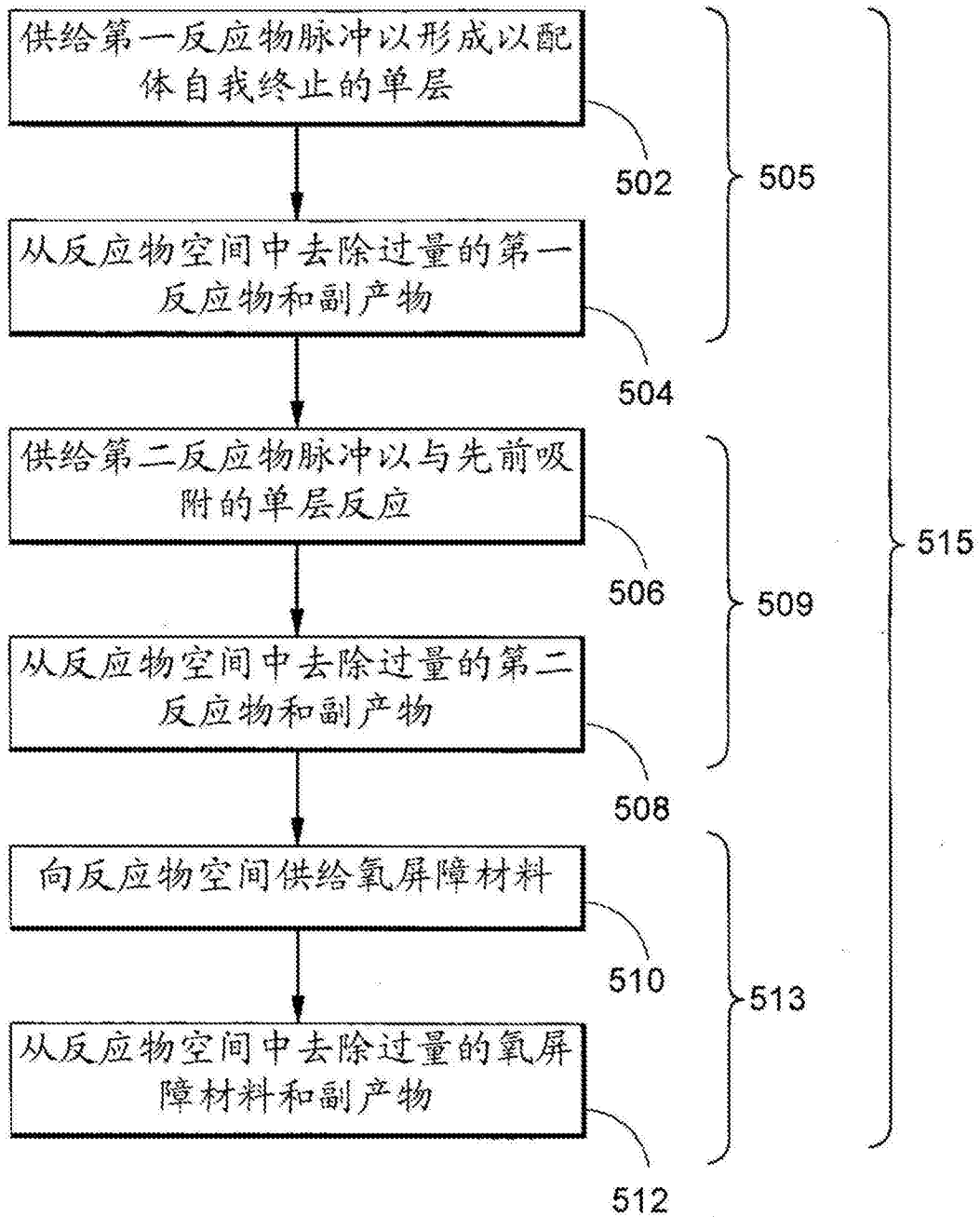


图5