



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114555859 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 27

(21) 申请号 202080073078.X

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2020.09.09

专利代理师 吴亦华 徐志明

(30) 优先权数据

62/898,781 2019.09.11 US

(51) Int.Cl.

G23C 16/455 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G23C 16/40 (2006.01)

2022.04.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/049801 2020.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/050452 EN 2021.03.18

(71) 申请人 弗萨姆材料美国有限责任公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 M·R·麦克唐纳 雷新建 金武性

李世远

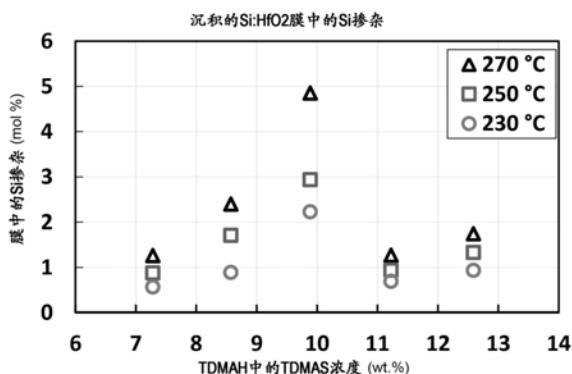
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

用于沉积硅掺杂的氧化铪的制剂

(57) 摘要

在一个方面,本发明是包含有机氨基铪和有机氨基硅烷前体化合物两者的制剂,其允许将含硅片段和含铪片段两者锚定到具有羟基的给定表面上以沉积适合于形成铁电材料的具有约3至约5mol%范围的硅掺杂水平的硅掺杂氧化铪。在另一方面,本发明是使用该制剂沉积适于形成铁电材料的硅掺杂氧化铪膜的方法和系统。



1. 一种用于原子层沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物,其包含:  
至少一种选自四(二甲基氨基)硅烷和四(乙基甲基氨基)硅烷的有机氨基硅烷前体;和  
至少一种选自四(二甲基氨基)铪和四(乙基甲基氨基)铪的有机氨基铪前体;  
其中  
所述至少一种有机氨基硅烷前体中的至少一个和所述至少一种有机氨基铪前体中的至少一个具有相同的有机氨基配体;  
少于5ppm的卤化物杂质;和  
少于5ppm的金属杂质。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含四(乙基甲基氨基)硅烷和四(乙基甲基氨基)铪。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中  
所述至少一种有机氨基硅烷前体的范围为约9.00至约11.00wt%;约9.50至约10.50wt%,约9.75%至约10.25wt%,或约9.90%至约10.10wt%;和  
所述至少一种有机氨基铪前体的范围为约89.00至约91.00wt%;约89.50至约90.50wt%,约89.75至约90.25wt%,或约89.90至约90.90wt%。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含9.89(±1)wt%的四(二甲基氨基)硅烷和90.11(±1)wt%的四(二甲基氨基)铪;或  
所述组合物包含10(±1)wt%的四(二甲基氨基)硅烷和90wt%(±1wt%)的四(二甲基氨基)铪。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含9.89(±1)wt%的四(乙基甲基氨基)硅烷和90.11(±1)wt%的四(乙基甲基氨基)铪,或  
所述组合物包含10(±1)重量%的四(乙基甲基氨基)硅烷和90wt%(±1wt%)的四(乙基甲基氨基)铪。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述组合物包含10ppm或更少、或者5ppm或更少的氯离子。
8. 根据权利要求1所述的组合物,还包含(c)选自醚、叔胺、烷基烃、芳族烃、硅氧烷、叔氨基醚及其组合的溶剂。
9. 根据权利要求1所述的组合物,还包含(c)选自醚、叔胺、烷基烃、芳族烃、硅氧烷、叔氨基醚及其组合的溶剂;且所述至少一种有机氨基硅烷前体和所述至少一种有机氨基铪前体的总重量百分比为0.01至90.99wt%,10.00至90.00wt%,20.00至80.00wt%,30.00至70.00wt%,或40.00至60.00wt%。
10. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述至少一种有机氨基硅烷前体包含四(二甲基氨基)硅烷,所述至少一种有机氨基铪前体包含四(二甲基氨基)铪,且四(二甲基氨基)铪与四(二甲基氨基)硅烷的重量百分比(wt%)比率范围为7至13、8至12或9至11。
11. 一种将包含硅、铪和氧的膜沉积到衬底上的方法,其包括:
  - a) 在反应器中提供所述衬底;
  - b) 向所述反应器中引入根据权利要求1-10中任一项所述的组合物;

- c) 用吹扫气体吹扫所述反应器;
  - d) 将含氧源引入到所述反应器中; 以及
  - e) 用所述吹扫气体吹扫所述反应器;
- 其中

所述含氧源选自氧等离子体、臭氧、过氧化氢、水蒸气、水蒸气等离子体、氮氧化物等离子体、碳氧化物等离子体及其组合;

所述吹扫气体选自氩气 (Ar)、氮气 (N<sub>2</sub>)、氦气 (He)、氟气、氢气 (H<sub>2</sub>) 及其组合;

沉积工艺选自热原子层沉积 (ALD)、等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 工艺、循环化学气相沉积、等离子体增强循环化学气相沉积及其组合;

所述方法在 100℃ 至 350℃、125℃ 至 325℃、150℃ 至 325℃、200℃ 至 300℃、220℃ 至 300℃ 或 230℃ 至 300℃ 范围的温度下进行; 且

重复 b) 至 e) 直至沉积所需厚度的膜。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述组合物通过直接液体注射设备经由气化递送到所述反应器中。

13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述含氧源还包含选自氩气、氦气、氮气、氢气及其组合的惰性气体。

14. 一种将包含硅、铪和氧的膜沉积到衬底上的系统, 其包含:

在反应器中的所述衬底; 和

根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物;

其中

所述系统处于 100℃ 至 350℃、125℃ 至 325℃、150℃ 至 325℃、200℃ 至 300℃、220℃ 至 300℃ 或 230℃ 至 300℃ 范围的温度下。

15. 一种通过使用根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物或根据权利要求 11-13 中任一项所述的方法沉积的适合用作铁电材料的硅掺杂氧化铪膜。

16. 根据权利要求 15 所述的硅掺杂氧化铪膜, 其中所述硅掺杂氧化铪膜具有 2 至 6mol% 或 3.00 至 5.00mol% 范围的硅掺杂水平。

17. 根据权利要求 15 所述的硅掺杂氧化铪膜, 其中所述硅掺杂氧化铪膜具有 3.00 至 5.00mol% 范围的硅掺杂水平。

18. 一种利用根据权利要求 1-10 中任一项所述的组合物的容器。

## 用于沉积硅掺杂的氧化铪的制剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年9月11日提交的美国临时申请No.62/898,781的权益。该申请的公开内容在此全文引入作为参考。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及可用于沉积硅掺杂的氧化铪作为未来存储器应用的铁电材料的新制剂。

### 背景技术

[0004] 本文描述了通过热原子层沉积 (ALD) 或等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 工艺、循环化学气相沉积、等离子体增强循环化学气相沉积或其组合沉积硅掺杂氧化铪的新型制剂或组合物 (其是可互换的)、包括其的方法和系统。

[0005] 更具体地,本文描述了用于在约350°C或更低的一个或多个沉积温度下,包括例如图约200°C至约350°C,形成硅掺杂水平范围为约2至约6mol%,优选约3.00至约5.00mol%的硅掺杂氧化铪的组合物、方法和系统。

[0006] 原子层沉积 (ALD) 和等离子体增强原子层沉积 (PEALD) 是用于沉积硅掺杂氧化铪的当前工艺,其采用超循环途径,即多个氧化铪循环然后一个或几个氧化硅循环,以控制硅掺杂剂的量,从而在退火所得纳米层状物以结晶成正交晶相时提供铁电材料。

[0007] 在ALD和PEALD工艺中,前体和反应性气体(如氧气、氧等离子体、臭氧或水)在一定数量的循环中分别脉冲以在每个超循环中形成多层氧化铪和单层氧化硅。然而,硅掺杂剂可能不均匀地分布到晶格中,这可能对铁电材料在半导体应用中的性能有害。为了解决这一问题,一种可能的解决方案是在每个ALD或PEALD循环中共沉积氧化硅和氧化铪两者,从而使硅和铪原子更好地互混,然后进行热退火以结晶成适合作为铁电材料的适当的正交晶相。

[0008] 已知前体和方法的实例公开在以下公开出版物、专利和专利申请中。

[0009] Claudia Richter, M.H.P., Tony Schenk, Robin Materlik, Christopher Kuenneth, Alfred Kersch, Cheol Seong Hwang, Thomas Mikolajick, Uwe Schroeder (2016). Impact of ALD processing on non-volatile memory performance of ferroelectric HfO<sub>2</sub> based capacitors. 16th International Conference on Atomic Layer Deposition, 2016年7月24日-27日, 都柏林, 爱尔兰。

[0010] 最近,报道了由非中心对称正交晶相引起的薄掺杂氧化铪膜的铁电性能 [Boescke, T.S., Mueller, J., Braeuhaus, D., Schroeder, U. 和 Boettger, U. (2011). "ferroelectricity in hafnium oxide thin films." Appl.Phys.Lett. 99 (10): 102903/102901-102903/102903.]。

[0011] 在接下来的几年中,提出了使用HfO<sub>2</sub>作为非易失性存储层的新型存储器件。正在进行持续研究以了解该至今未知的相的根本原因。因此,研究了掺杂HfO<sub>2</sub>薄膜的铁电性质

和晶体结构。在铁电随机存取存储器 (FRAM) 电容器中布署掺杂  $\text{HfO}_2$  后, 非易失性数据存储的重要参数被表征: 例如剩余极化、唤醒性能、耐久性、疲劳和印记 (imprint) 以及典型的介电特性, 如漏电流和介电常数。通过在  $\text{HfO}_2$  沉积 (四 (乙基甲基氨基) 铅/ $\text{H}_2\text{O}$ ) 期间脉冲一定量的  $\text{SiO}_x$  子循环 (硅烷二胺,  $\text{N,N,N',N'}$ -四乙基/ $\text{O}_2$  等离子体) 来处理铁电  $\text{Si}$  掺杂  $\text{HfO}_2$  膜。优化了单一  $\text{SiO}_x$  子循环的位置。在铁电层的类似唤醒行为下, 第一  $\text{SiO}_x$  层与底部电极的 21 个  $\text{HfO}_2$  循环的距离导致剩余和弛豫极化 (1s 后) 的改善。同时, 循环耐久性可以增加 10-100 倍。只要掺杂  $\text{HfO}_2$  厚度超过最小厚度, 铁电材料内的  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中间层就可以进一步改善电容器结构的铁电存储特性。总的来说, 结果表明  $\text{HfO}_2$  从头模拟中的有限  $\text{Si}$  扩散证实了掺杂分布和氧空位对铁电  $\text{HfO}$  的相稳定性的影响, 甚至是在  $1000^\circ\text{C}$  退火后。

[0012] Hoffmann, M., Schroeder, U., Kuenneth, C., Kersch, A., Starschich, S., Boettger, U. 和 Mikolajick, T. (2015). "Ferroelectric phase transitions in nanoscale  $\text{HfO}_2$  films enable giant pyroelectric energy conversion and highly efficient supercapacitors." *Nano Energy* 18:154-164. 研究了用于能量转换和存储应用的具有 3.8-5.6 摩尔 %  $\text{Si}$  含量的铁电纳米级  $\text{TiN}/\text{Si}:\text{HfO}_2/\text{TiN}$  电容器中的温度诱导和场致相变。具有 5.6 摩尔 %  $\text{Si}$  浓度的膜表现出  $\sim 40\text{J}/\text{cm}^3$  的能量存储密度 (d.), 以及在可用于超级电容器的宽温度范围内  $\sim 80\%$  的极高效率。此外, 由于温度依赖性铁电至顺电相变, 观察到高达  $-1300\mu\text{C}/(\text{m}^2\text{K})$  的巨大热电系数。宽过渡区与晶粒尺寸分布有关并且可通过  $\text{Si}$  含量调节。这种强热电性产生了高达 0.591 的电热耦合系数  $k_2$ , 其比曾经报道过的最佳值高出超过一个数量级。这使得能够以曾经报道的每奥尔森循环  $20.27\text{J}/\text{cm}^3$  的最高可收获能量密度收获热电能量。讨论了在 IR 感测中的可能应用。反过来, 通过电热效应, 可实现高达 9.5K 的绝热温度变化和曾经报道的每循环  $19.6\text{J}/\text{cm}^3$  的最高制冷容量。这可能使得能够实现节能的芯片上电热冷却装置。另外, 通过现有的半导体工艺技术, 这些膜的低成本制造是可行的。

[0013] Mueller, S., Summerfelt, S.R., Mueller, J., Schroeder, U. 和 Mikolajick, T. (2012). "Ten-nanometer ferroelectric  $\text{Si}:\text{HfO}_2$  films for next-generation FRAM capacitors." *IEEE Electron Device Lett.* 33 (9):1300-1302.

[0014] 已经研究了  $\text{Si}$  掺杂  $\text{HfO}_2$  薄膜 (10nm) 的铁电性质。该文章的重点是评估这些薄膜对未来 3-D 铁电随机存取存储器电容器的潜在适用性。在高达  $185^\circ\text{C}$  的高温下测试极化转换, 且未显示严重降解。畴变动力学用脉冲切换测试进行电表征, 并且不符合 Kolmogorov-Avrami 型转换。提出了成核限制切换以应用于这些新型铁电薄膜。此外, 在  $125^\circ\text{C}$  下进行相同状态和相反状态保留测试至多 20 小时。发现先前在  $800^\circ\text{C}$  下退火的样品显示出改善的书写状态以及相反状态的保留。另外, 进行疲劳测量, 在 3V 下的 106 个编程和擦除循环没有发生降解。

[0015] Mueller, S.F., Yurchuk, E. 和 Schroeder, U. (2014) "Ferroelectric memory cells for integrated circuits." US9053802 B.

[0016] 集成电路包括铁电存储器单元。所述铁电存储器单元包括第一氧化物存储层、第二氧化物存储层和设置在第一和第二氧化物存储层之间的非晶层。第一和第二氧化物存储层各自包括至少部分地处于铁电状态的铁电材料, 并且还包括作为主要组分的氧和由  $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$  和 ( $\text{Hf}$ ,  $\text{Zr}$ ) 组成的组中的任一者。

[0017] Park, J.U., Kim, J.Y., Cho, B.Y., Yoo, G.H., Chae, S.D., Kim, Y.S., Cho, Y.J., Choi, H.M. 和 Hwang, G.H. (2012) "Organometallic compounds containing silylamines useful as precursors with good thermal stability for metal oxide or silicon-containing metal oxide deposition." KR101284664 B1.

[0018] 该发明涉及具有甲硅烷基胺配体的有机金属化合物  $(R^1R^2N)_{3-x}M(L)(NR^3SiR^4R^5R^6)_x$ , 其中  $M=Si, Ge, Ti, Zr$  或  $Hf$ ;  $L=$  卤素、 $C_{1-6}$  烷基或环戊二烯基;  $R^{1-6}=$  独立地  $H, C_{1-6}$  烷基或  $SiR^{12}R^{13}R^{14}$ ;  $R^{12}, R^{13}, R^{14}=$  独立地  $H$  或  $C_{1-6}$  烷基; 并且  $x=0, 1, 2$  或  $3$ 。

[0019] Park, M.H., Lee, Y.H., Kim, H.J., Kim, Y.J., Moon, T., Kim, K.D., Mueller, J., Kersch, A., Schroeder, U., Mikolajick, T. 和 Hwang, C.S. (2015). "Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin  $HfO_2$ -Based Films." Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 27 (11): 1811-1831.

[0020] Park 等教导了  $HfO_2$  基薄膜中铁电性和反铁电性的进展。大多数铁电薄膜研究聚焦于钙钛矿结构材料, 如  $Pb(Zr, Ti)O_3, BaTiO_3$  和  $SrBi_2Ta_2O_9$ , 其被认为是非易失性半导体存储器件的可行候选材料。然而, 这些传统的铁电材料存在各种问题, 包括  $Si$  相容性差、与  $Pb$  有关的环境问题、物理厚度大、氢抗性低和带隙小。

[0021] 2011年, 首次报道了  $Si$  掺杂  $HfO_2$  薄膜的铁电性。各种掺杂剂, 例如  $Si, Zr, Al, Y, Gd, Sr$  和  $La$  可以在薄  $HfO_2$  膜中诱导铁电性或反铁电性。它们具有高达  $45\mu C\ cm^{-2}$  的大的剩余极化, 并且它们的矫顽场 ( $\approx 1-2MV\ cm^{-1}$ ) 比传统的铁电膜大大约一个数量级。而且, 它们可以非常薄 ( $<10nm$ ) 并具有大的带隙 ( $>5eV$ )。这些差异据信克服了传统铁电体在存储器应用中的障碍, 包括铁电场效应晶体管和三维电容器。而且, 预期反铁电薄膜的电和热性能的耦合可用于各种应用, 包括能量收获/存储、固态冷却和 IR 传感器。

[0022] 本领域中需要用于沉积含硅掺杂氧化铪膜的前体和方法, 其可热退火成正交相, 以作为用于制造未来存储器装置的铁电材料。

## 发明内容

[0023] 本发明通过提供包含具有相同有机氨基配体的有机氨基铪和有机氨基硅烷前体化合物两者的制剂或组合物(制剂和组合物是可互换的)来解决与常规前体和方法相关的问题, 所述制剂或组合物允许将含硅片段和含铪片段同时锚定到具有羟基的给定表面上以沉积具有范围约 2 至约 6mol%, 优选约 3.00 至约 5.00mol% 的硅掺杂水平的硅掺杂氧化铪。

[0024] 在一个方面, 本发明是用于沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物, 其包含:

[0025] (A) 至少一种具有式  $Si(NMe_2)_4$  (四(二甲基氨基)硅烷, 也称为 TDMAS) 或  $Si(NEtMe)_4$  (四(乙基甲基氨基)硅烷, 也称为 TEMAS) 的有机氨基硅烷前体化合物;

[0026] (b) 至少一种具有式  $Hf(NMe_2)_4$  (四(二甲基氨基)铪, 也称为 TDMAH) 或  $Hf(NEtMe)_4$  (四(乙基甲基氨基)铪, 也称为 TEMAH) 的有机氨基铪前体化合物。

[0027] 在另一方面, 本发明是用于沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物, 其包含:

[0028] 选自四(二甲基氨基)硅烷和四(乙基甲基氨基)硅烷的有机氨基硅烷前体化合物; 以及

[0029] 选自四(二甲基氨基)铪和四(乙基甲基氨基)铪的有机氨基铪前体化合物;

[0030] 其中所述组合物包含具有相同有机氨基配体的至少一种有机氨基硅烷前体和至

少一种有机氨基铪前体,并且所述组合物包含小于5ppm的任何卤化物杂质和小于5ppm的任何金属杂质。

[0031] 在另一方面,本发明是一种将硅掺杂氧化铪膜作为铁电材料沉积到衬底上的方法,其包括以下步骤:

[0032] a. 在反应器中提供衬底并将所述衬底加热到所需温度;

[0033] b. 向所述反应器中引入组合物,所述组合物包含:(a)至少一种具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物和(b)至少一种具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基铪前体化合物;

[0034] c. 用吹扫气体吹扫反应器;

[0035] d. 将含氧源引入到反应器中;以及

[0036] e. 用吹扫气体吹扫反应器;

[0037] 其中重复步骤b)至e)直到沉积期望厚度的膜;并且所述方法在约 $100^\circ\text{C}$ 至 $350^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0038] 用于沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物进一步包含:(c)溶剂。

[0039] 在一个方面,本发明还是利用组合物或组合物与溶剂的器皿或容器;其中所述组合物包含(a)具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的至少一种有机氨基硅烷前体化合物和(b)具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的至少一种有机氨基铪前体化合物中的至少一种。

[0040] 示例性溶剂可包括但不限于醚、叔胺、烷基烃、芳族烃、硅氧烷、叔氨基醚以及它们的组合。

[0041] 不含溶剂的制剂中有机氨基硅烷前体化合物的wt%可在约9.00至约11.00wt%;约9.50至约10.50wt%,约9.75%至约10.25wt%,或约9.90%至约10.10wt%之间变化。

[0042] 不含溶剂的制剂中有机氨基铪前体化合物的wt%可在约89.00至约91.00wt%;约89.50至约90.50wt%,约89.75至约90.25wt%,或约89.90至约90.90wt%之间变化。

[0043] 包含具有上述wt%范围的四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪的制剂可以进一步用溶剂稀释,使得有机氨基硅烷前体加上有机氨基铪前体化合物在具有溶剂的制剂中的组合wt%可以为约0.01至约90.99wt%,约10.00至约90.00wt%,或约20.00至约80.00wt%,或约30.00至约70.00wt%,或约40.00至约60.00wt%。例如,包含约10重量%的四(二甲基氨基)硅烷和约90重量%的四(二甲基氨基)铪的制剂可以进一步用溶剂稀释,使得溶剂浓度等于约50重量%,四(二甲基氨基)硅烷浓度等于约5重量%,并且四(二甲基氨基)铪浓度等于约45重量%。在该实例中,有机氨基硅烷前体加上有机氨基铪前体化合物在最终组合物中的组合重量%等于约50重量%。

[0044] 在另一方面,本发明也是使用所公开的组合物、方法和系统沉积的硅掺杂水平范围为约2-约6mol%,优选约3.00至约5.00mol%的硅掺杂氧化铪膜。

[0045] 在又一方面中,本发明也是一种铁电材料,其含有使用所公开的组合物、方法和系统沉积的硅掺杂水平在约2至约6mol%,优选约3.00至约5.00mol%范围内的硅掺杂氧化铪膜。

[0046] 在一些实施方式中,组合物可经由直接液体注射递送到用于含硅膜的反应室中。

[0047] 本发明的实施方式可单独使用或彼此组合使用。

## 附图说明

[0048] 图1示出在不同温度下通过ALD沉积的Si:HfO<sub>2</sub>膜中硅掺杂的量,其作为有机氨基硅烷/有机氨基铪前体制剂中四(二甲基氨基)硅烷浓度的函数。

## 具体实施方式

[0049] 在描述本发明的上下文中(特别是在以下权利要求的上下文中),除非本文另有说明或与上下文明显矛盾,否则术语“一个/一种(a/an)”和“该/所述(the)”以及类似指示的使用应被解释为涵盖单数和复数。除非另有说明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应被解释为开放式术语(即,“包括,但不限于”),但也包括“基本上由.....组成”和“由.....组成”的部分封闭或封闭式术语。除非本文另有说明,否则本文中对数值范围的记载仅旨在用作独立地提及落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独值并入本说明书中,如同其在本文中独立地记载。

[0050] 除非本文另有说明或上下文明显矛盾,否则本文所述的所有方法均可以任何合适的顺序进行。除非另外声明,否则本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如,“如”)的使用仅旨在更好地说明本发明,而不对本发明的范围构成限制。本说明书中的任何语言都不应被解释为表示任何未要求保护的要素对于本发明的实践是必要的。

[0051] 本文描述了本发明的优选实施方式,包括发明人已知实施本发明的最佳方式。在阅读前文的描述后,那些优选实施方式的变化对于本领域普通技术人员可以变得显而易见。发明人预期熟练技术人员适当地采用这样的变化,并且发明人希望本发明以不同于本文具体描述的方式实施。因此,本发明包括适用法律允许的所附权利要求中记载的主题内容的所有修改和等同方式。而且,除非本文另有说明或上下文明显矛盾,否则本发明涵盖上述要素的所有可能变化方式的任意组合。

[0052] 可以使用本领域已知的设备实施本发明。例如,本发明的方法可以使用半导体制造领域中常规的反应器。

[0053] 原子层沉积(ALD)和等离子体增强原子层沉积(PEALD)是目前用于沉积硅掺杂氧化铪的工艺,其采用超循环方法,即多个氧化铪循环,然后是一个或几个氧化硅循环,以控制硅掺杂剂的量,从而在退火所得纳米层状物以结晶成正交晶相时提供铁电材料。

[0054] 在ALD和PEALD工艺两者中,前体和反应性气体(如氧气、氧等离子体、臭氧或水)在一定数量的循环中分别脉冲以在每个超循环中形成多层氧化铪和单层氧化硅。然而,硅掺杂剂可能不均匀地分布到晶格中,这可能对铁电材料在半导体应用中的性能有害。为了解决这一问题,一种可能的解决方案是在每个ALD或PEALD循环中共沉积氧化硅和氧化铪两者,从而使硅和铪原子更好地互混以及产生Si-O-Hf或Hf-O-Si连接,然后热退火以结晶成适合作为铁电材料的适当的正交晶相。

[0055] 众所周知,氧化铪以三种不同晶相存在:单斜晶、四方晶和正交晶。单斜晶相和四方晶相两者在半导体工业中被认为是高介电常数材料。薄膜中的结晶倾向于在四方晶相中通过成核且在晶体生长期间马氏体转化成单斜晶相来进行。该相变涉及体积膨胀和晶胞的剪切。已发现足够的SiO<sub>2</sub>(5-10摩尔%)的混合物使HfO<sub>2</sub>中的四方晶相稳定。此外,据报道,在HfO<sub>2</sub>薄膜结晶期间顶部电极的存在也导致单斜晶相分数降低和介电常数显著提高。当硅掺杂水平在2.00-6.00摩尔%范围内时,如果结晶在机械包封下发生并且获得正交晶相,则单

斜晶相的形成受到抑制。该晶相显示不同的压电响应,同时极化测量在1MV/cm的矫顽场下表现出高于 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的剩余极化,表明该晶相是铁电性的。

[0056] 本发明中公开的组合物不仅允许更好的均匀硅掺杂到氧化铪中,而且提供对于在退火时形成正交晶体 $\text{HfO}_2$ 薄膜理想的最佳硅掺杂水平。因此,本文所公开的组合物可在关于以下的一个或多个方面提供优势:前体合成的成本或便利性,前体的物理性质(包括热稳定性、熔点、相容性、反应性或挥发性),沉积硅掺杂的氧化铪的工艺,前体递送的成本或便利性,控制硅掺杂水平的能力,硅掺杂的再现性和均匀性,或重要地适合作为铁电材料的沉积的硅掺杂氧化铪膜的性质。

[0057] 不希望受任何理论或解释的束缚,据信本发明制剂的效能可允许通过调节有机氨基硅烷前体的重量百分比而将硅原子适当掺杂到氧化铪中,特别是有机氨基硅烷前体具有与有机氨基铪前体相同的有机氨基基团,从而允许两种前体彼此化学相容,即在储存或使用过程中没有组成变化,但对羟基基团具有不同的反应性。还据信,可通过基于有机氨基硅烷和有机氨基铪组分不同反应性改变沉积温度来调节硅掺杂的氧化铪材料中的硅掺杂水平。

[0058] 重量%或wt%是相对于制剂或组合物的总重量。

[0059] 在优选的实施方式中,所述组合物包含四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪,其中四(二甲基氨基)铪与四(二甲基氨基)硅烷的重量百分比(wt%)比率为约7至13(相当于7:1至13:1),8至12(或8:1至12:1),或9至11(或9:1至11:1)。例如,包含90克四(二甲基氨基)铪和10克四(二甲基氨基)硅烷的制剂将具有9(或9:1)的TDMAH与TDMAS重量百分比比率。类似地,包含45克四(二甲基氨基)铪、5克四(二甲基氨基)硅烷和50克溶剂的制剂也将具有9(或9:1)的TDMAH与TDMAS的重量百分比比率。

[0060] 在优选的实施方式中,组合物包含9.89重量%的四(二甲基氨基)硅烷和90.11重量%的四(二甲基氨基)铪。

[0061] 在另一个优选的实施方式中,所述组合物包含约10重量%( $\pm 1$ 重量%)的四(二甲基氨基)硅烷和约90重量%( $\pm 1$ 重量%)的四(二甲基氨基)铪。

[0062] 在又一个优选的实施方式中,组合物包含四(二甲基氨基)硅烷、四(二甲基氨基)铪和溶剂,其中四(二甲基氨基)铪与四(二甲基氨基)硅烷的重量百分比(wt%)比率为9.00( $\pm 1.1$ )。

[0063] 本发明公开的组合物具有沉积硅掺杂的氧化铪膜的独特能力,该氧化铪膜具有约2-约6mol%,优选约3.00至约5.00mol%的硅掺杂水平,其已经被证明为铁电材料(参见图1),而在四(二甲基氨基)铪中含有稍低或稍高浓度的四(二甲基氨基)硅烷的类似组合物,或含有稍低或稍高重量百分比比率(重量/重量)的四(二甲基氨基)铪与四(二甲基氨基)硅烷的类似组合物不能在相同的沉积条件下使用以实现这些优选的硅掺杂水平。

[0064] 不希望受任何理论或解释的束缚,据信在给定的制剂组成内存在一定范围的四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪浓度,其允许在每个ALD循环的前体脉冲步骤期间锚定适当比率的硅原子与铪原子。当组合物中四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪的浓度或四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪之间的比率刚好落在本发明公开的范围之外时,在前体脉冲步骤期间没有足够的硅原子可以锚定到表面上,且因此所得膜中的硅掺杂水平低于用于在制造铁电装置中产生大量正交相结晶 $\text{HfO}_2$ 的目的的最佳值。据信,类

似的窄范围的优选浓度适用于包含四(乙基甲基氨基)硅烷和四(乙基甲基氨基)铪的组合物。

[0065] 在一个方面,用于沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物包含(a)具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的至少一种有机氨基硅烷前体化合物和(b)具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的至少一种有机氨基铪前体化合物中的至少一种。

[0066] 在又一方面中,提供一种使用原子层沉积将硅掺杂的氧化铪膜沉积到衬底上的方法,其包括以下步骤:

[0067] a) 在反应器中提供衬底;

[0068] b) 向反应器中引入组合物,所述组合物包含:(a)至少一种具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物和(b)至少一种具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基铪前体化合物;

[0069] c) 用吹扫气体吹扫反应器;

[0070] d) 将含氧源引入到所述反应器中;以及

[0071] e) 用吹扫气体吹扫反应器;

[0072] 其中重复步骤b)至e)直到沉积期望厚度的膜;并且所述方法在约 $100^\circ\text{C}$ 至 $350^\circ\text{C}$ 的温度下进行。在一些实施方式中,步骤d)中的含氧源是水,因为其它含氧源如臭氧、氧等离子体可潜在地氧化衬底材料如硅或金属氮化物(即氮化钛)。

[0073] 在又一方面中,提供一种使用原子层沉积将硅掺杂的氧化铪膜沉积到衬底上的系统,其包含:

[0074] 在反应器中的衬底;

[0075] 组合物,其包含:

[0076] (a)至少一种具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物,和

[0077] (b)至少一种具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 或 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基铪前体化合物;

[0078] 并且所述系统处于 $100^\circ\text{C}$ 至 $350^\circ\text{C}$ 范围的温度下。

[0079] 在另一方面,用于沉积硅掺杂的氧化铪膜的组合物还包含:(c)溶剂。

[0080] 在优选的实施方式中,组合物中至少一种有机氨基硅烷和至少一种有机氨基铪前体化合物上的配体是相同的,以避免由于配体交换产生杂配位物质。

[0081] 在一个方面,本发明也是利用化合物或化合物与溶剂的器皿或容器;其中所述化合物包含至少一种前体化合物,所述前体化合物选自(a)至少一种具有式 $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物;和(b)至少一种具有式 $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ 的有机氨基铪前体化合物。

[0082] 在另一方面,本发明也是利用化合物或化合物与溶剂的器皿或容器;其中所述化合物包含至少一种前体化合物,所述前体化合物选自(a)至少一种具有式 $\text{Si}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物;和(b)至少一种具有式 $\text{Hf}(\text{NEtMe})_4$ 的有机氨基铪前体化合物。

[0083] 可与本文公开的方法一起使用的具有式 $\text{L}_x\text{Hf}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$ 的合适的铪有机氨基铪前体的实例包括但不限于四(二甲基氨基)铪(TDMAH)、四(二乙基氨基)铪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)铪(TEMAH)、四(吡咯烷基)铪、环戊二烯基三(乙基甲基氨基)铪( $\text{CpHf}(\text{NMe}_2)_3$ )、甲基环戊二烯基三(二甲基氨基)铪( $\text{MeCpHf}(\text{NMe}_2)_3$ )、乙基环戊二烯基三(二甲基氨基)铪( $\text{EtCpHf}(\text{NMe}_2)_3$ )、环戊二烯基三(乙基甲基氨基)铪( $\text{CpHf}(\text{NMeEt})_3$ )、甲基环戊二烯基三(乙基甲基氨基)铪( $\text{MeCpHf}(\text{NMeEt})_3$ )、乙基环戊二烯基三(乙基甲基氨基)铪( $\text{EtCpHf}$

(NMeEt)<sub>3</sub>、环戊二烯基三(二乙基氨基)铪(CpHf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、甲基环戊二烯基三(二乙基氨基)铪(MeCpHf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、乙基环戊二烯基三(二乙基氨基)铪(EtCpHf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、双(环戊二烯基)双(二甲基氨基)铪(Cp<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(甲基环戊二烯基)双(二甲基氨基)铪((MeCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(乙基环戊二烯基)双(二甲基氨基)铪((EtCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(环戊二烯基)双(乙基甲基氨基)铪(Cp<sub>2</sub>Hf(NMeEt)<sub>2</sub>)、双(甲基环戊二烯基)双(乙基甲基氨基)铪((MeCp)<sub>2</sub>Hf(NMeEt)<sub>2</sub>)、双(乙基环戊二烯基)双(二乙基甲基氨基)铪((EtCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(环戊二烯基)双(乙基甲基氨基)铪((Cp<sub>2</sub>Hf(NMeEt)<sub>2</sub>)、双(甲基环戊二烯基)双(乙基甲基氨基)铪((MeCp)<sub>2</sub>Hf(NMeEt)<sub>2</sub>)、双(乙基环戊二烯基)双(二乙基氨基)铪((EtCp)<sub>2</sub>Hf(NMeEt)<sub>2</sub>)、双(环戊二烯基)双(二乙基氨基)铪((Cp<sub>2</sub>Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、双(甲基环戊二烯基)双(二乙基氨基)铪((MeCp)<sub>2</sub>Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)、双(乙基环戊二烯基)双(二乙基氨基)铪((EtCp)<sub>2</sub>Hf(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)、(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(二甲基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(二甲基氨基)铪、(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(二乙基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(二乙基氨基)铪、(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(乙基甲基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基)双(乙基甲基氨基)铪及其组合。

[0084] 在一些实施方式中,所述方法中使用的含氧源是选自由以下组成的组的源:氧等离子体、臭氧、过氧化氢、水蒸气、水蒸气等离子体、具有或不具有惰性气体的氮氧化物(例如,N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>)等离子体、碳氧化物(例如,CO<sub>2</sub>、CO)等离子体及其组合。在某些实施方式中,氧源还包含惰性气体。在这些实施方式中,惰性气体选自氩气、氦气、氮气、氢气及其组合。在可选的实施方式中,氧源不包含惰性气体。

[0085] 在本文所述的组合物的某些实施方式中,示例性溶剂可包括但不限于醚、叔胺、烷基烃、芳族烃、硅氧烷、叔氨基醚以及它们的组合。

[0086] 不含溶剂的制剂中四(二甲基氨基)硅烷的wt%可在9.00至11.00wt%;9.50至10.50wt%,9.75%至10.25wt%,或9.90%至10.10wt%之间变化。

[0087] 在不含溶剂的制剂中四(二甲基氨基)铪的wt%可以在89.00-91.00wt%;89.50至90.50wt%,89.75至90.25wt%,或89.90至90.10wt%之间变化。

[0088] 不含溶剂的制剂中四(乙基甲基)硅烷的wt%可以在9.50-11.50wt%;9.50至12.00wt%,10.00%至11.00wt%,或9.90%至11.10wt%之间变化。

[0089] 在不含溶剂的制剂中四(乙基甲基)铪的wt%可以在88.50-90.50wt%;88.00至90.50wt%,89.00至90.00wt%,或88.90至90.10wt%之间变化。

[0090] 包含具有上述wt%范围的四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪的制剂可以进一步用溶剂稀释,使得有机氨基硅烷前体加上有机氨基铪前体化合物在具有溶剂的制剂中的组合wt%可以在约0.01至约99.99wt%,约10.00至约90.00wt%,约20.00至约80.00wt%,约30.00至约70.00wt%或约40.00至约60.00wt%之间变化。

[0091] 溶剂在这些制剂中的浓度可以在约0.01至约99.99wt%,或约10.00至约90.00wt%,或约20.00至约80.00wt%,或约30.00至约70.00wt%,或约40.00至约60.00wt%之间变化。

[0092] 在一个实施方式中,包含10重量%四(二甲基氨基)硅烷和90重量%四(二甲基氨基)铪的制剂可以进一步用溶剂稀释,使得最终溶剂浓度等于50重量%,四(二甲基氨基)硅烷浓度等于5重量%,和四(二甲基氨基)铪浓度等于45重量%。在该实例中,有机氨基硅烷

前体加上有机氨基铪前体化合物在最终组合物中的组合重量%等于50重量%。

[0093] 在另一方面,本发明也是使用所公开的组合物、方法和系统沉积的硅掺杂水平范围为约2.00-约5.00mol%的硅掺杂氧化铪膜。在一些实施方式中,铁电材料包含铪、硅和氧;在其他实施方式中,铁电材料包含铪、硅、氧和碳。碳含量可小于约1.00原子%或更低,约0.50原子%或更低,约0.10原子%或更低,约0.01原子%或更低;在又一个实施方式中,铁电材料包含铪、硅、氧、碳和氮。碳含量可小于约1.00原子%或更低,约0.50原子%或更低,约0.10原子%或更低,约0.01原子%或更低,且氮含量可小于约1.00原子%或更低,约0.50原子%或更低,约0.10原子%或更低,约0.01原子%或更低。

[0094] 在又一方面中,本发明也是一种铁电材料,其含有使用所公开的组合物、方法和系统沉积的硅掺杂水平在约2至约6mol%,优选约3.00至约5.00mol%范围内的硅掺杂氧化铪膜。

[0095] 在一些实施方式中,可以通过直接液体注射将组合物输送到用于含硅膜的反应室中。

[0096] 本发明的实施方式可以单独使用或彼此组合使用。

[0097] 在整个说明书中,“硅掺杂水平”定义为(Si原子%)/(Si原子%+Hf原子%),即,如通过XPS(X射线光电子能谱法)或SIMS(二次离子色谱)测量的,Si原子百分比除以Si原子和Hf原子百分比之和。例如,硅掺杂氧化铪膜中3摩尔%的硅掺杂水平意味着氧化铪材料中的100个Hf原子中的3个已经被硅原子替代,使得硅掺杂氧化铪膜中的Si:Hf摩尔比为3:97( $3/(3+97)=3.00$ 摩尔%硅掺杂水平)。在该实例中,HfO<sub>2</sub>中的3.00摩尔%硅掺杂水平相当于如通过XPS或SIMS测量的1.00原子%的总体Si含量。因此,0.50-8.00摩尔%的硅掺杂水平对应于如通过XPS或SIMS测量的0.17原子%至2.67原子%,2-6摩尔%的硅掺杂水平对应于如通过XPS或SIMS测量的0.67原子%至2.00原子%。硅掺杂水平可具有最多两个小数点位,例如,氧化铪材料中99个Hf原子中的2个被硅原子替代,硅掺杂水平定义为2.02摩尔%。

[0098] 在整个说明书中,“重量%”定义为有机氨基硅烷前体的重量/(有机氨基硅烷前体的重量+有机氨基铪前体的重量)或有有机氨基硅烷前体的重量/(有机氨基硅烷前体的重量+有机氨基铪前体的重量+溶剂的重量)。重量%可以最多有两个小数点位,即0.10-5.00重量%的范围覆盖从0.10至5.00重量%的具有两个小数点位的任何重量百分比。例如,总质量为100.0克的包含9.9克四(二甲基氨基)硅烷和90.1克四(二甲基氨基)铪的制剂可称为“在四(二甲基氨基)铪中的9.9重量%四(二甲基氨基)硅烷”或“在TDMAS中的9.9重量%TDMAS”。

[0099] 在整个说明书中,除非另外指明,否则在百分比或温度的值之前使用词语“约”来指示该值可具有至多10%的误差棒,例如约10.00重量%涵盖9.00重量%至11.00重量%的重量百分比。同样,约2重量%涵盖1.80至2.20重量%的任何百分比。

[0100] 在上式和整个说明书中,术语“烷基”表示具有1-10个碳原子的直链或支链官能团。示例性的直链烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基。示例性的支链烷基包括但不限于异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、异己基和新己基。在某些实施方式中,烷基可以具有一个或多个与其连接的官能团,例如但不限于与其连接的烷氧基、二烷基氨基或其组合。在其他实施方式中,烷基不具有一个或多个与其连接的官能团。烷基可以是饱和的,或者是不饱和的。

[0101] 在某些实施方式中,式中的取代基 $R^1$ 和 $R^2$ 可以连接在一起以形成环结构。如技术人员将理解的,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起以形成环。在这些实施方式中,环结构可以是不饱和的,例如环烷基环,或饱和的,例如芳基环。此外,在这些实施方式中,环结构也可以被一个或多个原子或基团取代的或者是未取代的。示例性的环状环基团包括但不限于吡咯烷基、哌啶子基和2,6-二甲基哌啶子基。然而,在其他实施方式中,取代基 $R^1$ 和 $R^2$ 不连接形成环结构。

[0102] 在整个说明书中,术语“有机氨基”是指 $R^1R^2N-$ ,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自直链或支链 $C_1-C_6$ 烷基。在一些情况下, $R^1$ 和 $R^2$ 连接以形成环状环结构,在其他情况下, $R^1$ 和 $R^2$ 不连接形成环状环结构。其中 $R^1$ 和 $R^2$ 不连接形成环状环的示例性有机氨基基团包括但不限于二甲基氨基、乙基甲基氨基、二乙基氨基。其中 $R^1$ 和 $R^2$ 连接以形成环状环的示例性有机氨基基团包括但不限于吡咯烷基(其中 $R^1$ =丙基且 $R^2$ =Me)、哌啶子基(其中 $R^1$ =丙基且 $R^2$ =Et)、2,6-二甲基哌啶子基(其中 $R^1$ =异丙基且 $R^2$ =仲丁基)和2,5-二甲基吡咯烷基(dimethylpyrrolidinodilane)(其中 $R^1$ = $R^2$ =异丙基)。

[0103] 在整个说明书中,术语“芳族烃”是指 $C_6$ 至 $C_{20}$ 芳族烃。示例性的芳族烃包括,但不限于,甲苯、均三甲苯。

[0104] 在整个说明书中,术语“烷基取代的环戊二烯基”是指与环戊二烯基键合的直链或支链 $C_1-C_6$ 烃。示例性的烷基取代的环戊二烯基包括但不限于甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基、仲丁基环戊二烯基和叔丁基环戊二烯基。在一些具体实施方式中,烷基具有可与铪配位的氮原子。示例性的这类烷基取代的环戊二烯基包括但不限于N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙胺、N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙胺。具有这种烷基取代的环戊二烯基基团的有机氨基铪包括但不限于(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(二甲基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(二甲基氨基)铪、(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(二乙基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(二乙基氨基)铪、(N-甲基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(乙基甲基氨基)铪、(N-乙基-2,4-环戊二烯-1-乙氨基]双(乙基甲基氨基)铪。

[0105] 在整个说明书中,术语“组合物”或“制剂”是可互换的。在一个实施方式中,制剂选自:

[0106] (a) 至少一种具有式 $Si(NMe_2)_4$ 的有机氨基硅烷前体化合物;和

[0107] (b) 至少一种具有式 $Hf(NMe_2)_4$ 的有机氨基铪前体化合物。

[0108] 任选地,“组合物”或“制剂”还包含溶剂。

[0109] 根据本发明的包含四(二甲基氨基)硅烷和四(二甲基氨基)铪的组合物或制剂优选基本上不含卤素离子。如本文所用,当涉及卤化物离子(或卤化物)如氯化物(即含氯化物物质如HCl或具有至少一个Si-Cl键的硅化合物如 $(Me_2N)_3SiCl$ )和氟化物、溴化物和碘化物时,术语“基本上不含”意指通过离子色谱法(IC)测量的小于5ppm(按重量计),优选通过离子色谱法(IC)测量的小于3ppm,并且更优选通过离子色谱法(IC)测量的小于1ppm,并且最优选通过离子色谱法(IC)测量的0ppm。据信制剂中显著水平的氯化物可能对器件性能有害。制剂还优选基本上不含金属离子或金属杂质,例如 $Li^+$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ ,挥发性金属络合物。如本文所用,当涉及Li、Al、Fe、Ni、Cr时,术语“基本上不含”意指如通过ICP-MS测量的小于5ppm(按重量计),优选地小于3ppm,并且更优选地小于1ppm,并且最优选地0.1ppm。如本文所用,当涉及Li、Al、Fe、Ni、Cr、贵金属如Ru或Pt(来自合成中使用的催化

剂的钌(Ru)或铂(Pt))时,术语“不含”意指如通过ICP-MS测量的小于1ppm(按重量计),优选地如通过ICP-MS测量的小于0.1ppm,并且更优选地如通过ICP-MS测量的小于0.01ppm,并且最优选地如通过ICP-MS测量的5ppb。

[0110] 在上述一个或多个实施方式中,含氧源是选自以下的源:氧等离子体、臭氧、过氧化氢、水蒸气、水蒸气等离子体、具有或不具有惰性气体的氮氧化物(例如, $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ )等离子体、碳氧化物(例如, $CO_2$ 、 $CO$ )等离子体及其组合。

[0111] 在某些实施方式中,含氧源还包含惰性气体。在这些实施方式中,惰性气体选自氩气、氦气、氮气及其组合。

[0112] 在可选的实施方式中,含氧源不包含惰性气体。

[0113] 在整个说明书中,术语“ALD或ALD样”是指包括但不限于以下过程的工艺:a)将包括硅前体和反应性气体的每种反应物顺序引入反应器如单晶片ALD反应器、半批式ALD反应器或批式炉ALD反应器中;b)通过将衬底移动或旋转到反应器的不同区段而使包括硅前体和反应性气体的每种反应物暴露于衬底,并且每个区段通过惰性气幕分隔,即空间ALD反应器或辊至辊ALD反应器。ALD或ALD样工艺的典型循环包括至少四个如前所述的步骤。

[0114] 在某些实施方式中,使用本文所述方法沉积的硅掺杂氧化钪膜在包含臭氧、过氧化氢( $H_2O_2$ )、水( $H_2O$ ) (例如,去离子水、纯化水和/或蒸馏水)、氧气( $O_2$ )、氧等离子体、 $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、一氧化碳( $CO$ )、二氧化碳( $CO_2$ )及其组合的含氧源的存在下形成。

[0115] 含氧源经过例如原位或远程等离子体发生器以提供包含氧的含氧等离子体源,例如氧等离子体、包含氧和氩的等离子体、包含氧和氦的等离子体、臭氧等离子体、水等离子体、一氧化二氮等离子体或二氧化碳等离子体。

[0116] 在某些实施方式中,含氧源包含以约1至约2000标准立方厘米每分钟(sccm)或约1至约1000sccm范围的流速引入反应器中的氧源气体。

[0117] 含氧源可以引入约0.1至约100秒范围的时间。

[0118] 在一个特定的实施方式中,含氧源包含温度为 $10^\circ C$ 或更高的水。

[0119] 在其中通过PEALD或等离子体增强循环CVD工艺沉积膜的实施方式中,取决于ALD反应器的体积,前体脉冲可具有大于0.01秒的脉冲持续时间(例如,约0.01至约0.1秒,约0.1至约0.5秒,约0.5至约10秒,约0.5至约20秒,约1至约100秒),并且含氧源可具有小于0.01秒的脉冲持续时间(例如,约0.001至约0.01秒)。

[0120] 本文公开的沉积方法可以涉及一种或多种吹扫气体。用于吹扫掉未消耗的反应物和/或反应副产物的吹扫气体是不与前体反应的惰性气体。

[0121] 示例性的吹扫气体包括但不限于氩气(Ar)、氮气( $N_2$ )、氦气(He)、氟气、氢气( $H_2$ )及其混合物。在某些实施方式中,将吹扫气体如Ar以约10至约2000sccm范围的流速供应到反应器中约0.1-1000秒,从而吹扫可能残留在反应器中的未反应的材料和任何副产物。

[0122] 供应前体、氧源和/或其他前体、源气体和/或试剂的相应步骤可以通过改变供应它们的时间来进行以改变所得介电膜的化学计量组成。

[0123] 将能量施加至硅前体/制剂、含氧源或其组合中的至少一种以引发反应并在衬底上形成硅掺杂氧化钪,然后将所得膜转化成适合作为铁电材料的正交晶形。

[0124] 这种能量可以通过(但不限于)热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋波等离子体、高密度等离子体、电感耦合等离子体、X射线、电子束、光子、远程等离子体方法及其组合来提

供。热退火可在高达1000℃的温度下进行。

[0125] 在某些实施方式中,次级RF射频源可用于改变衬底表面处的等离子体特性。

[0126] 在其中沉积涉及等离子体的实施方式中,等离子体产生的过程可以包括直接等离子体发生过程,其中在反应器中直接产生等离子体,或者可选地,远程等离子体发生过程,其中在反应器外部产生等离子体并且供应到反应器中。

[0127] 可以以各种方式将至少一种制剂化合物输送至反应室,例如等离子体增强循环CVD或PEALD反应器或批式炉型反应器。

[0128] 在一个实施方式中,可以使用液体输送系统。

[0129] 在另一个实施方式中,本文描述了利用用于沉积硅掺杂氧化铪的包含至少一种有机氨基硅烷前体化合物和/或至少一种有机氨基铪前体化合物和/或溶剂的组合物的器皿或容器。

[0130] 在一个特定的实施方式中,器皿或容器(器皿和容器是可互换的)包括至少一个配有适当的阀和配件的可加压容器(优选地不锈钢的),以允许将一种或多种前体输送到用于沉积工艺,例如CVD或ALD工艺的反应器中。在该实施方式或其它实施方式中,在由不锈钢构成的可加压容器中提供包含至少一种有机氨基硅烷前体化合物和至少一种有机氨基铪前体化合物的组合物,并且前体的纯度为98重量%或更高或者99.5%或更高(其适用于大多数半导体应用),以及至少一种选自氩气(Ar)、氮气(N<sub>2</sub>)、氦气(He)、氟气及其组合的惰性气体。

[0131] 在某些实施方式中,如果需要,这样的容器还可具有用于将前体与一种或多种另外的前体混合的装置。在这些或其他实施方式中,容器的内容物可以与另外的前体预混合。

[0132] 在某些实施方式中,从组合物罐连接到反应室的气体管线加热到根据工艺要求的一个或多个温度,并将本文所述组合物的容器保持在一个或多个用于鼓泡的温度下。在其他实施方式中,将本文所述的包含至少一种有机氨基硅烷前体化合物和至少一种本文所述的有机氨基铪前体化合物的组合物注射到保持在一个或多个温度下的蒸发器中以进行直接液体注射。

[0133] 在一个替代实施方式中,可以采用组合的液体输送和闪蒸工艺单元,例如由MSP Corporation of Shoreview, MN制造的涡轮蒸发器,以使低挥发性材料能够被定量地(volumetrically)输送,这导致可重复的输送和沉积而不使前体热分解。

[0134] 在液体输送方式中,本文所述的前体可以以纯液体形式输送,或者可以在包含其的溶剂制剂或组合物中使用。因此,在某些实施方式中,前体制剂可以包含具有合适特性(如在给定的最终用途应用中可能期望和有利的)的溶剂组分以在衬底上形成膜。

[0135] 如前所述,制剂中至少一种有机氨基硅烷或有机氨基铪前体化合物的纯度水平足够高以对于可靠的半导体制造是可接受的。在某些实施方式中,本文所述的至少一种有机氨基硅烷前体化合物包含小于2重量%,或小于1重量%,或小于0.5重量%的一种或多种以下杂质:游离胺、游离卤化物或卤素离子和较高分子量的物质。本文所述的硅前体的较高纯度水平可通过以下方法中的一种或多种获得:纯化、吸附和/或蒸馏。

[0136] 在本文所述方法的一个实施方式中,可以使用等离子体增强循环沉积工艺如PEALD样或PEALD,其中使用至少一种有机氨基硅烷前体化合物和含氧源进行沉积。PEALD样工艺被定义为等离子体增强循环CVD工艺,但仍提供高保形的含铪、含硅和含氧的膜。

[0137] 在某些实施方式中,将从前体罐连接至反应室的气体管线加热至根据工艺要求的一个或多个温度,并且包含至少一种有机氨基硅烷和/或至少一种有机氨基铪前体化合物至少一种制剂的容器在室温下用于作为蒸气直接液体注射(DLI)。在其它实施方式中,包含至少一种有机氨基硅烷和/或至少一种有机氨基铪前体化合物的制剂被注射到保持在室温至约60°C范围的一个或多个温度下的蒸发器中用于直接液体注射。

[0138] 可以使用氩气和/或其他气体的流作为载气以帮助在前体脉冲期间将包含至少一种有机氨基硅烷和/或至少一种有机氨基铪前体化合物的至少一种制剂的蒸气输送到反应室。

[0139] 在某些实施方式中,反应室工艺压力为约50毫托-10托。在其他实施方式中,反应室工艺压力可以是至多760托(例如,约50毫托至约100托)。

[0140] 在典型的PEALD或PEALD样工艺(例如PECCVD工艺)中,衬底如氧化硅衬底在反应室中的加热台上加热,反应室最初暴露于有机氨基硅烷和/或有机氨基铪前体化合物以允许复合物化学吸附到衬底表面上。

[0141] 吹扫气体如氩气从处理室中吹扫掉未吸收的过量复合物。在充分吹扫之后,可以将氧源引入反应室中以与吸收的表面反应,然后进行另一次气体吹扫以从室中除去反应副产物。可以重复该工艺循环以获得期望的膜厚度。在一些情况下,泵送可以代替惰性气体的吹扫,或者可以采用两者来除去未反应的硅前体。

[0142] 在这个或其他实施方式中,应理解,本文描述的方法的步骤可以以各种顺序执行,可以顺序执行,可以同时执行(例如,在另一步骤的至少一部分期间),及其任何组合。例如,供应前体和氧源气体的相应步骤可以通过改变供应它们的持续时间来进行以改变所得介电膜的化学计量组成。而且,在前体或氧化剂步骤之后的吹扫时间可以最小化至<0.1s,使得提高生产量。

[0143] 可以使用各种商业ALD反应器如单晶片、半批式、批式炉或辊对辊反应器来沉积硅掺杂氧化铪。

[0144] 本文所述的方法的工艺温度使用以下温度中的一个或多个作为端点:100°C、125°C、150°C、175°C、200°C、225°C、230°C、235°C、240°C、245°C、250°C、255°C、260°C、265°C、270°C、275°C、280°C、285°C、290°C、295°C、300°C、325°C、350°C;优选200°C、225°C、250°C、275°C、300°C。

[0145] 示例性温度范围包括但不限于以下:约200°C至约300°C;或约100°C至约300°C;或约150°C至约290°C;或约125°C至约280°C,或约250°C至约300°C。

[0146] 或者,示例性温度范围包括但不限于以下:约100°C至350°C;约125°C至325°C,约150°C至325°C,约200°C至300°C;约220°C至300°C,或约230°C至300°C。

[0147] 不希望受特定理论的束缚,据信大于300°C,更优选大于350°C的沉积温度可允许沉积的Si:HfO<sub>2</sub>膜在沉积过程中的过早结晶,这在制造铁电装置时不是优选的,因为它可以减少最终膜中优选的正交晶相的存在。

[0148] 在本文所述方法的再进一步的实施方式中,对从ALD、ALD样、PEALD或PEALD样工艺沉积的膜或如此沉积的膜进行处理步骤(沉积后)以转化成适合于铁电材料的晶体相。处理步骤可以在沉积步骤的至少一部分期间、在沉积步骤之后及其组合方式进行。

[0149] 示例性的后处理步骤包括,但不限于,通过高温热退火的处理,例如在500-1000

℃,或600-900℃,或600-800℃温度下的快速热退火(RTA)、尖峰退火或闪光灯退火(FLA),以将如此沉积的硅掺杂氧化铪转化成正交晶相。热处理可以通过一个步骤或多个步骤进行。还可以使用其他后处理如等离子体处理;紫外(UV)光处理;激光;电子束处理及其组合来影响膜的一种或多种性质。

[0150] 在一个特别的实施方式中,在沉积工艺期间,间歇地处理如此沉积的膜。这些间歇或沉积中处理可以,例如在每个ALD循环之后、在每一确定数量的ALD循环之后进行,例如但不限于一(1)个ALD循环、两(2)个ALD循环、五(5)个ALD循环,或在每十(10)个或更多个ALD循环之后。所得硅掺杂氧化铪的厚度范围为10Å-500Å,或30Å-400Å,或40Å-200Å,或40Å-100Å,或40Å-80Å。

[0151] 如前所述,本文所述的方法可用于在衬底的至少一部分上沉积硅掺杂氧化铪膜。合适的衬底的实例包括但不限于硅、SiO<sub>2</sub>、氮化钛、氮化钨、氮化钽、氮化钒、金属如铜、钛、钨、钴、钕、铂、钯、铝和铁电器件制造中的任何其他适合的电极材料。

[0152] 膜与各种后续处理步骤相容,例如化学机械平面化(CMP)和各向异性蚀刻工艺。

[0153] 沉积的膜具有多种应用,其包括但不限于计算机芯片、光学器件、磁信息存储器、支撑材料或衬底上的涂层、微机电系统(MEMS)、纳米机电系统、薄膜晶体管(TFT)、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、IGZO和液晶显示器(LCD)。所得固体硅掺杂氧化铪的潜在用途包括但不限于浅沟槽绝缘、层间电介质、钝化层、蚀刻停止层、双重间隔物的部分和用于图案化的牺牲层。

[0154] 实施例

[0155] 在以下实施例中,除非另有说明,否则性质将从沉积到作为衬底的电阻率为5-20 Ω-cm的硅晶片或作为衬底的具有TiN100-500 Å/裸Si子结构的PVD TiN晶片上的样品膜获得。使用具有13.56MHz直接等离子体的喷头设计的CN-1反应器进行所有膜沉积。含有Hf和Si前体的液体混合物制剂的罐的汲取管侧连接到直接液体注射(DLI)系统/设备,其中制剂通过注射器气化,从而允许蒸气的比率与液体混合物中的比率相同,并且添加Ar气以将蒸气有效地递送到ALD反应室中,并且加压的N<sub>2</sub>(约15psig)连接到罐的另一侧以推动液体。

[0156] 在典型的工艺条件下,除非另有说明,室压力固定在约1-约5托范围的压力。使用另外的惰性气体来维持室压力。

[0157] 当O<sub>3</sub>用作反应物时,臭氧发生器用于产生O<sub>3</sub>和O<sub>2</sub>的混合物。O<sub>2</sub>输入流速为500sccm,且作为催化剂的N<sub>2</sub>输入流速为5sccm,这将制得O<sub>3</sub>浓度为280-320g/Nm<sup>3</sup>的O<sub>3</sub>和O<sub>2</sub>的混合物。

[0158] 表1. ALD硅掺杂氧化铪膜中的沉积步骤

步骤	
a	在反应器中提供衬底并将衬底加热到所需温度。
b	将制剂的蒸气引入到反应器;使用另外的惰性气体来维持室压力以提供化学吸附层。
c	用惰性气体从反应室吹扫未反应的制剂前体

[0159]

[0160]	<p>d 在有或无活化等离子体的情况下引入含氧源以与化学吸附层的表面反应并产生反应性位点</p>
	<p>e 吹扫掉反应副产物</p>

[0161] 使用直接液体注射 (DLI) 系统 (Horiba STEC, Co., Ltd, Japan) 作为蒸气形式递送制剂。使用的典型 RF 功率在 200mm 晶片的电极区域上是 300W。膜沉积包括用于热 ALD 和等离子体增强 ALD 的表 1 中列出的步骤。表 1 中的步骤 b 至 e 构成一个 ALD 或 PEALD 循环, 并且除非另有说明, 重复总共例如 100 或 200 或 300 或 500 次以获得期望的膜厚度。

[0162] 使用椭率计测量沉积膜的反应指数 (RI) 和厚度。使用标准方程计算膜不均匀性: % 不均匀性 = ((最大厚度 - 最小厚度) / (2 \* 平均 (avg) 厚度))。使用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和二次离子质谱 (SIMS) 分析膜结构和组成。用 X 射线反射测定法 (XRR) 测量膜的密度。

[0163] 实施例 1

[0164] 使用在包含四 (二甲基氨基) 硅烷 (TDMAS) 和四 (二甲基氨基) 钪 (TDMAH) 的制剂中的各种重量%的四 (二甲基氨基) 硅烷 (TDMAS) 和作为含氧源的臭氧的硅掺杂氧化钪的 ALD。

[0165] 将涂覆有 100-200Å 厚的 PVD TiN 膜的硅晶片装载到配备有具有 13.56MHz 直接等离子体的喷头设计的 CN-1 反应器中, 并在 1 托的室压下加热至 230°C、250°C 或 270°C。将具有各种不同浓度的四 (二甲基氨基) 硅烷 (4.8 重量%, 6.0 重量%, 7.3 重量%, 8.6 重量%, 9.9 重量%, 11.2 重量% 和 12.6 重量%) 的包含四 (二甲基氨基) 硅烷和四 (二甲基氨基) 钪的制剂用作前体并且使用 DLI 以 10mg/min 的流速通过注射器作为蒸气递送到反应器中。

[0166] ALD 循环由表 1 中提供的工艺步骤组成且使用以下工艺参数:

[0167] a. 在 ALD 反应器中提供衬底并将衬底加热到所需温度。

[0168] b. 将制剂前体的蒸气与 Ar 气 (250sccm) 一起引入反应器中。

[0169] a. 总氩流: 1250sccm

[0170] b. 制剂前体脉冲: 1 至 5 秒

[0171] c. 惰性气体吹扫

[0172] a. 氩气流: 1000sccm

[0173] b. 吹扫时间: 20-30 秒

[0174] d. 引入臭氧

[0175] a. 氩气流: 1000sccm

[0176] b. 臭氧浓度: 280-320g/Nm<sup>3</sup>

[0177] c. 臭氧脉冲: 5 至 20 秒

[0178] e. 吹扫

[0179] a. 氩气流: 1000sccm

[0180] b. 吹扫时间: 20-30 秒

[0181] 将步骤 b 至 e 重复一定次数的循环以提供一定厚度的硅掺杂的氧化钪。然后将沉积的膜在 600°C 下退火 30 秒。通过椭圆光度法测量每个膜的厚度, 并通过 SIMS 测量各种硅掺杂水平。每种制剂的沉积结果示于表 2 (230°C)、表 3 (250°C) 和表 4 (270°C) 中。

[0182] 表2. 在230℃下进行沉积的沉积条件、膜厚度和SIMS测量的总结。

	TDMAS 浓度	TDMAH 浓度	循 环	衬 底	THK, Å	Hf (at.%)	O (at.%)	Si (at.%)	Si/(Si+Hf) (mol%)
	7.3wt %	92.7wt %	85	TiN	110	35.35	64.46	0.20	0.57
[0183]	8.6wt %	91.4wt %	85	TiN	109	34.70	65.00	0.31	0.89
	9.9wt %	90.1wt %	85	TiN	111	34.26	64.94	0.78	2.23
	11.2wt %	88.8wt %	85	TiN	112	35.90	63.90	0.25	0.69
	12.6wt %	87.4wt %	85	TiN	111	40.40	59.20	0.38	0.93

[0184] 表3. 在250℃下进行沉积的沉积条件、膜厚度和SIMS测量的总结。

	TDMAS 浓度	TDMAH 浓度	循 环	衬 底	THK, Å	Hf (at.%)	O (at.%)	Si (at.%)	Si/(Si+Hf) (mol%)
[0185]	7.3wt %	92.7wt %	85	TiN	113	32.86	66.82	0.29	0.88
	8.6wt %	91.4wt %	85	TiN	113	34.00	65.40	0.59	1.71
[0186]	9.9wt %	90.1wt %	85	TiN	113	33.33	65.63	1.01	2.94
	11.2wt %	88.8wt %	85	TiN	113	34.90	64.70	0.33	0.94
	12.6wt %	87.4wt %	85	TiN	113	36.40	63.10	0.49	1.33

[0187] 表4. 270℃下进行沉积的沉积条件、膜厚度和SIMS测量的总结。

	TDMAS 浓度	TDMAH 浓度	循 环	衬 底	THK, Å	Hf (at.%)	O (at.%)	Si (at.%)	Si/(Si+Hf) (mol%)
	7.3wt %	92.7wt %	81	TiN	110	31.40	68.17	0.4	1.26
[0188]	8.6wt %	91.4wt %	81	TiN	112	33.80	65.30	0.83	2.40
	9.9wt %	90.1wt %	82	TiN	107	30.71	67.67	1.57	4.86
	11.2wt %	88.8wt %	81	TiN	112	33.40	66.20	0.44	1.30
	12.6wt %	87.4wt %	81	TiN	113	35.00	64.40	0.62	1.74

[0189] 在不同温度下通过ALD沉积的Si:HfO<sub>2</sub>膜中硅掺杂的量作为有机氨基硅烷/有机氨基钪前体制剂中四(二甲基氨基)硅烷浓度的函数显示于图1中。

[0190] 如图1所示,在四(二甲基氨基)钪中含有约9.9重量%四(二甲基氨基)硅烷的制剂在沉积的Si:HfO<sub>2</sub>膜中比含有少1.3-2.6重量%的四(二甲基氨基)硅烷或多1.3-2.7重量%的四(二甲基氨基)硅烷的制剂产生意想不到的更高硅掺杂水平。在230℃、250℃和270℃下用9.9wt%四(二甲基氨基)硅烷制剂实现的Si掺杂水平全部在2至6mol%的Si掺杂范围内,其对于形成作为铁电材料的膜是最佳的。

[0191] 应将前述实施例和实施方式描述视为说明而非限制由权利要求所限定的本发明。如将容易理解的,可以利用上述特征的许多变化和组合,而不脱离如权利要求中所阐述的本发明。这样的变化旨在包括在以下权利要求的范围内。

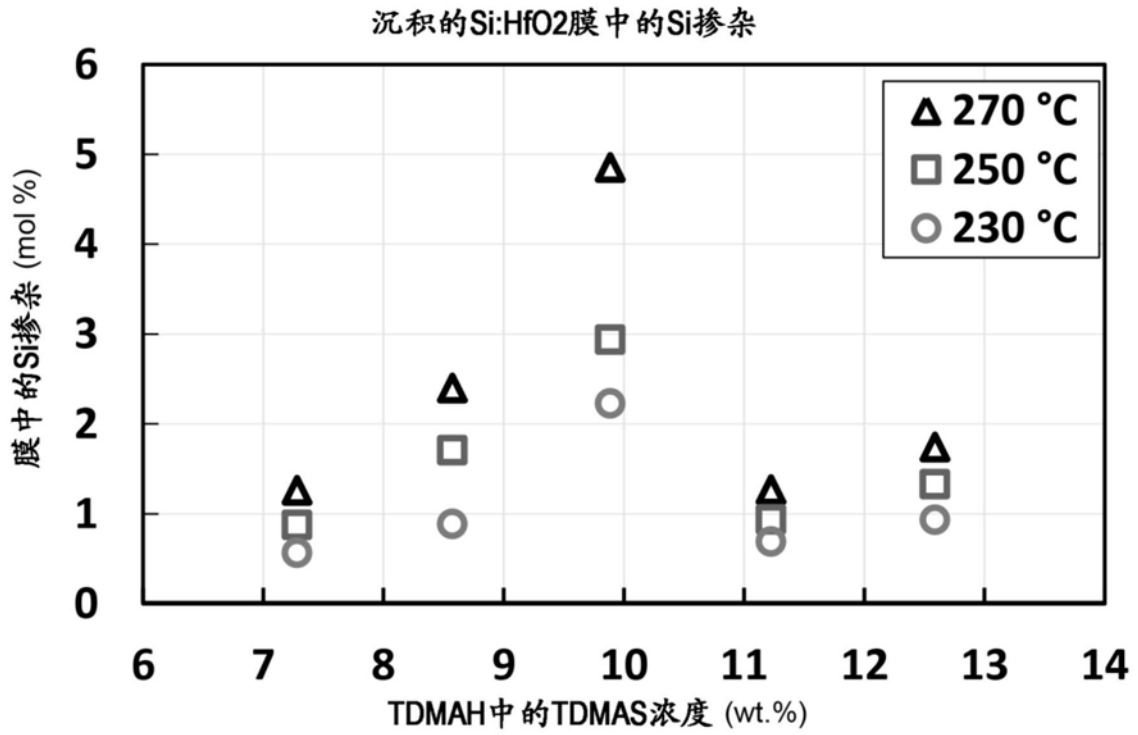


图1