



(21) 申請案號：112115227

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 25 日

(51) Int. Cl. : C23C16/52 (2006.01)

C23C16/08 (2006.01)

(30) 優先權：2022/05/03 美國

63/364,060

(71) 申請人：荷蘭商 A S M I P 私人控股有限公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭(72) 發明人：希羅 艾瑞克 詹姆斯 SHERO, ERIC JAMES (US)；德茲拉 查理斯 DEZELAH,
CHARLES (US)；張仁頡 CHANG, REN-JIE (TW)；謝 琦 XIE, QI (BE)；希波拉
佩爾圖 SIPPOLA, PERTTU (FI)；雷薩寧 皮特里 RAISANEN, PETRI (US)

(74) 代理人：洪澄文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 46 頁

(54) 名稱

氣相沉積製程、用氧化鈮填充在基材上的間隙之方法、形成間隙填充層之方法

(57) 摘要

提供氣相沉積方法及相關系統用於沉積包含鈮及氧之層。在一些實施例中，方法包含使基材在反應空間中與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物之交替脈衝接觸。反應空間可在反應物脈衝之間例如用惰性氣體沖洗。方法可用於填充基材表面上之間隙。可選擇包括沉積溫度及反應物脈衝及沖洗時間之反應條件以達成有利的間隙填充特性。在一些實施例中，於其上發生沉積之基材維持處於相對較低溫度下，例如在約 50°C 與約 185°C 之間。

Vapor deposition methods and related systems are provided for depositing layers comprising vanadium and oxygen. In some embodiments, the methods comprise contacting a substrate in a reaction space with alternating pulses of a vapor-phase vanadium precursor and a vapor-phase oxygen reactant. The reaction space may be purged, for example, with an inert gas, between reactant pulses. The methods may be used to fill a gap on a substrate surface. Reaction conditions, including deposition temperature and reactant pulse and purge times may be selected to achieve advantageous gap fill properties. In some embodiments, the substrate on which deposition takes place is maintained at a relatively low temperature, for example between about 50°C and about 185°C.

指定代表圖：

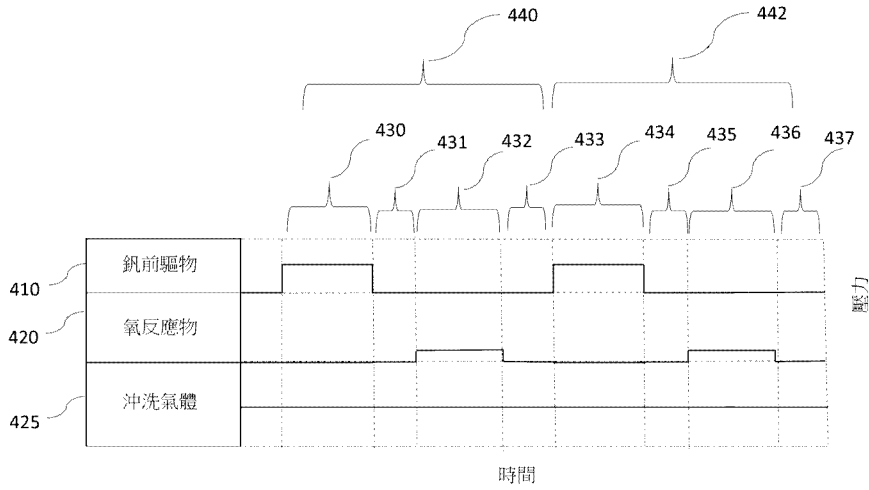


圖 1

符號簡單說明：

410: 前驅物

420: 反應物

425: 沖洗氣體

430: 步驟

431: 步驟

432: 步驟

433: 步驟

434: 第二脈衝

435: 步驟

436: 第二脈衝

437: 步驟

440: 循環

442: 循環

【發明摘要】

【中文發明名稱】 低溫可流動氧化釩間隙填充

【英文發明名稱】 LOW TEMPERATURE FLOWABLE VANADIUM

OXIDE GAP FILL

【中文】

提供氣相沉積方法及相關系統用於沉積包含釩及氧之層。在一些實施例中，方法包含使基材在反應空間中與氣相釩前驅物及氣相氧反應物之交替脈衝接觸。反應空間可在反應物脈衝之間例如用惰性氣體沖洗。方法可用於填充基材表面上之間隙。可選擇包括沉積溫度及反應物脈衝及沖洗時間之反應條件以達成有利的間隙填充特性。在一些實施例中，於其上發生沉積之基材維持處於相對較低溫度下，例如在約 50°C 與約 185°C 之間。

【英文】

Vapor deposition methods and related systems are provided for depositing layers comprising vanadium and oxygen. In some embodiments, the methods comprise contacting a substrate in a reaction space with alternating pulses of a vapor-phase vanadium precursor and a vapor-phase oxygen reactant. The reaction space may be purged, for example, with an inert gas, between reactant pulses. The methods may be used to fill a gap on a substrate surface. Reaction conditions, including deposition temperature and reactant pulse and purge times may be selected to achieve advantageous gap fill properties. In some embodiments, the substrate on which deposition takes place is maintained at a

relatively low temperature, for example between about 50°C and about 185°C.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

410: 鈳前驅物

420: 氧反應物

425: 沖洗氣體

430: 步驟

431: 步驟

432: 步驟

433: 步驟

434: 第二脈衝

435: 步驟

436: 第二脈衝

437: 步驟

440: 循環

442: 循環

【發明說明書】

【中文發明名稱】 低溫可流動氧化釩間隙填充

【英文發明名稱】 LOW TEMPERATURE FLOWABLE VANADIUM

OXIDE GAP FILL

【技術領域】

【0001】 本發明大體上是有關於半導體處理方法及系統之領域，且是有關於積體電路製造之領域。特定言之，揭示適用於形成包含氧化釩之層之方法及系統。

【先前技術】

【0002】 半導體裝置(諸如互補式金屬氧化物半導體(complementary metal-oxide-semiconductor；CMOS)裝置)之尺寸縮放已引起積體電路在速度及密度方面的顯著改良。然而，習知的裝置縮放技術對未來技術節點而言卻面臨顯著的挑戰。特定言之，隨著大規模積體裝置之佈線間距的小型化，由於現有沉積製程之限制，高深寬比之間隙或溝槽(例如，具有三或更高之深寬比的溝槽)的無空隙填充變為愈來愈具挑戰性。因此，需要在半導體基材(例如在邏輯及/或記憶體裝置之情形下)上有效填充高深寬比特徵(例如間隙，諸如溝槽)之製程。特別需要用含氧化釩材料有效填充高深寬比特徵之製程。

【0003】 展現液體樣生長之材料沉積製程為達成無縫隙、均勻間隙填充之潛在解決方案，其對於傳統薄膜生長方法而言係不可能的。然而，在流動性由於空腔中之結晶及固化作用而受到限制的情況下，此等作用在薄

膜封閉時留下縫隙。另一方面，太可流動之材料可導致不均勻層及較差保形性。因此，需要藉由可流動沉積技術來沉積材料，同時亦在基材結構上維持保形性。

【0004】 本節中闡述之任何論述(包括問題及解決方案之論述)僅為了提供本發明背景脈絡之目的而包括於本發明中。此類論述不應視為承認任何或全部資訊在完成本發明時為已知或以其他方式構成先前技術。

【發明內容】

【0005】 在一些態樣中，提供用於在反應空間中在基材上沉積氧化鈮之方法及組合物。在一些實施例中，方法可用於填充基材上之間隙、凹部或其他三維結構。在一些實施例中，使基材在複數個氣相沉積循環中與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物接觸。

【0006】 在一些實施例中，氣相沉積製程在反應空間中在基材上形成氧化鈮。可將基材提供於反應空間中之基座或其他基材支撐件上。氧化鈮藉由複數個沉積循環沉積於基材上。在一些實施例中，各沉積循環包含使基材與氣相鈮前驅物之脈衝接觸且使基材與氣相氧反應物之脈衝接觸。在一些實施例中，氣相鈮前驅物之脈衝在基材表面上形成鈮物種之層。氣相氧反應物之後續脈衝與基材表面上之鈮物種反應以形成氧化鈮。

【0007】 在一些實施例中，在使基材與鈮前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前自反應空間沖洗過量鈮前驅物。在鈮前驅物沖洗中，過量鈮前驅物諸如藉由使沖洗氣體流動及/或藉由自反應腔室排出過量鈮前驅物與反應副產物(若存在)一起自基材附近移除。在一些實施例中，鈮前驅物沖洗之持續時間為約 0.1 秒至約 10 秒。

【0008】 在一些實施例中，基座在複數個氣相沉積循環期間維持處於

約 50°C與約 185°C之間的溫度下。在一些實施例中，基座在複數個氣相沉積循環期間維持處於約 115°C之溫度下。

【0009】 在一些實施例中，在使基材與氣相氧反應物接觸之後且在開始另一沉積循環之前自反應空間沖洗過量氣相氧反應物。在一些實施例中，將氧反應物沖洗約 0.1 秒至約 5 秒之持續時間。在一些實施例中，氧反應物沖洗包含諸如藉由使沖洗氣體流動及/或藉由自反應腔室排出氧反應物自基材附近移除過量氣相氧反應物及反應副產物(若存在)。

【0010】 在一些實施例中，氧化鈮由原子層沉積製程形成。在一些實施例中，原子層沉積製程包含複數個沉積循環，其中使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物交替且依序地接觸。

【0011】 在一些實施例中，氧反應物包含以下中之一或多者：分子氧(O₂)、水(H₂O)及過氧化氫(H₂O₂)。

【0012】 在一些實施例中，鈮前驅物包含以下中之一或多者：鹵化鈮、氧鹵化鈮、β-二酮鈮化合物、環戊二烯基鈮化合物、烷氧化鈮化合物及二烷基醯胺基鈮化合物。

【0013】 在一些實施例中，氣相鈮前驅物為 VCl₄，且氧反應物為 H₂O。

【0014】 在一些實施例中，用氧化鈮填充基材上之間隙。在一些實施例中，基材上之間隙具有約 2 至約 10 之深寬比。

【0015】 在一些態樣中，本文所描述之技術是有關於在反應空間中用氧化鈮填充在基材上的間隙之方法。間隙可例如具有約 2 與 10 之間的深寬比。在一些實施例中，方法包含複數個氣相沉積循環，氣相沉積循環包含使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物交替且依序地接觸。

【0016】 在一些實施例中，基材藉由基座支撐於反應空間中。在一些實施例中，基座之溫度在複數個沉積循環期間為約 50°C至約 185°C，例如

約 115°C。

【0017】 在一些實施例中，使基材與氣相鈇前驅物及氧反應物交替且依序地接觸依序包含；將氣相鈇前驅物脈衝至反應空間中以接觸基材；自反應空間沖洗過量氣相鈇前驅物；將氣相氧反應物脈衝至反應空間中；及自反應空間移除過量氣相氧反應物。在一些實施例中，將氣相氧反應物自反應空間沖洗約 1 s 至約 5 s 之持續時間。在一些實施例中，鈇前驅物為 VCl_4 ，且氧反應物為 H_2O 。

【0018】 在一些態樣中，提供形成間隙填充層之方法。在一些實施例中，間隙填充層可形成於包含至少一個開口之基材，例如深寬比在 2 與 10 之間的凹部圖案上。在一些實施例中，基材支撐於溫度維持處於約 50°C 與約 185°C 之間的基座上。

【0019】 藉由熱循環氣相沉積製程使開口之表面襯有包含氧化鈇之層包含使基材暴露於複數個氣相沉積循環，其中氣相沉積循環包含使基材交替且依序地暴露於鈇前驅物及氧反應物。在一些實施例中，氣相沉積循環包含氧反應物沖洗，其中自基材附近移除過量氧反應物。在一些實施例中，氧反應物沖洗為約 0.1 秒至約 5 秒。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖 1 示出例示性脈衝/沖洗方案。

圖 2 示出包含間隙特徵之基材之示意性圖示。

圖 3 示出如本文所描述之方法之實施例之示意性圖示。

圖 4 示出適用於進行本文所描述之方法的系統。

圖 5 示出實驗薄片電阻資料。

圖 6 展示根據本文所描述之某些實施例進行的氧化鈇沉積循環之實驗

結果。

圖 7 為間隙填充結構之穿透式電子顯微照片。

圖 8 展示在氧化鈮沉積期間隨基材溫度而變的每循環生長(growth per cycle ; GPC)量測。

圖 9A 及圖 9B 展示所沉積之氧化鈮層之穿透式電子顯微照片。

圖 10 展示所沉積之間隙填充氧化鈮層之穿透式電子顯微照片。

圖 11A 及圖 11B 展示在低溫及低氧沖洗時間條件下沉積之間隙填充層之穿透式電子顯微照片。

【實施方式】

【0021】 氧化鈮可藉由氣相沉積，諸如藉由原子層沉積(atomic layer deposition ; ALD)在反應空間中沉積於基材上。在一些實施例中，氧化鈮用於填充基材上之間隙或其他三維結構。氣相沉積製程可包含複數個沉積循環，其中基材表面單獨地與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物接觸。在一些實施例中，氣相鈮前驅物及氣相氧反應物以單獨的脈衝提供至包含其上需要沉積之基材的反應空間。在一些實施例中，過量鈮前驅物及過量氧反應物例如藉由用惰性氣體沖洗預定時段而自基材表面移除。

【0022】 在一些實施例中，在反應空間中提供其上需要氧化鈮沉積之基材。基材可藉由基材支撐件(諸如基座)支撐於反應空間中。進行複數個氣相沉積循環以在基材上沉積氧化鈮。在一些實施例中，複數個氣相沉積循環中之各者包含使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物依序接觸。在一些實施例中，使基材與鈮前驅物接觸以在基材表面上形成鈮物種之層。氧反應物可隨後與基材表面上之鈮物種反應以形成氧化鈮。在一些實施例中，在使基材與鈮前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前，沖洗反應

空間以移除過量氣相鈇反應物及反應副產物(若存在)。在一些實施例中，在使基材與氧反應物接觸之後且在開始另一沉積循環之前，沖洗反應空間以移除過量氧反應物及反應副產物(若存在)。

【0023】 在一些實施例中，沉積循環包含使基材與氣相鈇前驅物及氣相氧前驅物交替且依序地接觸。氣相鈇前驅物及氣相氧前驅物之脈衝可藉由沖洗步驟分離，其中例如藉助於沖洗氣體自反應空間移除過量反應物。

【0024】 在一些實施例中，沉積循環一起組成原子層沉積製程。在一些實施例中，沉積循環一起組成循環化學氣相沉積製程。

【0025】 如下文更詳細地描述，在一些實施例中，可選擇沉積製程之參數(諸如基材之溫度及沖洗時間)以達成所需薄膜特徵，諸如經改善間隙填充特性。如以下進一步論述，在一些實施例中，藉由使用相對較低基座溫度及對應的基材溫度來改善氧化鈇薄膜之間隙填充特性。在一些實施例中，藉由使用相對較短氧反應物沖洗時間以及低基座溫度及對應的基材溫度來改善氧化鈇薄膜之間隙填充特性。較短氧反應物沖洗時間藉由減少循環時間來減少總製程時間。製程時間之此減少亦可減少所沉積材料之熱負載，其可以其他方式導致材料內之密度梯度且導致保形生長。使用低基座溫度及對應的低基材溫度亦可抑制所沉積材料之結晶及緻密化。低基座溫度可經由選擇性冷凝至受限奈米結構而促進液相材料之冷凝。短氧反應物沖洗及低基座壓力之組合亦可促進自下而上間隙填充且減少或消除填充間隙內空隙及縫隙之形成。

【0026】 以下提供之方法、結構、裝置及系統之例示性實施例之描述僅為例示性的且僅意欲用於說明目的；以下描述不意欲限制本發明或申請專利範圍之範疇。此外，敘述具有所陳述特徵之多個實施例不意欲排除具有額外特徵之其他實施例或並有所陳述特徵之不同組合的其他實施例。舉

例而言，各種實施例闡述為例示性實施例並可列舉於附屬項中。除非另有註明，例示性實施例或其組件可組合或可彼此分開應用。

【0027】 如本文所使用，術語「基材」可指任何一或多種下伏材料，包括可經修改或在其上可形成裝置、電路或薄膜的任何一或多種下伏材料。「基材」可為連續或非連續；剛性或可撓性；實心或多孔；及其組合。基材可呈任何形式，諸如粉末、板、或工件。呈板形式之基材可包括各種形狀及大小之晶圓。基材包含半導體材料，包括例如矽、矽鍺、氧化矽、砷化鎵、氮化鎵及碳化矽。基材可包括塊狀材料，諸如矽(例如，單晶矽)；其他 IV 族材料，諸如鍺；或其他半導體材料，諸如 II-VI 族或 III-V 族半導體材料，且可包括覆蓋在塊狀材料上方或下方的一或多個層。

【0028】 連續基材可延伸超出發生沉積製程的製程腔室之邊界。在一些製程中，連續基材可移動通過製程腔室，使得製程繼續直至到達基材之末端為止。連續基材可由連續基材饋送系統供應，以允許以任何適當形式製造及輸出連續基材。

【0029】 此外，基材可包括形成於基材之層之至少一部分內或形成於其上的各種特徵，諸如間隙、凹部、凸部及類似者。舉實例而言，基材可包括塊狀半導體材料及上覆於塊狀半導體材料之至少一部份的絕緣或介電材料層。

【0030】 如本文所使用，術語「薄膜(film)」及/或「層(Layer)」可指任何連續或非連續的結構和材料，諸如藉由本文所揭示之方法沉積的材料。舉例而言，薄膜及/或層可包括二維材料、三維材料、奈米粒子、部分或完整的分子層、或部分或完整的原子層、或原子及/或分子團簇。薄膜或層可包含基材表面上複數個分散原子，或可至少部分由其所組成，及/或可為或可變為嵌入於基材中，及/或可為或可變為嵌入於彼基材上經製造的裝

置中。薄膜或層可包含具有針孔及/或隔離島狀物的材料或層。薄膜或層可為至少部分連續。薄膜或層可經圖案化，例如，經細分，且可包含於複數個半導體裝置中。薄膜或層可選擇性地生長於基材之一些部分上，而不在其他部分上。

【0031】 如本文所使用，「結構」可為或可包括如本文所描述之基材。結構可包括上覆於基材之一或多個層(諸如，根據如本文所描述之方法所形成的一或多個層)。裝置部分可為或包括多個結構。

【0032】 如本文所使用之術語「沉積製程」可指將前驅物(及/或反應物)引入至反應腔室中，以在基材上方沉積層。「循環沉積製程」為「沉積製程」之實例。

【0033】 術語「循環沉積製程(cyclic deposition process)」或「循環沉積製程(cyclical deposition process)」可指將前驅物(及/或反應物)依序引入至反應腔室中，以在基材上方沉積層，且包括製程技術，諸如原子層沉積(ALD)、循環化學氣相沉積(循環 CVD)、及包括 ALD 組件及循環 CVD 組件之混合式循環沉積製程)。

【0034】 術語「原子層沉積」可指氣相沉積製程，其中沉積循環(一般為複數個連續的沉積循環)係在製程腔室中進行。當用一或多個前驅物/一或多個反應氣體及一或多個沖洗(例如，惰性載體)氣體的交替脈衝執行時，如本文所使用的術語原子層沉積亦意謂包括由相關術語所指定的製程，諸如化學氣相原子層沉積、原子層磊晶(ALE)、分子束磊晶(MBE)、氣體源 MBE、有機金屬 MBE 以及化學束磊晶。

【0035】 一般而言，對於 ALD 製程，在各循環期間，將前驅物引入至反應腔室中且化學吸附於沉積表面(例如，可包括來自先前 ALD 循環之先前沉積材料或其他材料的基材表面)上且形成不易與額外前驅物反應(亦

即，自限式反應)的約一材料單層或亞單層。其後，可後續將反應物(例如，另一前驅物或反應氣體)引入至製程腔室中，以用於在沉積表面上將經化學吸附之前驅物轉化為所需材料。反應物能夠進一步與前驅物起反應。在一或多個循環期間(例如在各循環的各步驟期間)可利用沖洗步驟，以從製程腔室移除任何過量的前驅物，及/或從反應腔室移除任何過量的反應物及/或反應副產物。

【0036】 如本文所使用，術語「沖洗」可指其中在兩個彼此反應之氣體脈衝之間將惰性氣體或實質上惰性氣體提供至反應腔室的程序。舉例而言，可在前驅物脈衝與反應物脈衝之間提供沖洗(例如使用稀有氣體)，因此避免或至少將前驅物與反應物之間的氣相交互作用最小化。應理解，沖洗可依時間性或空間性或在兩者上施行。舉例而言，在時間性沖洗的情況下，沖洗步驟可例如以提供第一前驅物至反應腔室、提供沖洗氣體至反應腔室、及提供第二前驅物至反應腔室的時間序列來使用，其中沉積層於之上的基材不移動。舉例而言，在空間性沖洗的情況下，沖洗步驟可採取以下形式：透過沖洗氣幕，將基材自連續供應第一前驅物的第一位置移到連續供應第二前驅物的第二位置。

【0037】 如本文所使用，「前驅物」包括可變為氣態且可由包括可在如本文所描述之沉積製程期間併入之元素的化學式表示的氣體或材料。

【0038】 術語「氧反應物」及「氧前驅物」可指可變為氣態且可由包括氧之化學式表示的氣體或材料。在一些情況下，化學式包括氧及氫。

【0039】 此外，在本發明中，變數之任意兩數值可構成變數之可用範圍，且所指示的任何範圍可包括或排除端點。此外，所指示的變數之任何數值(不管些數值是否冠以「約」來表示)可指精確值或近似值，且包括等效值，且可指平均值、中間值、代表值、多數值等。

【0040】 如本文所使用，術語「包含」指示包括某些特徵，但其不排除存在其他特徵，只要不使申請專利範圍或實施例無法運作即可。在一些實施例中，術語「包含」包括「由……所組成」。如本文所使用，術語「由……所組成」指示除了跟隨措辭的特徵，無其他特徵存在於設備/方法/產品中。當術語「由……所組成」用於指一化學化合物時，其指示化學化合物僅含有所列出的組分。

【0041】 在本發明中，術語「填充能力」係指填充實質上不具有空隙(例如，直徑尺寸為大約 5 nm 或更大之空隙)及縫隙(例如，長度為大約 5 nm 或更大之接縫)之間隙的能力，其中觀測到層之自下而上的無縫/無空隙生長。間隙之底部處的生長快於間隙之側壁上及具有間隙之頂表面上的生長至少大約 1.5 倍。本發明關注具有填充能力的薄膜，亦即，在間隙中優先地由下而上生長的薄膜。

【0042】 在本發明中，相鄰突起結構之間的凹部及任何其他凹部圖案可稱為「間隙」。亦即，間隙或開口可指包括孔或洞之任何凹部圖案。在一些實施例中，間隙之寬度可為約 3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、12 nm、14 nm、16 nm、18 nm、20 nm、22 nm、24 nm、26 nm、28 nm、30 nm、40 nm、50 nm、60 nm、70 nm、80 nm、90 nm、100 nm、120 nm、140 nm、160 nm、180 nm、200 nm 或在其內之任何值或數值範圍，或約 20 nm 至約 100 nm，且通常約 30 nm 至約 50 nm。當溝槽之長度及寬度實質上相同時，其可被稱為孔或洞。孔或洞一般具有約 20 nm 至約 100 nm 的寬度。在一些實施例中，溝槽具有約 30 nm 至約 100 nm，且通常約 40 nm 至約 60 nm 的深度。在一些實施例中，間隙具有的深寬比為約 2 至約 10，且通常為約 2 至約 5。間隙之尺寸可取決於製程條件、薄膜組成、意欲應用等而改變。

【0043】 如本文所使用，術語「高度」可指在垂直於包含所討論之間隙的基材表面之平面中的間隙程度。

【0044】 如本文所使用，術語「寬度」可指在平行於包含所討論之間隙的基材表面之平面中之方向上的間隙之程度。

【0045】 如本文所使用，術語「長度」可指代在平行於包含所討論之間隙的基材表面之平面中之方向上的間隙之程度。量測「寬度」及「長度」之方向為相互垂直的。應理解，可使用諸如掃描穿隧電子顯微術(STEM)之常規技術來量測結構之包括長度、寬度及高度之所有尺寸。

【0046】 在本發明中，在一些實施例中，任何已定義之意義不必然排除普通及習用意義。

【0047】 儘管主要關於填充基材上之間隙進行描述，但在一些實施例中，氧化鈮可藉由本文中在其他情形下所描述之方法來沉積。舉例而言，在一些實施例中，氧化鈮可沉積於不包含間隙之基材上。用於沉積氧化鈮之方法包含將其上需要沉積之基材引入至反應空間中。在一些實施例中，基材具有間隙。例示性間隙及開口包括凹部、接觸孔、洞、溝槽及類似者。間隙包含遠端部分及近端部分。遠端部分包含遠端表面。近端部分包含近端表面。應理解，間隙不必然需要垂直地定向，而可在水平方向上延伸。應理解，間隙之近端部分是最靠近於間隙在其中形成凹部之基材表面的間隙的部分，且間隙之遠端部分為距離表面最遠的間隙的部分。

【0048】 氧化鈮在反應空間中藉由一或多個沉積循環沉積於基材上。在一些實施例中，方法包含執行複數個沉積循環。如上文所提及，沉積循環包含鈮前驅物脈衝及氧反應物脈衝。在一些實施例中，鈮前驅物脈衝包含例如藉由將鈮前驅物引入至反應器腔室中使基材表面與鈮前驅物接觸。在一些實施例中，氧反應物脈衝包含例如藉由將氧反應物引入至反應

器腔室中使基材與氧反應物接觸。因此，含氧化鈮之材料沉積於基材上。在一些實施例中，氧化鈮較佳地沉積於間隙特徵之遠端表面上。本發明方法例如在需要用氧化鈮填充間隙或凹部時為高度有利的。此外，氧化鈮作為相變材料可為有用的。因此，其可用於例如相變記憶體裝置中。進一步言，本文所揭示方法可有利地造成含少量至無碳雜質的氧化鈮層。

【0049】 在一些實施例中，在具有大於約 2、大於約 5、大於約 10、大於約 25、大於約 50、大於約 100 或在約 10 與 100 或約 5 至約 25 之間的深寬比(高度/寬度)之結構中/上，因此形成之層具有等於或大於 50%、或大於 80%、或大於 90%、或大於 100%、或大於 110%、或大於 150%、或大於 200%之步階覆蓋率。應理解，術語「步階覆蓋率(step coverage)」係指在凹部之遠端表面上之層的生長速率除以在凹部之近端表面上之彼層的生長速率，且以百分比表達。換言之，應理解到，氧化鈮被優先地沉積在間隙特徵之遠端側部/底部處。換言之，與間隙特徵之近端/上部部份相較，在間隙特徵之遠端/下部/較深部份中沉積更多金屬氧化物。應理解，間隙特徵之遠端部份係指離基材表面相對遠離之間隙特徵的一部份，且間隙特徵之近端部份係指與間隙特徵之遠端/下部/較深部份相較更靠近基材表面的間隙特徵之部分。

【0050】 應理解，本發明所揭示之方法較佳為熱能的(thermal)。換言之，在執行本發明所揭示之方法時不產生電漿。

【0051】 作為使用案例之一實例，根據本發明之實施例形成的氧化鈮間隙填充層可用作自對準接觸點上方之介電質填充層。

【0052】 藉助於如本文所揭示之方法，可藉由重複沉積循環多次來沉積具有所需厚度之層。舉例而言，且在一些實施例中，當前描述之方法可包含沉積厚度為約 0.1 nm 至約 1 nm、約 1 nm 至約 5 nm、約 5 nm 至約 10 nm、

約 10 nm 至約 20 nm、約 20 nm 至約 50 nm 或約 50 nm 至約 100 nm 之層。因此，如本文中所描述之方法可包含執行適合數目個沉積循環。在一些實施例中，僅執行一個沉積循環。在一些實施例中，當前描述之方法包含執行約 2 個至約 5 個沉積循環、約 5 個至約 10 個沉積循環、約 10 個至約 20 個沉積循環、約 20 個至約 50 個沉積循環、約 50 個至約 100 個沉積循環、約 100 個至約 200 個沉積循環、約 200 個至約 500 個沉積循環、約 500 個至約 1000 個沉積循環、約 1000 個至約 2000 個沉積循環、約 2000 個至約 5000 個沉積循環或約 5000 個至 10000 個或更多個沉積循環。

【0053】 可在本發明方法中使用任何適合之釩前驅物。在一些實施例中，釩前驅物係選自鹵化釩、氧鹵化釩、及有機金屬釩化合物。應理解，術語「有機金屬釩化合物」係指包含釩及碳之含釩化合物。舉例而言，「有機金屬釩化合物」可包含釩-碳鍵。

【0054】 在一些實施例中，釩前驅物可包含鹵化釩。適合的鹵化釩包括氯化釩、氟化釩、溴化釩或碘化釩。在一些實施例中，釩前驅物包含氯化釩，諸如氯化釩(IV)。在一些實施例中，鹵化釩可僅包括釩及一或多個鹵素，例如四氯化釩或類似者。

【0055】 氧鹵化釩可選擇自例如以下中之一或多者：氧氟化釩、氧氯化釩、氧溴化釩及氧碘化釩。在一些實施例中，氧鹵化釩可僅包括釩、氧及一或多種鹵化物。藉助於實例，鹵化釩或氧鹵化釩可選自由以下組成之群： VCl_4 、 VBr_4 、 VI_4 、 $VOCl_4$ 、 $VOBr_3$ 、 VOI_3 (分別命名為四氯化釩、四溴化釩、四碘化釩、氧三氯化釩、氧三溴化釩及氧三碘化釩)。舉例而言，釩前驅物可包含 VCl_4 。

【0056】 在一些實施例中，相對於使用其他前驅物(諸如金屬有機釩前驅物)之方法，使用鹵化釩前驅物可為有利的，因為鹵化釩前驅物可相對

地便宜，可產生具有較低濃度之雜質(諸如碳)的鈇層，及/或使用此類前驅物之製程可相對於使用金屬有機或其他鈇前驅物之製程更加可控。另外，相較於使用有機金屬鈇前驅物之方法，使用鹵化鈇之製程可更易於規模放大。在一些實施例中，例如，當期望最小化或避免蝕刻經暴露的介電層(例如高 k 介電層)時，使用無鹵化物前驅物可為有益的。

【0057】 在一些實施例中，鈇前驅物包含鈇 β -二酮。例示性鈇 β -二酮化合物包括 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{VO}(\text{thd})_2$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 、 $\text{V}(\text{thd})_3$ (分別命名為側氧基雙(2,4-戊二酮基)鈇(IV)、側氧基雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基)鈇(IV)、參(2,4-戊二酮基)鈇(IV)、參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基)鈇(IV))及類似者。

【0058】 在一些實施例中，鈇前驅物包含以下中之一或多者：鹵化鈇、氧鹵化鈇及鈇有機金屬化合物。因此，在一些實施例中，鈇前驅物包含鹵化鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含 VCl_4 。在一些實施例中，鈇前驅物包含氧鹵化鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含氧氯化鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含烷氧化鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含氧化三乙氧基鈇(V)。在一些實施例中，鈇前驅物包含氧化三丙氧基鈇(V)。在一些實施例中，鈇前驅物包含 β -二酮基鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含乙醯基丙酮鈇(III)。

【0059】 在一些實施例中，鈇前驅物包括以下中之一或多者：環戊二烯基鈇化合物、烷氧化鈇化合物、二烷基醯胺基鈇化合物、醯胺化鈇化合物、烷基亞胺基鈇化合物或其類似者。

【0060】 例示性二烷基醯胺基鈇化合物包括 $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{V}(\text{NEt}_2)_4$ 及 $\text{V}(\text{NEtMe})_4$ (分別命名為肆(二甲基醯胺基)鈇(IV)、肆(二乙基醯胺基)鈇(IV)及肆(乙基甲基醯胺基)鈇(IV))。

【0061】 例示性烷氧化鈇化合物包括 $\text{V}(\text{OMe})_4$ 、 $\text{V}(\text{OEt})_4$ 、 $\text{V}(\text{OiPr})_4$ 、

$V(\text{OtBu})_4$ 、 $VO(\text{OMe})_3$ 、 $VO(\text{OEt})_3$ 、 $VO(\text{OiPr})_3$ 及 $VO(\text{OtBu})_3$ (分別命名為肆(甲氧基)鈮(IV)、肆(乙氧基)鈮(IV)、肆(異丙氧基)鈮(IV)、肆(三級丁氧基)鈮(IV)、側氧基三(甲氧基)鈮(IV)、側氧基三(乙氧基)鈮(IV)、側氧基三(異丙氧基)鈮(IV)及側氧基三(三級丁氧基)鈮(IV))。額外的烷氧化鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他烷氧基配體。

【0062】 例示性環戊二烯基鈮化合物包括 VCp_2Cl_2 、 VCp_2 、 $VCp_2(CO)_4$ (分別命名為雙氯雙(環戊二烯基)鈮(IV)、雙(環戊二烯基)鈮(II)及環戊二烯基鈮四羰基))。額外的例示性環戊二烯基鈮化合物包括此等化合物之變體，其中 Cp 為未經取代或攜帶一或多個烷基(例如，MeCp、EtCp、iPrCp 及類似者)。

【0063】 例示性醯胺化鈮化合物包括：(N-(三級丁基)(三級丁基)醯胺化物)參(乙基甲基醯胺基)鈮、雙(N-(三級丁基)異丙基醯胺化物)雙(二乙醯胺基)鈮、(N-(三級丁基)(三級丁基)醯胺化物)參(乙基甲基醯胺基)鈮；參(N-三級丁基乙醯胺化物)(乙基環戊二烯基)鈮。額外醯胺化鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他醯胺化物配體。

【0064】 例示性烷基亞胺基鈮化合物包括：肆[乙基甲胺基]鈮(TEMAV)、 $V(\text{Et-C}=\text{C-Et})(\text{NMe}_2)(=\text{NtBu})$ 、 $V(\text{Me-C}=\text{C-Me})(\text{NMe}_2)(=\text{NtBu})$ 、 $V(\text{MeCp})(\text{NEtMe})_4$ 、 $V(\text{EtCp})(\text{NEtMe})_4$ 、 $V(\text{iPrCp})(\text{NEtMe})_4$ 、 $V(\text{tBuCp})(\text{NEtMe})_4$ 、 $V(\text{Me}_2\text{Cp})(\text{NEtMe})_4$ 。額外烷基亞胺基鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他醯胺化物配體。

【0065】 鈮前驅物中之鈮可具有任何適合之氧化態。舉例而言，且在一些實施例中，包含在鈮前驅物中的鈮可具有 II、III、IV 的氧化態，或其混合物。在一些實施例中，鈮前驅物包含一或多種選自以下之化合物：氯化鈮(II)、氯化鈮(III)、氯化鈮(IV)；及其混合物。

【0066】 適合氧反應物包括含氧化合物或氣體混合物。舉例而言，在一些實施例中，氧反應物可包含選自 O_2 、 H_2O 、及 H_2O_2 的氣體或蒸氣。在一些實施例中，氧反應物包含氧及含氫化合物。在一些實施例中，氧反應物包含 H_2O 。

【0067】 在一些實施例中，釩前驅物以持續時間為約 0.01 s 至約 10.0 s 之脈衝提供至反應腔室。在一些實施例中，前驅物脈衝持續約 0.25 s 至約 5.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，釩前驅物脈衝持續約 0.05 秒至約 0.2 秒或約 0.1 秒。

【0068】 在一些實施例中，釩前驅物由載體氣體夾帶。在一些實施例中，載體氣體以約 0.2 slpm 至約 2.0 slpm、或約 0.3 slpm 至約 1.5 slpm、或約 0.4 slpm 至約 1.0 slpm、或約 0.5 slpm 至約 0.7 slpm 之流動速率提供。在一些實施例中， N_2 用作載體氣體。在一些實施例中，稀有氣體用作載體氣體。適合的稀有氣體包括 He、Ne、Ar 及 Xe。

【0069】 在一些實施例中，釩前驅物接觸基材持續約 0.01 s 至約 10.0 s 之持續時間。在一些實施例中，釩前驅物接觸基材持續約 0.25 s 至約 5.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s 或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，釩前驅物接觸基材持續約 0.05 秒至約 0.2 秒或約 0.1 秒。

【0070】 在一些實施例中，在使基材與釩前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前，可自腔室移除過量釩前驅物及/或反應副產物(若存在)。在一些實施例中，藉由沖洗，例如藉由使惰性沖洗氣體流動至反應腔室來移除過量釩前驅物。可藉由使用真空泵抽空反應腔室來輔助沖洗。在一些實施例中，釩前驅物沖洗之時間之持續時間為約 0.025 s 至約 2.0 s、或約 0.05 s 至約 0.8 s、或約 0.1 s 至約 0.4 s、或約 0.2 s 至約 0.3 s。在一些實施例中，釩前驅物沖洗之持續時間為約 1 s 至約 30 s、約 1 s 至約 20 s、約 1

s 至約 10 s、約 0.1 s 至約 0.2 s、約 0.2 s 至約 0.5 s、約 0.5 s 至約 1 s、約 1 s 至約 2 s、約 2 s 至約 5 s 或約 5 s 至約 10 s。在一些實施例中，鈇前驅物沖洗持續約 5 s。

【0071】 在一些實施例中，氣相氧反應物以持續約 0.25 s 至約 4.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s 之脈衝提供至反應腔室。在一些實施例中，氧反應物脈衝之持續時間為約 0.1 s 至約 1.0 s、或約 0.1 s 至約 0.2 s、或約 0.2 s 至約 0.5 s、或約 0.5 s 至約 1 s、或約 1 s 至約 2 s、或約 2 s 至約 5 s、或約 5 s 至約 10 s、或約 10 s 至約 20 s 或約 20 s 至約 50 s。在一些實施例中，氧反應物脈衝為約 0.1 秒至約 1 秒、約 0.1 秒至約 0.5 秒或約 0.3 秒。

【0072】 在一些實施例中，氣相氧反應物接觸基材持續約 0.25 s 至約 4.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，氧反應物接觸基材持續約 0.1 s 至約 1.0 s、或約 0.1 s 至約 0.2 s、或約 0.2 s 至約 0.5 s、或約 0.5 s 至約 1 s、或約 1 s 至約 2 s、或約 2 s 至約 5 s、或約 5 s 至約 10 s、或約 10 s 至約 20 s、或約 20 s 至約 50 s。在一些實施例中，使基材與氧反應物接觸約 0.1 秒至約 1 秒、約 0.1 秒至約 0.5 秒或約 0.3 秒。

【0073】 在一些實施例中，在使基材與氧反應物接觸之後，可自腔室移除過量氧反應物及/或反應副產物(若存在)。在一些實施例中，藉由例如用惰性沖洗氣體沖洗來移除過量氧反應物。可藉由使用真空泵抽空反應腔室來輔助沖洗。

【0074】 在一些實施例中，氧反應物沖洗之持續時間可為約 1 s 至約 50 s、約 2 s 至約 40 s、約 3 s 至約 30 s、約 1 s 至約 30 s、約 1 s 至約 20 s、約 1 s 至約 10 s 或約 1 s 至約 5 s。

【0075】 在一些實施例中，氧反應物沖洗之時間之持續時間經選擇相

對較短。如上文所提及，較短氧反應物沖洗時間可藉由減少總製程時間經由減少循環時間來提供經改善的通量。在一些實施例中，相對較短氧沖洗時間可提供經改善的薄膜品質。在一些實施例中，選擇氧反應物沖洗時間以減少沉積材料之熱負載，其可以其他方式導致材料內之密度梯度且導致非保形生長。在一些實施例中，氧沖洗時間為約 0.025 s 至約 30 s、或約 20 s 至約 30 s、約 10 s 至約 30 s、約 10 s 至約 20 s、或約 0.05 s 至約 8 s、或約 0.1 s 至約 5 s、或約 0.05 s 至約 0.8 s、或約 0.1 s 至約 0.4 s、或約 0.2 s 至約 0.3 s。在一些實施例中，氧反應物沖洗之持續時間為約 5 s。

【0076】 例示性脈衝/沖洗方案示於圖 1 中，其中使反應空間中之基材與鈇前驅物及氧反應物交替且依序地接觸。藉由沖洗步驟分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝，其中例如藉助於惰性沖洗氣體自反應空間及/或基材附近移除過量反應物及反應物副產物。在一些實施例中，沖洗氣體 425 可連續地流動，如所示，而在其他實施例中，沖洗氣體 425 可僅在沖洗步驟(未展示)期間提供。在一些實施例中，沖洗氣體 425 可充當鈇前驅物及氧反應物中之一者或兩者的載體氣體。

【0077】 如圖 1 中所示，首先在步驟 430 處將氣相鈇前驅物 410 之脈衝提供至反應腔室中且使基材接觸，使得鈇物種吸附在基材表面上。在允許鈇前驅物與基材表面上之可用結合位點反應的充足時間之後，可在步驟 411 處藉由使沖洗氣體 425 流動而自反應腔室沖洗過量鈇前驅物及反應副產物(若存在)。在步驟 432 處，將氣相氧反應物 420 之脈衝提供至腔室，其中其接觸基材表面且與基材表面上之所吸附鈇物種反應以形成氧化鈇。在使氧反應物與基材表面上之可用鈇物種反應的充足時間之後，可在步驟 433 處藉由用惰性沖洗氣體 425 沖洗自基材附近移除過量氧反應物及反應物副產物(若存在)。

【0078】 第一沉積循環 440 可包含首先在步驟 430 處使基材與鈇前驅物 410 接觸且隨後在步驟 432 處使基材與氧反應物 420 接觸。可在步驟 431 及 433 處藉由使沖洗氣體流動來分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝。可在第一沉積循環 440 之後進行第二沉積循環 442。第二沉積循環 442 可包含使基材與鈇前驅物 410 之第二脈衝 434 及氧反應物 420 之第二脈衝 436 接觸。同樣，可在此在步驟 435 及 437 處藉由使沖洗氣體流動來分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝。因此，循環 440 及 442 可各自包含使基材與氣相鈇前驅物 410 及氧反應物 420 交替且依序地接觸。儘管僅展示兩個沉積循環 440 及 442，應理解沉積循環之數目可大於二且可例如在 1 與 10,000 之間或經選擇以達成所需量之氧化鈇沉積的任何適合數目個循環。

【0079】 在一些實施例中且在執行如本文所描述之方法時，反應腔室維持處於約 0.1 托至約 10 托之壓力下。在一些實施例中，在小於 760 托、或約 0.2 托至約 760 托、約 1 托至約 100 托、或約 1 托至約 10 托之壓力下進行當前描述之方法。在一些實施例中，在約 10.0 托之壓力下、或在約 5.0 托之壓力下、或在約 3.0 托之壓力下、或在約 2.0 托之壓力下、或在約 1.0 托之壓力下、或在約 0.1 托之壓力下、或在約 0.01 托之壓力下、或在約 0.001 托之壓力下、或在約 10^{-4} 托之壓力下、或在約 10^{-5} 托之壓力下、或在約 0.1 托至約 10 托之壓力下、或在約 0.2 托至約 5 托之壓力下或在約 0.5 托至約 2.0 托之壓力沉積含氧化鈇之層。

【0080】 在一些實施例中，在小於約 800°C、或約 400°C 至約 500°C、或約 300°C 至約 400°C、或約 200°C 至約 300°C、或約 200°C 至約 400°C、或約 250°C 至約 350°C 之基材溫度下進行本發明方法。

【0081】 在一些實施例中，使用較低基材溫度，且可有利地提供經改善之間隙填充特徵，諸如良好流動性，同時實現高步階覆蓋率及減少的空

腔中之結晶/硬化作用，從而使得相對於較高溫度製程改善填充能力且減少空隙及/或縫隙之形成。在一些實施例中，較低基材溫度亦可有利地提供增加的流動性，使得相較於習知 ALD 製程，可以自下而上方式填充溝槽及其他半導體特徵。在一些實施例中，自下而上填充可產生具有拋物線形表面之形成層。舉例而言，在一些實施例中，基材溫度為約 50 至約 185°C 或約 100°C 至約 150°C。在一些實施例中，基材溫度為約 75°C、約 95°C、約 115°C 或約 130°C。

【0082】 在一些實施例中，基材位於基材支撐系統或裝置上或以其他方式由基材支撐系統或裝置支撐。在一些實施例中，支撐系統為基座。在一些實施例中，可控制基材支撐件(諸如基座)之溫度。在一些實施例中，可將基材支撐件加熱至所需溫度。在一些實施例中，將基材支撐件加熱至小於約 800°C、或約 400°C 至約 500°C、或約 300°C 至約 400°C、或約 200°C 至約 300°C、或約 200°C 至約 400°C、或約 250°C 至約 350°C 之溫度。

【0083】 在一些實施例中，如同基材溫度，將基材支撐件加熱至較低溫度且此可有利地提供具有經改善間隙填充特徵的氧化鈮之沉積。在一些實施例中，將基材支撐件設定為約 50 至約 185°C，例如約 115°C 之溫度。在一些實施例中，基材支撐於基座上且基座溫度可為約 50 至約 185°C。在一些實施例中，基座溫度可為約 115°C。在一些實施例中，基座溫度可低於 115°C 且高於約 50°C。在一些實施例中，使用此等較低基材支撐件溫度可提供氧化鈮之沉積，其具有經改善之間隙填充特徵，諸如良好流動性，同時實現高步階覆蓋率，及降低的空腔中之結晶/硬化作用。使用較低溫度基材支撐件可提供相對於較高溫度製程改善填充能力且減少間隙結構中空隙及/或縫隙之形成。

【0084】 在一些實施例中，藉助於如本文所描述之方法形成的層之鈮

含量為約 1.0 原子百分比至約 99.0 原子百分比、或約 3.0 原子百分比至約 97.0 原子百分比、或約 5.0 原子百分比至約 95.0 原子百分比、或約 10.0 原子百分比至約 90.0 原子百分比、或約 20.0 原子百分比至約 80.0 原子百分比、或約 30.0 原子百分比至約 70.0 原子百分比、或約 40.0 原子百分比至約 60.0 原子百分比。

【0085】 在一些實施例中，藉助於如本文所描述之方法形成的層之氧含量為約 1.0 原子百分比至約 70.0 原子百分比、或約 3.0 原子百分比至約 65.0 原子百分比、或約 5.0 原子百分比至約 60.0 原子百分比、或約 10.0 原子百分比至約 50.0 原子百分比、或約 15.0 原子百分比至約 50.0 原子百分比、或約 20.0 原子百分比至約 40.0 原子百分比、或約 25.0 原子百分比至約 35.0 原子百分比。

【0086】 在沉積實施例中之一些之材料之後，氧化鈮可轉化為另一種材料。舉例而言，氧化鈮可轉化為氮化物、金屬及其他材料。在一些實施例中，可例如藉由用氧化鈮填充間隙且接著將所沉積之氧化材料轉化為所需材料來進行轉化。在一些實施例中，可在完成氮化鈮沉積之後進行轉化。在一些實施例中，可藉由在其沉積時間歇地處理氧化鈮來進行轉化。舉例而言，可在一或多個沉積循環中處理氧化鈮以將其轉化為所需材料，或在整個沉積製程中在某一數目個沉積循環之後的時間間隔下處理氧化鈮。

【0087】 單晶矽晶圓可為適合基材。其他基材亦可為合適的，例如單晶鍺晶圓、砷化鎵晶圓、石英、藍寶石、玻璃、鋼、鋁、絕緣體上矽基材、塑膠等。

【0088】 進一步提供一種半導體裝置，其包含藉助於如本文所描述之方法形成的層。在一些實施例中，半導體裝置可為例如 MOSFET(例如 pMOSFET 或 nMOSFET)，或形成其之部分。

【0089】 本文中進一步描述一種部分或全部襯有包含釩及氧之層的金屬線。有利地，包含釩及氧的層係藉由如本文中所描述之方法形成。在一些實施例中，金屬線包含銅。在一些實施例中，金屬線包含鎢。在一些實施例中，金屬線包含由銅及/或鎢所組成或實質上由銅及/或鎢所組成的芯部。在一些實施例中，金屬線包含鉬。在一些實施例中，金屬線包含鈦。在一些實施例中，金屬線包含銀。在一些實施例中，金屬線包含金。在一些實施例中，金屬線包含鉑。在一些實施例中，金屬線包含鈮。有利地，層係根據如本文中所描述之用於在反應腔室中於基材上形成層之方法所形成。應理解的是，術語「導線」可指互連件或指複數個互連件，其通常會在積體電路中遇到。

【0090】 在一些實施例中，提供一種用於進行氧化釩沉積之系統。在一些實施例中，系統包含反應腔室、釩前驅物氣體源、氧反應物氣體源及控制器。前驅物氣體源包含釩前驅物。氧反應物氣體源包含氧反應物。氧反應物包含氧。控制器經組態以控制至反應腔室中的氣體流動，以形成上覆於基材表面之層。層包含釩及氧。應理解，層係藉由如本文中所描述之方法沉積。在一些實施例中，控制器經組態以將基材支撐件(諸如基座)之溫度控制在約 50°C 至約 185°C 之範圍(例如約 115°C)內。

【0091】 在一些實施例中，系統進一步包含噴淋頭注入器。噴淋頭注入器經配置用於將釩前驅物及氧反應物依序地提供至反應腔室。在一些實施例中，噴淋頭注入器之溫度低於基材支撐件之溫度。在一些實施例中，噴淋頭注入器之溫度比基材支撐件之溫度低不超過 20°C。

【0092】 圖 2 展示包含間隙特徵(110)之基材(100)之示意性圖示。間隙特徵(110)包含近端部分(111)及遠端部分(112)。近端部分(111)包含近端表面(113)，且遠端部分(112)包含遠端表面(114)。相較於近端表面，本文方法

造成遠端表面上的氧化釩優先生長，藉此造成間隙之由下而上填充。

【0093】 圖 3 展示如本文所描述之方法之實施例之示意性圖示。方法可用於填充積體電路中所包含的間隙。方法包含將基材定位於基材支撐件(其可為基座)上之步驟(211)。然後，方法包含執行前驅物脈衝(212)，其中提供釩前驅物至反應腔室。可選地，在前驅物脈衝(212)之後藉由前驅物後沖洗(213)來沖洗反應腔室。替代地，前驅物後沖洗(213)可包含將基材傳送通過沖洗氣體幕。然後，方法包含執行氧反應物脈衝(214)，其中使基材暴露至氧反應物。可選地，氧反應物後沖洗(215)可跟隨氧反應物脈衝(214)，氧反應物沖洗中可藉由沖洗氣體來沖洗反應腔室。替代地，氧反應物後沖洗(215)可包含將基材傳送通過沖洗氣體幕。前驅物脈衝(212)及氧反應物脈衝(214)一起形成沉積循環。可選地，方法包含後續執行複數個沉積循環，亦即，方法可選地包含重複(220)前驅物脈衝(212)及氧反應物脈衝(214)一或多次。因此，沉積具有預定厚度之氧化釩層。在氧化釩層已達成所欲厚度之後，方法結束(218)。

【0094】 根據圖 3 之方法可包括在反應腔室內將基材加熱或冷卻至所需沉積溫度。在一些實施例中，根據圖 3 之方法包括將基材加熱至所需溫度。在一些實施例中，此藉由將基座或其他基材支撐件加熱至所需溫度來達成。

【0095】 在一些實施例中，填充間隙，同時避免形成縫隙及空隙。在一例示性實施例中，釩前驅物(諸如 VCl_4)在反應腔室中藉由脈衝時間為 0.1 s 之前驅物脈衝與基材接觸。藉由前驅物沖洗 213 以 5 s 之沖洗時間自反應腔室移除過量釩前驅物及反應副產物(若存在)。氧反應物(諸如 H_2O)在脈衝時間為 0.3 s 之氧反應物脈衝 215 中與基材接觸。在與基材表面上之釩物種反應以形成氧化釩之後，藉由沖洗時間為 5 s 之氧反應物沖洗 215 自反應

腔室移除過量氧反應物及反應副產物(若存在)。重複沉積循環 220，直至形成具有所需厚度之氧化鈮薄膜。在一些實施例中，反應空間中之基材支撐於基座上，基座在沉積製程期間維持處於約 115°C 之溫度下。在一些實施例中，基材包含間隙且重複沉積循環直至填充間隙。在一些實施例中，在不下縫隙之情況下填充間隙。在一些實施例中，基材包含凹入結構。

【0096】 圖 4 示出根據本發明之例示性實施例的系統(300)。系統(300)可經組態以進行如本文中所描述之方法及/或形成如本文中所描述之結構或裝置部份。

【0097】 在所說明實例中，系統(300)包括一或多個反應腔室(302)、第一前驅物氣體源(304)、第二前驅物氣體源(305)、反應物氣體源(306)、沖洗氣體源(308)、排氣件(310)及控制器(312)。

【0098】 反應腔室(302)可包括任何適合之反應腔室，諸如 ALD 或 CVD 反應腔室。

【0099】 前驅物氣體源(304 及 305)可包括一容器及如本文所描述之一或多種前驅物(單獨或與一或多種載體(例如，稀有)氣體混合)。反應物氣體源(306)可包括容器及如本文中所描述之一或多種反應物(單獨或與一或多種載體氣體混合)。沖洗氣體源(308)可包括如本文中所描述之一或多種惰性氣體。在一些實施例中，一或多種惰性氣體係選自氮及稀有氣體。雖然繪示有四個氣體源(304)至(308)，系統(300)可包括任何適合數目之氣體源。氣體源(304)至(308)可經由管線(314)至(318)耦接至反應腔室(302)，管線可各自包括流動控制器、閥、加熱器及類似者。排氣件(310)可包括一或多個真空泵。

【0100】 控制器(312)可包括電子電路及軟體，以選擇性操作閥、歧管、加熱器、泵及包括於反應器系統(300)中之其他組件。此類電路系統及

組件操作以從各別源(304)至(308)引入前驅物、反應物及沖洗氣體。控制器(312)可控制氣體脈衝序列的時序、基材及/或反應腔室之溫度、反應腔室內之壓力及各種其他操作，以提供系統(300)的合宜操作。控制器(312)可包括控制軟體，以電氣控制或氣動控制閥，而控制前驅物、反應物及沖洗氣體進出反應腔室(302)的流動。控制器(312)可包括進行某些任務之模組，諸如軟體或硬體組件，例如 FPGA 或 ASIC。模組可有利地經組態以駐存在控制系統的可定址儲存媒體上，且可經組態以執行如本文中所描述的一或多個製程。

【0101】 包括不同數目及種類之前驅物及反應物源及沖洗氣體源的系統(300)之其他組態為可能的。進一步地，將可瞭解，有許多可用以實現將氣體選擇性饋送至反應腔室(302)中之閥、導管、前驅物源及沖洗氣體源的配置。此外，作為系統的示意圖，許多組件為了簡化說明而被省略，且這類的組件可包括例如各種閥、歧管、純化器、加熱器、容器、通風孔及/或旁通道。

【0102】 在系統(300)之操作期間，諸如半導體晶圓(未示出)之基材自例如基材處置系統轉移至反應腔室(302)。一旦基材轉移至反應腔室(302)，將來自氣體源(304)至(308)的一或多種氣體(諸如前驅物、反應物、載體氣體及/或沖洗氣體)引入至反應腔室(302)中。

【0103】 圖 5 展示使用包含由沖洗分離的交替的鈇前驅物脈衝及氧反應物脈衝之循環沉積製程沉積的毯覆式氧化鈇薄膜之實驗薄片電阻資料。用來沉積氧化鈇薄膜之循環沉積製程採用氯化鈇(亦即 VCl_4)作為鈇前驅物，及 H_2O 作為氧反應物。將氧化鈇薄膜沉積於介電堆疊上，介電堆疊包含以氧化鈣層覆蓋之熱氧化矽層，藉此允許容易地量測氧化鈇薄膜之薄片電阻。獲得優良的薄片電阻率一致性。此層之沉積係使用持續 0.1 秒的鈇

前驅物脈衝、持續 5 秒之前驅物後沖洗、持續 0.3 秒之氧反應物脈衝及持續 20 秒之循環間沖洗。將反應腔室維持在 1 托之壓力下，且將基材維持在 300°C 之溫度下。將氧化釩薄膜沉積於包含熱氧化矽及氧化鈣之介電堆疊上，以便改善薄片電阻量測。總共執行 350 個循環，產出具有約 10 nm 之厚度的氧化釩薄膜。藉助於 x 射線光電子光譜法(xray photoelectron spectroscopy; XPS)來研究薄膜之元素組成，且產出 32.49 原子%的 V、64.42 原子%的 O、0.13 原子%的 Cl、0.28 原子%的 C 及 2.68 原子%的 Si。因此，薄膜有利地含有極低量的碳及氯雜質。藉由原子力顯微術(AFM)測得的方均根(RMS)粗糙度為 0.43 nm。

【0104】 圖 6 展示使用如本文所描述之方法之實施例進行的氧化釩沉積循環之實驗結果。用於所示出實驗中之釩前驅物為 VCl_4 ，且氧反應物為 H_2O 。區塊 a)顯示於 300°C 進行氧化釩沉積的飽和實驗，其顯示不論釩前驅物脈衝時間，每循環生長跨一寬廣範圍為恆定的。區塊 b)顯示在 300°C 進行的飽和實驗，其顯示不論氧反應物脈衝時間，每循環生長跨一寬廣範圍為恆定的。區塊 c)顯示生長速率從約 0 至約 350 個循環為線性的。上述飽和及線性度實驗係使用 0.1 秒的 VCl_4 脈衝時間、5 秒之沉積循環內沖洗時間、0.3 秒之氧反應物脈衝時間及 20 秒之沉積循環間沖洗時間來進行。製程係在 1 托之壓力下進行。使用此類條件，可獲得具有 ALD 特性的氧化釩沉積製程，亦即，以自限式表面反應為特徵的沉積。

【0105】 圖 7 展示包含交替的氧化矽層(610)及氮化矽層(620)之測試結構。特定言之，區塊 a)顯示測試結構之穿透式電子顯微照片，且區塊 b)顯示藉由電子能量損失光譜獲得之元素組成圖。氮化矽層(620)經凹入以形成水平間隙，亦即空腔。將氧化鈣層(630)保形地沉積於測試結構上。因此，形成以氧化鈣加襯的空腔。依據如本文中所揭示之方法之實施例，以類似

CVD 的方案用所沉積之氧化鈮層(640)填充此等空腔。特定言之，氧化鈮具有約 9 nm 之厚度，且氧化鈮以數個循環沉積，循環之數目經選擇以在未圖案化基材上獲得 3 nm 厚之氧化鈮層。在此實驗中，在以氧化鈮加襯的空腔中觀察到氧化鈮之增強生長。在本發明不受限於任何特定理論或操作模式的情況下，感信在前驅物脈衝期間在以氧化鈮加襯之空腔中的殘餘氫造成在以氧化鈮加襯之空腔內有增強的每循環生長之 CVD 型生長，而在以鈮加襯之空腔外，氫維持度較差，發生具較低的每循環生長之 ALD 型生長。因此，可用氧化鈮無縫地由下而上填充間隙。在晶圓頂部(位置 i)處，僅沉積 3.6 nm 的氧化鈮。在橫向以鈮加襯的空腔起始的凹部底部(位置 iii)，沉積 11 nm 的氧化鈮。用氧化鈮完全且無縫地填充以鈮加襯的空腔(位置 ii)。因此，顯而易見地氧化鈮被選擇性地沉積在間隙(此類凹部、溝槽、空腔及類似者)中。

【0106】 圖 8 展示在氧化鈮沉積期間隨基材溫度而變的每循環生長(GPC)量測。使用 VCl_4 作為鈮前驅物，且使用 H_2O 作為氧反應物。 VCl_4 脈衝時間為 0.1 s，鈮前驅物沖洗時間為 5 s；氧反應物脈衝時間為 0.3 s，且氧反應物沖洗時間為 20 s。總共進行 100 個沉積循環。反應器壓力為 1 托。除了在較高溫度處 GPC 稍微增加以外，未觀察到顯著的每循環生長速率(GPC)對溫度的依賴性。在條件之任何者下未觀察到粒子形成。

【0107】 圖 9A 及圖 9B 展示使用如本文所揭示之方法之實施例在其上沉積氧化鈮層的高深寬比測試結構之掃描電子顯微照片。對於使用 15 nm 之目標厚度，除了進行總共 440 個循環以外，所使用之反應條件與用於圖 7 之層之彼等條件相同。

【0108】 圖 10 展示使用如圖 7 中之方法在其上沉積氧化鈮的高深寬比測試結構之掃描電子顯微照片。

【0109】 圖 11A 及圖 11B 為使用較低基材溫度及減少之氧反應物沖洗時間的高深寬比結構中經改善氧化釩層生長之電子顯微照片。將氧化釩間隙填充層沉積於具有高保形性及低空隙/縫隙產生之矽基材上。使用 115°C 之基座溫度及 1 托之反應器腔室壓力來沉積薄膜。氧反應物為 H₂O，所使用之釩前驅物為 VCl₄。VCl₄ 前驅物之分壓為 0.3 托，且 H₂O 反應物之分壓為 0.1 托。ALD 型沉積之循環時間為 10.4 s。在沉積期間，釩前驅物沖洗時間為 5 s，且所使用之氧反應物沖洗時間為 5 s。觀測到 0.95 Å/週期之生長速率，且在 100 個循環之後，具有約 9.7% 之晶圓內不均勻性。圖 11A 及圖 11B 示出用於頂部入口空腔 <100 nm 寬之高深寬比特徵的無縫間隙填充結構。此等結構亦展示有利的自下而上填充。

【0110】 上文所描述之本發明之實施例並不意欲限制本發明之範疇，本發明之範疇由所附申請專利範圍及其法定等效物定義。任何等同實施例皆意欲在本發明之範疇內。事實上，除本文中所示及所描述者以外，所屬技術領域中具有通常知識者可由實施方式輕易明白本發明之各種修改，諸如所描述元件之替代有用組合。這類修改及實施例亦意欲落在所附申請專利範圍內。

【符號說明】

【0111】

100: 基材

110: 間隙特徵

111: 近端部分

112: 遠端部分

113: 近端表面

114:遠端表面
211:步驟
212:前驅物脈衝
213:前驅物後沖洗
214:氧反應物脈衝
215:氧反應物後沖洗
218:結束
220:重複沉積循環
300:系統
302:反應腔室
304:氣體源/源
305:氣體源/源
306:氣體源/源
308:氣體源/源
310:排氣件
312:控制器
314:管線
315:管線
316:管線
318:管線
410:釩前驅物
420:氧反應物
425:沖洗氣體
430:步驟

431:步驟

432:步驟

433:步驟

434:第二脈衝

435:步驟

436:第二脈衝

437:步驟

440:循環

442:循環

610:氧化矽層

620:氮化矽層

630:氧化鉛層

640:氧化釩層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氣相沉積製程，包含：

在一反應空間中在一基座上提供一基材；及

藉由複數個氣相沉積循環將氧化鈮沉積於該基材上，該等氣相沉積循環包含：

使該基材與氣相的一鈮前驅物接觸；

自該反應空間沖洗過量的氣相的該鈮前驅物；及

使該基材與氣相的一氧反應物接觸，

其中該基座在該等氣相沉積循環期間維持處於約 50°C與約 185°C之間的溫度下。

【請求項2】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中該基座在該等氣相沉積循環期間維持處於約 115°C之溫度下。

【請求項3】 如請求項 1 之氣相沉積製程，另外包含自該反應空間沖洗過量的該氧反應物持續約 0.1 秒至約 5 秒之一持續時間。

【請求項4】 如請求項 3 之氣相沉積製程，其中該持續時間為約 5 秒。

【請求項5】 如請求項 3 之氣相沉積製程，其中沖洗過量的氣相的該鈮前驅物包含使一惰性沖洗氣體流動至該反應空間中。

【請求項6】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中該氣相沉積製程為原子層沉積製程。

【請求項7】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中氣相的該氧反應物包含以下中之一或多者：分子氧(O₂)、水(H₂O)及過氧化氫(H₂O₂)。

【請求項8】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中氣相的該鈮前驅物包含以下中之一或多者：鹵化鈮、氧鹵化鈮、β-二酮鈮化合物、環戊二烯基鈮化合物、

烷氧化鈮化合物、醯胺化鈮化合物、烷基亞胺基鈮化合物及/或二烷基醯胺基鈮化合物。

【請求項9】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中氣相的該鈮前驅物為 VCl_4 ，且該氧反應物為 H_2O 。

【請求項10】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中該鈮前驅物沖洗之持續時間在 0.1 s 與 10 s 之間。

【請求項11】 如請求項 1 之氣相沉積製程，其中該基材包含一間隙。

【請求項12】 如請求項 11 之氣相沉積製程，其中該基材上之該間隙具有 2 與 10 之間的深寬比。

【請求項13】 一種在反應空間中用氧化鈮填充在基材上的間隙之方法，該方法包含複數個氣相沉積循環，該等氣相沉積循環包含使一基材與氣相的一鈮前驅物及一氧反應物交替且依序地接觸，其中該基材在該等氣相沉積循環期間藉由維持處於約 $50^{\circ}C$ 與約 $185^{\circ}C$ 之間的溫度下的一基座支撐於一反應空間中。

【請求項14】 如請求項 13 之方法，其中使該基材與氣相的該鈮前驅物及該氧反應物交替且依序地接觸依序包含：

使氣相的該鈮前驅物脈衝至該反應空間中以接觸該基材；

自該反應空間沖洗過量的氣相的該鈮前驅物；

將氣相的該氧反應物脈衝至該反應空間中；及

自該反應空間沖洗過量的氣相的該氧反應物。

【請求項15】 如請求項 14 之方法，其中過量的該氧反應物自該反應空間沖洗約 1 秒至約 5 秒之持續時間。

【請求項16】 如請求項 13 之方法，其中該基材上之該間隙具有 2 與 10 之間的深寬比。

【請求項17】 如請求項 13 之方法，其中在實質上不形成任何縫隙或空隙

之情況下填充該基材中之該間隙。

【請求項18】 如請求項 13 之方法，其中該鈇前驅物為 VCl_4 ，且該氧反應物為 H_2O 。

【請求項19】 一種形成間隙填充層之方法，包含：

提供包含形成於其上之至少一個開口之一基材，其中該至少一個開口包含深寬比在 2 與 10 之間之一凹部圖案，其中該基材支撐於一基座上且其中該基座之溫度在約 $50^{\circ}C$ 與約 $185^{\circ}C$ 之間；及

藉由包含複數個氣相沉積循環之一熱循環氣相沉積製程使該至少一個開口之表面襯有包含氧化鈇之材料，其中該等氣相沉積循環包含使該基材暴露於包含 VCl_4 之一鈇前驅物，使該基材暴露於包含 H_2O 之一氧反應物及一氧反應物沖洗。

【請求項20】 如請求項 19 之方法，其中該氧反應物沖洗之持續時間為約 1 秒至約 5 秒。

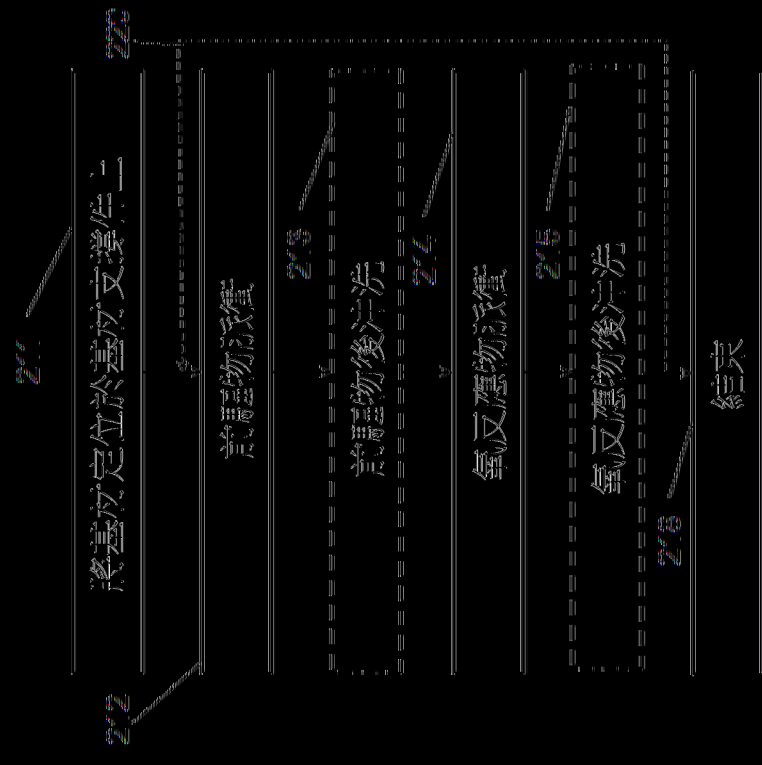
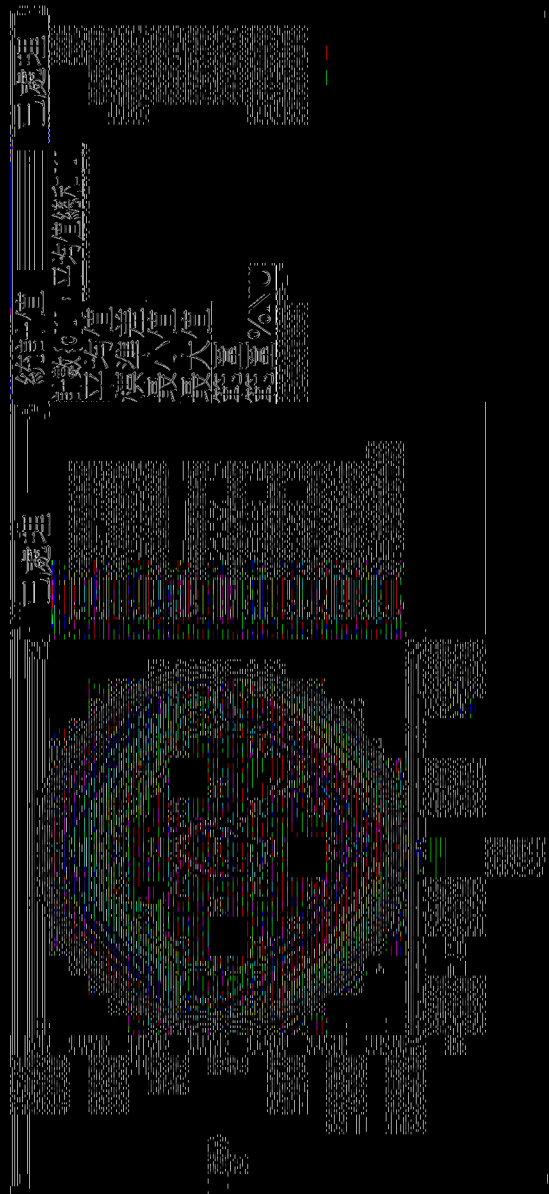
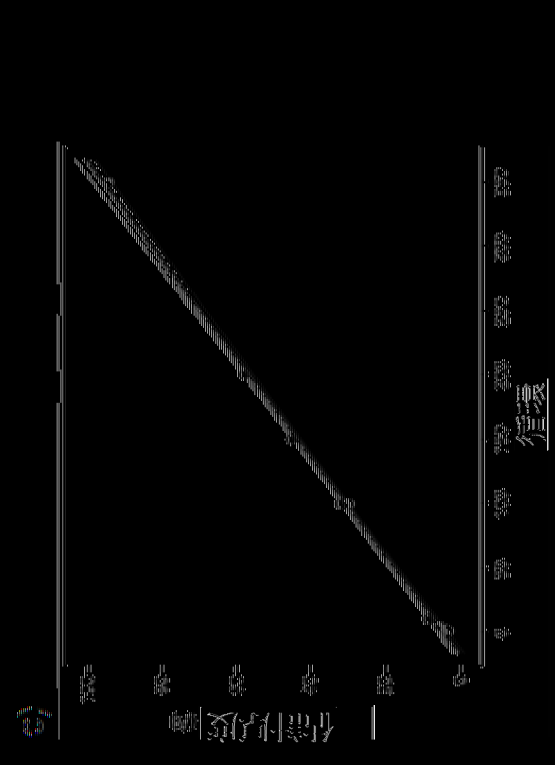
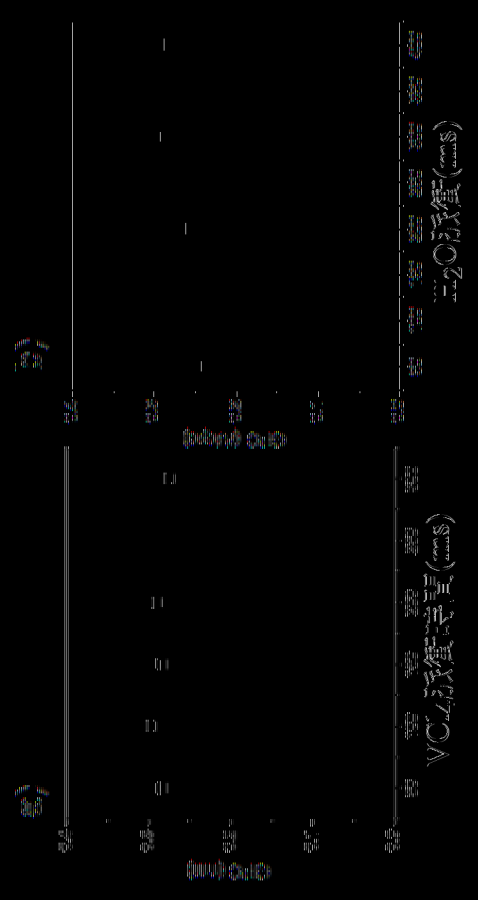


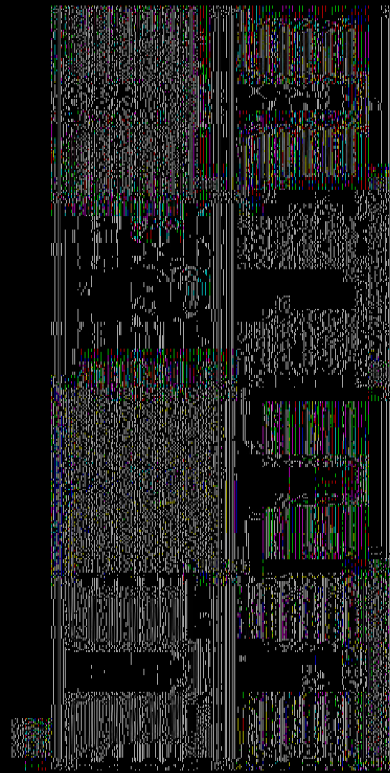
圖3



5



6



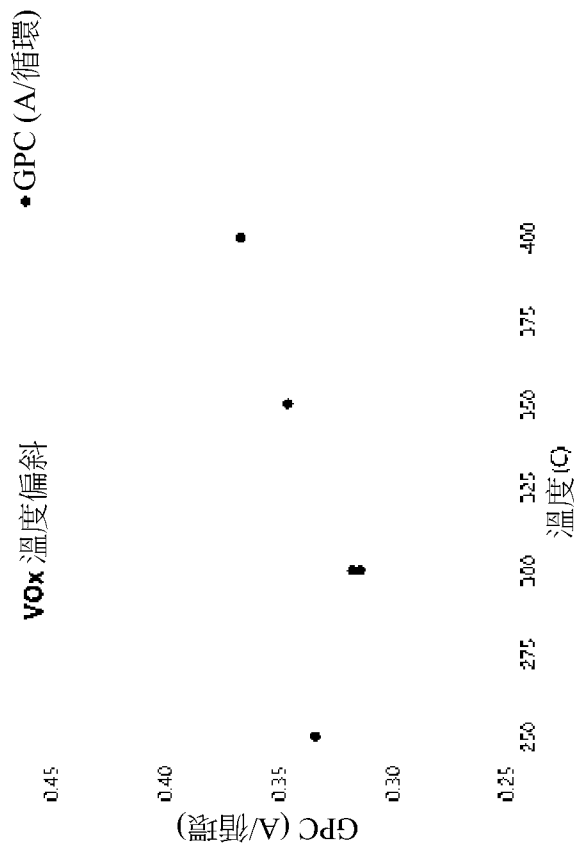
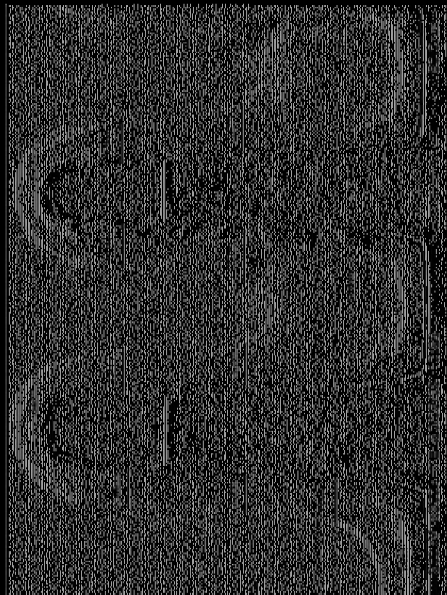


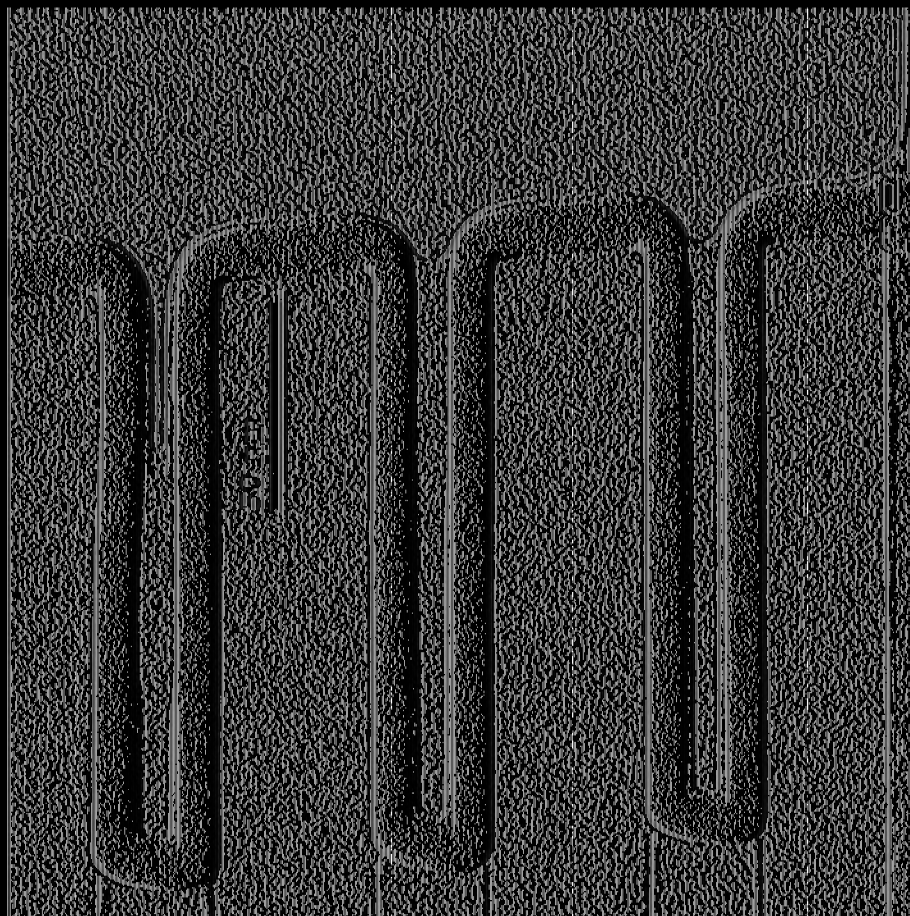
圖8

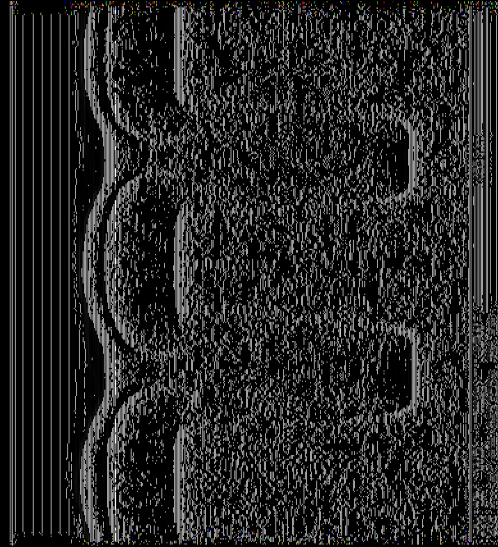


E9A

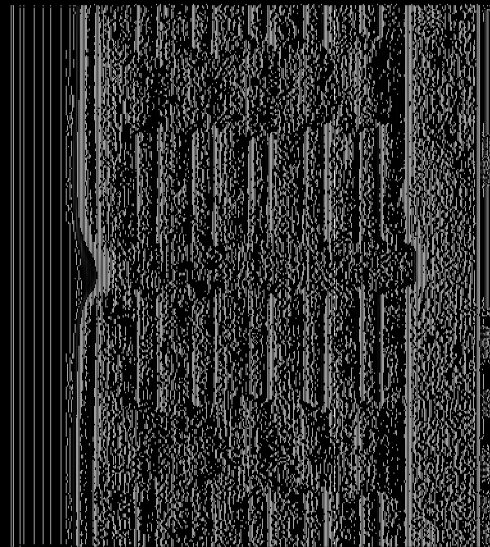


E9B





E3



E4



【發明摘要】

【中文發明名稱】氣相沉積製程、用氧化釩填充在基材上的間隙之方法、形成間隙填充層之方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION PROCESS, METHOD OF FILLING GAP ON SUBSTRATE WITH VANADIUM OXIDE, AND METHOD OF FORMING GAP FILL LAYER

【中文】

提供氣相沉積方法及相關系統用於沉積包含釩及氧之層。在一些實施例中，方法包含使基材在反應空間中與氣相釩前驅物及氣相氧反應物之交替脈衝接觸。反應空間可在反應物脈衝之間例如用惰性氣體沖洗。方法可用於填充基材表面上之間隙。可選擇包括沉積溫度及反應物脈衝及沖洗時間之反應條件以達成有利的間隙填充特性。在一些實施例中，於其上發生沉積之基材維持處於相對較低溫度下，例如在約 50°C 與約 185°C 之間。

【英文】

Vapor deposition methods and related systems are provided for depositing layers comprising vanadium and oxygen. In some embodiments, the methods comprise contacting a substrate in a reaction space with alternating pulses of a vapor-phase vanadium precursor and a vapor-phase oxygen reactant. The reaction space may be purged, for example, with an inert gas, between reactant pulses. The methods may be used to fill a gap on a substrate surface. Reaction conditions, including deposition temperature and reactant pulse and purge times

may be selected to achieve advantageous gap fill properties. In some embodiments, the substrate on which deposition takes place is maintained at a relatively low temperature, for example between about 50°C and about 185°C.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

410: 鈇前驅物

420: 氧反應物

425: 沖洗氣體

430: 步驟

431: 步驟

432: 步驟

433: 步驟

434: 第二脈衝

435: 步驟

436: 第二脈衝

437: 步驟

440: 循環

442: 循環

【發明說明書】

【中文發明名稱】氣相沉積製程、用氧化釩填充在基材上的間隙之方法、形成間隙填充層之方法

【英文發明名稱】 VAPOR DEPOSITION PROCESS, METHOD OF FILLING GAP ON SUBSTRATE WITH VANADIUM OXIDE, AND METHOD OF FORMING GAP FILL LAYER

【技術領域】

【0001】 本發明大體上是有關於半導體處理方法及系統之領域，且是有關於積體電路製造之領域。特定言之，揭示適用於形成包含氧化釩之層之方法及系統。

【先前技術】

【0002】 半導體裝置(諸如互補式金屬氧化物半導體(complementary metal-oxide-semiconductor ; CMOS)裝置)之尺寸縮放已引起積體電路在速度及密度方面的顯著改良。然而，習知的裝置縮放技術對未來技術節點而言卻面臨顯著的挑戰。特定言之，隨著大規模積體裝置之佈線間距的小型化，由於現有沉積製程之限制，高深寬比之間隙或溝槽(例如，具有三或更高之深寬比的溝槽)的無空隙填充變為愈來愈具挑戰性。因此，需要在半導體基材(例如在邏輯及/或記憶體裝置之情形下)上有效填充高深寬比特徵(例如間隙，諸如溝槽)之製程。特別需要用含氧化釩材料有效填充高深寬比特徵之製程。

【0003】 展現液體樣生長之材料沉積製程為達成無縫隙、均勻間隙填

充之潛在解決方案，其對於傳統薄膜生長方法而言係不可能的。然而，在流動性由於空腔中之結晶及固化作用而受到限制的情況下，此等作用在薄膜封閉時留下縫隙。另一方面，太可流動之材料可導致不均勻層及較差保形性。因此，需要藉由可流動沉積技術來沉積材料，同時亦在基材結構上維持保形性。

【0004】 本節中闡述之任何論述(包括問題及解決方案之論述)僅為了提供本發明背景脈絡之目的而包括於本發明中。此類論述不應視為承認任何或全部資訊在完成本發明時為已知或以其他方式構成先前技術。

【發明內容】

【0005】 在一些態樣中，提供用於在反應空間中在基材上沉積氧化鈮之方法及組合物。在一些實施例中，方法可用於填充基材上之間隙、凹部或其他三維結構。在一些實施例中，使基材在複數個氣相沉積循環中與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物接觸。

【0006】 在一些實施例中，氣相沉積製程在反應空間中在基材上形成氧化鈮。可將基材提供於反應空間中之基座或其他基材支撐件上。氧化鈮藉由複數個沉積循環沉積於基材上。在一些實施例中，各沉積循環包含使基材與氣相鈮前驅物之脈衝接觸且使基材與氣相氧反應物之脈衝接觸。在一些實施例中，氣相鈮前驅物之脈衝在基材表面上形成鈮物種之層。氣相氧反應物之後續脈衝與基材表面上之鈮物種反應以形成氧化鈮。

【0007】 在一些實施例中，在使基材與鈮前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前自反應空間沖洗過量鈮前驅物。在鈮前驅物沖洗中，過量鈮前驅物諸如藉由使沖洗氣體流動及/或藉由自反應腔室排出過量鈮前驅物與反應副產物(若存在)一起自基材附近移除。在一些實施例中，鈮前驅

物沖洗之持續時間為約 0.1 秒至約 10 秒。

【0008】 在一些實施例中，基座在複數個氣相沉積循環期間維持處於約 50°C與約 185°C之間的溫度下。在一些實施例中，基座在複數個氣相沉積循環期間維持處於約 115°C之溫度下。

【0009】 在一些實施例中，在使基材與氣相氧反應物接觸之後且在開始另一沉積循環之前自反應空間沖洗過量氣相氧反應物。在一些實施例中，將氧反應物沖洗約 0.1 秒至約 5 秒之持續時間。在一些實施例中，氧反應物沖洗包含諸如藉由使沖洗氣體流動及/或藉由自反應腔室排出氧反應物自基材附近移除過量氣相氧反應物及反應副產物(若存在)。

【0010】 在一些實施例中，氧化鈮由原子層沉積製程形成。在一些實施例中，原子層沉積製程包含複數個沉積循環，其中使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物交替且依序地接觸。

【0011】 在一些實施例中，氧反應物包含以下中之一或多者：分子氧(O₂)、水(H₂O)及過氧化氫(H₂O₂)。

【0012】 在一些實施例中，鈮前驅物包含以下中之一或多者：鹵化鈮、氧鹵化鈮、β-二酮鈮化合物、環戊二烯基鈮化合物、烷氧化鈮化合物及二烷基醯胺基鈮化合物。

【0013】 在一些實施例中，氣相鈮前驅物為 VCl₄，且氧反應物為 H₂O。

【0014】 在一些實施例中，用氧化鈮填充基材上之間隙。在一些實施例中，基材上之間隙具有約 2 至約 10 之深寬比。

【0015】 在一些態樣中，本文所描述之技術是有關於在反應空間中用氧化鈮填充在基材上的間隙之方法。間隙可例如具有約 2 與 10 之間的深寬比。在一些實施例中，方法包含複數個氣相沉積循環，氣相沉積循環包含使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物交替且依序地接觸。

【0016】 在一些實施例中，基材藉由基座支撐於反應空間中。在一些實施例中，基座之溫度在複數個沉積循環期間為約 50°C 至約 185°C，例如約 115°C。

【0017】 在一些實施例中，使基材與氣相鈮前驅物及氧反應物交替且依序地接觸依序包含；將氣相鈮前驅物脈衝至反應空間中以接觸基材；自反應空間沖洗過量氣相鈮前驅物；將氣相氧反應物脈衝至反應空間中；及自反應空間移除過量氣相氧反應物。在一些實施例中，將氣相氧反應物自反應空間沖洗約 1 s 至約 5 s 之持續時間。在一些實施例中，鈮前驅物為 VCl_4 ，且氧反應物為 H_2O 。

【0018】 在一些態樣中，提供形成間隙填充層之方法。在一些實施例中，間隙填充層可形成於包含至少一個開口之基材，例如深寬比在 2 與 10 之間的凹部圖案上。在一些實施例中，基材支撐於溫度維持處於約 50°C 與約 185°C 之間的基座上。

【0019】 藉由熱循環氣相沉積製程使開口之表面襯有包含氧化鈮之層包含使基材暴露於複數個氣相沉積循環，其中氣相沉積循環包含使基材交替且依序地暴露於鈮前驅物及氧反應物。在一些實施例中，氣相沉積循環包含氧反應物沖洗，其中自基材附近移除過量氧反應物。在一些實施例中，氧反應物沖洗為約 0.1 秒至約 5 秒。

【圖式簡單說明】

【0020】 圖 1 示出例示性脈衝/沖洗方案。

圖 2 示出包含間隙特徵之基材之示意性圖示。

圖 3 示出如本文所描述之方法之實施例之示意性圖示。

圖 4 示出適用於進行本文所描述之方法的系統。

圖 5 示出實驗薄片電阻資料。

圖 6 展示根據本文所描述之某些實施例進行的氧化鈮沉積循環之實驗結果。

圖 7 為間隙填充結構之穿透式電子顯微照片。

圖 8 展示在氧化鈮沉積期間隨基材溫度而變的每循環生長(growth per cycle ; GPC)量測。

圖 9A 及圖 9B 展示所沉積之氧化鈮層之穿透式電子顯微照片。

圖 10 展示所沉積之間隙填充氧化鈮層之穿透式電子顯微照片。

圖 11A 及圖 11B 展示在低溫及低氧沖洗時間條件下沉積之間隙填充層之穿透式電子顯微照片。

【實施方式】

【0021】 氧化鈮可藉由氣相沉積，諸如藉由原子層沉積(atomic layer deposition ; ALD)在反應空間中沉積於基材上。在一些實施例中，氧化鈮用於填充基材上之間隙或其他三維結構。氣相沉積製程可包含複數個沉積循環，其中基材表面單獨地與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物接觸。在一些實施例中，氣相鈮前驅物及氣相氧反應物以單獨的脈衝提供至包含其上需要沉積之基材的反應空間。在一些實施例中，過量鈮前驅物及過量氧反應物例如藉由用惰性氣體沖洗預定時段而自基材表面移除。

【0022】 在一些實施例中，在反應空間中提供其上需要氧化鈮沉積之基材。基材可藉由基材支撐件(諸如基座)支撐於反應空間中。進行複數個氣相沉積循環以在基材上沉積氧化鈮。在一些實施例中，複數個氣相沉積循環中之各者包含使基材與氣相鈮前驅物及氣相氧反應物依序接觸。在一些實施例中，使基材與鈮前驅物接觸以在基材表面上形成鈮物種之層。氧反

應物可隨後與基材表面上之鈇物種反應以形成氧化鈇。在一些實施例中，在使基材與鈇前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前，沖洗反應空間以移除過量氣相鈇反應物及反應副產物(若存在)。在一些實施例中，在使基材與氧反應物接觸之後且在開始另一沉積循環之前，沖洗反應空間以移除過量氧反應物及反應副產物(若存在)。

【0023】 在一些實施例中，沉積循環包含使基材與氣相鈇前驅物及氣相氧前驅物交替且依序地接觸。氣相鈇前驅物及氣相氧前驅物之脈衝可藉由沖洗步驟分離，其中例如藉助於沖洗氣體自反應空間移除過量反應物。

【0024】 在一些實施例中，沉積循環一起組成原子層沉積製程。在一些實施例中，沉積循環一起組成循環化學氣相沉積製程。

【0025】 如下文更詳細地描述，在一些實施例中，可選擇沉積製程之參數(諸如基材之溫度及沖洗時間)以達成所需薄膜特徵，諸如經改善間隙填充特性。如以下進一步論述，在一些實施例中，藉由使用相對較低基座溫度及對應的基材溫度來改善氧化鈇薄膜之間隙填充特性。在一些實施例中，藉由使用相對較短氧反應物沖洗時間以及低基座溫度及對應的基材溫度來改善氧化鈇薄膜之間隙填充特性。較短氧反應物沖洗時間藉由減少循環時間來減少總製程時間。製程時間之此減少亦可減少所沉積材料之熱負載，其可以其他方式導致材料內之密度梯度且導致保形生長。使用低基座溫度及對應的低基材溫度亦可抑制所沉積材料之結晶及緻密化。低基座溫度可經由選擇性冷凝至受限奈米結構而促進液相材料之冷凝。短氧反應物沖洗及低基座壓力之組合亦可促進自下而上間隙填充且減少或消除填充間隙內空隙及縫隙之形成。

【0026】 以下提供之方法、結構、裝置及系統之例示性實施例之描述僅為例示性的且僅意欲用於說明目的；以下描述不意欲限制本發明或申請

專利範圍之範疇。此外，敘述具有所陳述特徵之多個實施例不意欲排除具有額外特徵之其他實施例或並有所陳述特徵之不同組合的其他實施例。舉例而言，各種實施例闡述為例示性實施例並可列舉於附屬項中。除非另有註明，例示性實施例或其組件可組合或可彼此分開應用。

【0027】 如本文所使用，術語「基材」可指任何一或多種下伏材料，包括可經修改或在其上可形成裝置、電路或薄膜的任何一或多種下伏材料。「基材」可為連續或非連續；剛性或可撓性；實心或多孔；及其組合。基材可呈任何形式，諸如粉末、板、或工件。呈板形式之基材可包括各種形狀及大小之晶圓。基材包含半導體材料，包括例如矽、矽鍺、氧化矽、砷化鎵、氮化鎵及碳化矽。基材可包括塊狀材料，諸如矽(例如，單晶矽)；其他 IV 族材料，諸如鍺；或其他半導體材料，諸如 II-VI 族或 III-V 族半導體材料，且可包括覆蓋在塊狀材料上方或下方的一或多個層。

【0028】 連續基材可延伸超出發生沉積製程的製程腔室之邊界。在一些製程中，連續基材可移動通過製程腔室，使得製程繼續直至到達基材之末端為止。連續基材可由連續基材饋送系統供應，以允許以任何適當形式製造及輸出連續基材。

【0029】 此外，基材可包括形成於基材之層之至少一部分內或形成於其上的各種特徵，諸如間隙、凹部、凸部及類似者。舉實例而言，基材可包括塊狀半導體材料及上覆於塊狀半導體材料之至少一部份的絕緣或介電材料層。

【0030】 如本文所使用，術語「薄膜(film)」及/或「層(Layer)」可指任何連續或非連續的結構和材料，諸如藉由本文所揭示之方法沉積的材料。舉例而言，薄膜及/或層可包括二維材料、三維材料、奈米粒子、部分或完整的分子層、或部分或完整的原子層、或原子及/或分子團簇。薄膜或

層可包含基材表面上複數個分散原子，或可至少部分由其所組成，及/或可為或可變為嵌入於基材中，及/或可為或可變為嵌入於彼基材上經製造的裝置中。薄膜或層可包含具有針孔及/或隔離島狀物的材料或層。薄膜或層可為至少部分連續。薄膜或層可經圖案化，例如，經細分，且可包含於複數個半導體裝置中。薄膜或層可選擇性地生長於基材之一些部分上，而不在其他部分上。

【0031】 如本文所使用，「結構」可為或可包括如本文所描述之基材。結構可包括上覆於基材之一或多個層(諸如，根據如本文所描述之方法所形成的一或多個層)。裝置部分可為或包括多個結構。

【0032】 如本文所使用之術語「沉積製程」可指將前驅物(及/或反應物)引入至反應腔室中，以在基材上方沉積層。「循環沉積製程」為「沉積製程」之實例。

【0033】 術語「循環沉積製程(cyclic deposition process)」或「循環沉積製程(cyclical deposition process)」可指將前驅物(及/或反應物)依序引入至反應腔室中，以在基材上方沉積層，且包括製程技術，諸如原子層沉積(ALD)、循環化學氣相沉積(循環 CVD)、及包括 ALD 組件及循環 CVD 組件之混合式循環沉積製程)。

【0034】 術語「原子層沉積」可指氣相沉積製程，其中沉積循環(一般為複數個連續的沉積循環)係在製程腔室中進行。當用一或多個前驅物/一或多個反應氣體及一或多個沖洗(例如，惰性載體)氣體的交替脈衝執行時，如本文所使用的術語原子層沉積亦意謂包括由相關術語所指定的製程，諸如化學氣相原子層沉積、原子層磊晶(ALE)、分子束磊晶(MBE)、氣體源 MBE、有機金屬 MBE 以及化學束磊晶。

【0035】 一般而言，對於 ALD 製程，在各循環期間，將前驅物引入

至反應腔室中且化學吸附於沉積表面(例如,可包括來自先前 ALD 循環之先前經沉積材料或其他材料的基材表面)上且形成不易與額外前驅物反應(亦即,自限式反應)的約一材料單層或亞單層。其後,可後續將反應物(例如,另一前驅物或反應氣體)引入至製程腔室中,以用於在沉積表面上將經化學吸附之前驅物轉化為所需材料。反應物能夠進一步與前驅物起反應。在一或多個循環期間(例如在各循環的各步驟期間)可利用沖洗步驟,以從製程腔室移除任何過量的前驅物,及/或從反應腔室移除任何過量的反應物及/或反應副產物。

【0036】 如本文所使用,術語「沖洗」可指其中在兩個彼此反應之氣體脈衝之間將惰性氣體或實質上惰性氣體提供至反應腔室的程序。舉例而言,可在前驅物脈衝與反應物脈衝之間提供沖洗(例如使用稀有氣體),因此避免或至少將前驅物與反應物之間的氣相交互作用最小化。應理解,沖洗可依時間性或空間性或在兩者上施行。舉例而言,在時間性沖洗的情況下,沖洗步驟可例如以提供第一前驅物至反應腔室、提供沖洗氣體至反應腔室、及提供第二前驅物至反應腔室的時間序列來使用,其中沉積層於之上的基材不移動。舉例而言,在空間性沖洗的情況下,沖洗步驟可採取以下形式:透過沖洗氣幕,將基材自連續供應第一前驅物的第一位置移到連續供應第二前驅物的第二位置。

【0037】 如本文所使用,「前驅物」包括可變為氣態且可由包括可在如本文所描述之沉積製程期間併入之元素的化學式表示的氣體或材料。

【0038】 術語「氧反應物」及「氧前驅物」可指可變為氣態且可由包括氧之化學式表示的氣體或材料。在一些情況下,化學式包括氧及氫。

【0039】 此外,在本發明中,變數之任意兩數值可構成變數之可用範圍,且所指示的任何範圍可包括或排除端點。此外,所指示的變數之任何

數值(不管些數值是否冠以「約」來表示)可指精確值或近似值，且包括等效值，且可指平均值、中間值、代表值、多數值等。

【0040】 如本文所使用，術語「包含」指示包括某些特徵，但其不排除存在其他特徵，只要不使申請專利範圍或實施例無法運作即可。在一些實施例中，術語「包含」包括「由……所組成」。如本文所使用，術語「由……所組成」指示除了跟隨措辭的特徵，無其他特徵存在於設備/方法/產品中。當術語「由……所組成」用於指一化學化合物時，其指示化學化合物僅含有所列出的組分。

【0041】 在本發明中，術語「填充能力」係指填充實質上不具有空隙(例如，直徑尺寸為大約 5 nm 或更大之空隙)及縫隙(例如，長度為大約 5 nm 或更大之接縫)之間隙的能力，其中觀測到層之自下而上的無縫/無空隙生長。間隙之底部處的生長快於間隙之側壁上及具有間隙之頂表面上的生長至少大約 1.5 倍。本發明關注具有填充能力的薄膜，亦即，在間隙中優先地由下而上生長的薄膜。

【0042】 在本發明中，相鄰突起結構之間的凹部及任何其他凹部圖案可稱為「間隙」。亦即，間隙或開口可指包括孔或洞之任何凹部圖案。在一些實施例中，間隙之寬度可為約 3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm、9 nm、10 nm、12 nm、14 nm、16 nm、18 nm、20 nm、22 nm、24 nm、26 nm、28 nm、30 nm、40 nm、50 nm、60 nm、70 nm、80 nm、90 nm、100 nm、120 nm、140 nm、160 nm、180 nm、200 nm 或在其內之任何值或數值範圍，或約 20 nm 至約 100 nm，且通常約 30 nm 至約 50 nm。當溝槽之長度及寬度實質上相同時，其可被稱為孔或洞。孔或洞一般具有約 20 nm 至約 100 nm 的寬度。在一些實施例中，溝槽具有約 30 nm 至約 100 nm，且通常約 40 nm 至約 60 nm 的深度。在一些實施例中，間隙具有的深寬比為約 2 至約 10，

且通常為約 2 至約 5。間隙之尺寸可取決於製程條件、薄膜組成、意欲應用等而改變。

【0043】 如本文所使用，術語「高度」可指在垂直於包含所討論之間隙的基材表面之平面中的間隙程度。

【0044】 如本文所使用，術語「寬度」可指在平行於包含所討論之間隙的基材表面之平面中之方向上的間隙之程度。

【0045】 如本文所使用，術語「長度」可指代在平行於包含所討論之間隙的基材表面之平面中之方向上的間隙之程度。量測「寬度」及「長度」之方向為相互垂直的。應理解，可使用諸如掃描穿隧電子顯微術(STEM)之常規技術來量測結構之包括長度、寬度及高度之所有尺寸。

【0046】 在本發明中，在一些實施例中，任何已定義之意義不必然排除普通及習用意義。

【0047】 儘管主要關於填充基材上之間隙進行描述，但在一些實施例中，氧化鈮可藉由本文中在其他情形下所描述之方法來沉積。舉例而言，在一些實施例中，氧化鈮可沉積於不包含間隙之基材上。用於沉積氧化鈮之方法包含將其上需要沉積之基材引入至反應空間中。在一些實施例中，基材具有間隙。例示性間隙及開口包括凹部、接觸孔、洞、溝槽及類似者。間隙包含遠端部分及近端部分。遠端部分包含遠端表面。近端部分包含近端表面。應理解，間隙不必然需要垂直地定向，而可在水平方向上延伸。應理解，間隙之近端部分是最靠近於間隙在其中形成凹部之基材表面的間隙的部分，且間隙之遠端部分為距離表面最遠的間隙的部分。

【0048】 氧化鈮在反應空間中藉由一或多個沉積循環沉積於基材上。在一些實施例中，方法包含執行複數個沉積循環。如上文所提及，沉積循環包含鈮前驅物脈衝及氧反應物脈衝。在一些實施例中，鈮前驅物脈

衝包含例如藉由將鈇前驅物引入至反應器腔室中使基材表面與鈇前驅物接觸。在一些實施例中，氧反應物脈衝包含例如藉由將氧反應物引入至反應器腔室中使基材與氧反應物接觸。因此，含氧化鈇之材料沉積於基材上。在一些實施例中，氧化鈇較佳地沉積於間隙特徵之遠端表面上。本發明方法例如在需要用氧化鈇填充間隙或凹部時為高度有利的。此外，氧化鈇作為相變材料可為有用的。因此，其可用於例如相變記憶體裝置中。進一步言，本文所揭示方法可有利地造成含少量至無碳雜質的氧化鈇層。

【0049】 在一些實施例中，在具有大於約 2、大於約 5、大於約 10、大於約 25、大於約 50、大於約 100 或在約 10 與 100 或約 5 至約 25 之間的深寬比(高度/寬度)之結構中/上，因此形成之層具有等於或大於 50%、或大於 80%、或大於 90%、或大於 100%、或大於 110%、或大於 150%、或大於 200%之步階覆蓋率。應理解，術語「步階覆蓋率(step coverage)」係指在凹部之遠端表面上之層的生長速率除以在凹部之近端表面上之彼層的生長速率，且以百分比表達。換言之，應理解到，氧化鈇被優先地沉積在間隙特徵之遠端側部/底部處。換言之，與間隙特徵之近端/上部部份相較，在間隙特徵之遠端/下部/較深部份中沉積更多金屬氧化物。應理解，間隙特徵之遠端部份係指離基材表面相對遠離之間隙特徵的一部份，且間隙特徵之近端部份係指與間隙特徵之遠端/下部/較深部份相較更靠近基材表面的間隙特徵之部分。

【0050】 應理解，本發明所揭示之方法較佳為熱能的(thermal)。換言之，在執行本發明所揭示之方法時不產生電漿。

【0051】 作為使用案例之一實例，根據本發明之實施例形成的氧化鈇間隙填充層可用作自對準接觸點上方之介電質填充層。

【0052】 藉助於如本文所揭示之方法，可藉由重複沉積循環多次來沉

積具有所需厚度之層。舉例而言，且在一些實施例中，當前描述之方法可包含沉積厚度為約 0.1 nm 至約 1 nm、約 1 nm 至約 5 nm、約 5 nm 至約 10 nm、約 10 nm 至約 20 nm、約 20 nm 至約 50 nm 或約 50 nm 至約 100 nm 之層。因此，如本文中所描述之方法可包含執行適合數目個沉積循環。在一些實施例中，僅執行一個沉積循環。在一些實施例中，當前描述之方法包含執行約 2 個至約 5 個沉積循環、約 5 個至約 10 個沉積循環、約 10 個至約 20 個沉積循環、約 20 個至約 50 個沉積循環、約 50 個至約 100 個沉積循環、約 100 個至約 200 個沉積循環、約 200 個至約 500 個沉積循環、約 500 個至約 1000 個沉積循環、約 1000 個至約 2000 個沉積循環、約 2000 個至約 5000 個沉積循環或約 5000 個至 10000 個或更多個沉積循環。

【0053】 可在本發明方法中使用任何適合之鈇前驅物。在一些實施例中，鈇前驅物係選自鹵化鈇、氧鹵化鈇、及有機金屬鈇化合物。應理解，術語「有機金屬鈇化合物」係指包含鈇及碳之含鈇化合物。舉例而言，「有機金屬鈇化合物」可包含鈇-碳鍵。

【0054】 在一些實施例中，鈇前驅物可包含鹵化鈇。適合的鹵化鈇包括氯化鈇、氟化鈇、溴化鈇或碘化鈇。在一些實施例中，鈇前驅物包含氯化鈇，諸如氯化鈇(IV)。在一些實施例中，鹵化鈇可僅包括鈇及一或多個鹵素，例如四氯化鈇或類似者。

【0055】 氧鹵化鈇可選擇自例如以下中之一或多者：氧氟化鈇、氧氯化鈇、氧溴化鈇及氧碘化鈇。在一些實施例中，氧鹵化鈇可僅包括鈇、氧及一或多種鹵化物。藉助於實例，鹵化鈇或氧鹵化鈇可選自由以下組成之群： VCl_4 、 VBr_4 、 VI_4 、 $VOCl_4$ 、 $VOBr_3$ 、 VOI_3 (分別命名為四氯化鈇、四溴化鈇、四碘化鈇、氧三氯化鈇、氧三溴化鈇及氧三碘化鈇)。舉例而言，鈇前驅物可包含 VCl_4 。

【0056】 在一些實施例中，相對於使用其他前驅物(諸如金屬有機鈮前驅物)之方法，使用鹵化鈮前驅物可為有利的，因為鹵化鈮前驅物可相對地便宜，可產生具有較低濃度之雜質(諸如碳)的鈮層，及/或使用此類前驅物之製程可相對於使用金屬有機或其他鈮前驅物之製程更加可控。另外，相較於使用有機金屬鈮前驅物之方法，使用鹵化鈮之製程可更易於規模放大。在一些實施例中，例如，當期望最小化或避免蝕刻經暴露的介電層(例如高 k 介電層)時，使用無鹵化物前驅物可為有益的。

【0057】 在一些實施例中，鈮前驅物包含鈮 β -二酮。例示性鈮 β -二酮化合物包括 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 、 $\text{VO}(\text{thd})_2$ 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 、 $\text{V}(\text{thd})_3$ (分別命名為側氧基雙(2,4-戊二酮基)鈮(IV)、側氧基雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基)鈮(IV)、參(2,4-戊二酮基)鈮(IV)、參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮基)鈮(IV))及類似者。

【0058】 在一些實施例中，鈮前驅物包含以下中之一或多者：鹵化鈮、氧鹵化鈮及鈮有機金屬化合物。因此，在一些實施例中，鈮前驅物包含鹵化鈮。在一些實施例中，鈮前驅物包含 VCl_4 。在一些實施例中，鈮前驅物包含氧鹵化鈮。在一些實施例中，鈮前驅物包含氧氯化鈮。在一些實施例中，鈮前驅物包含烷氧化鈮。在一些實施例中，鈮前驅物包含氧化三乙氧基鈮(V)。在一些實施例中，鈮前驅物包含氧化三丙氧基鈮(V)。在一些實施例中，鈮前驅物包含 β -二酮基鈮。在一些實施例中，鈮前驅物包含乙醯基丙酮鈮(III)。

【0059】 在一些實施例中，鈮前驅物包括以下中之一或多者：環戊二烯基鈮化合物、烷氧化鈮化合物、二烷基醯胺基鈮化合物、醯胺化鈮化合物、烷基亞胺基鈮化合物或其類似者。

【0060】 例示性二烷基醯胺基鈮化合物包括 $\text{V}(\text{NMe}_2)_4$ 、 $\text{V}(\text{NEt}_2)_4$ 及 $\text{V}(\text{NEtMe})_4$ (分別命名為肆(二甲基醯胺基)鈮(IV)、肆(二乙基醯胺基)鈮(IV))

及肆(乙基甲基醯胺基)鈮(IV))。

【0061】 例示性烷氧化鈮化合物包括 $V(OMe)_4$ 、 $V(OEt)_4$ 、 $V(OiPr)_4$ 、 $V(OtBu)_4$ 、 $VO(OMe)_3$ 、 $VO(OEt)_3$ 、 $VO(OiPr)_3$ 及 $VO(OtBu)_3$ (分別命名為肆(甲氧基)鈮(IV)、肆(乙氧基)鈮(IV)、肆(異丙氧基)鈮(IV)、肆(三級丁氧基)鈮(IV)、側氧基三(甲氧基)鈮(IV)、側氧基三(乙氧基)鈮(IV)、側氧基三(異丙氧基)鈮(IV)及側氧基三(三級丁氧基)鈮(IV))。額外的烷氧化鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他烷氧基配體。

【0062】 例示性環戊二烯基鈮化合物包括 VCp_2Cl_2 、 VCp_2 、 $VCp_2(CO)_4$ (分別命名為雙氯雙(環戊二烯基)鈮(IV)、雙(環戊二烯基)鈮(II)及環戊二烯基鈮四羰基))。額外的例示性環戊二烯基鈮化合物包括此等化合物之變體，其中 Cp 為未經取代或攜帶一或多個烷基(例如，MeCp、EtCp、iPrCp 及類似者)。

【0063】 例示性醯胺化鈮化合物包括：(N-(三級丁基)(三級丁基)醯胺化物)參(乙基甲基醯胺基)鈮、雙(N-(三級丁基)異丙基醯胺化物)雙(二乙醯胺基)鈮、(N-(三級丁基)(三級丁基)醯胺化物)參(乙基甲基醯胺基)鈮；參(N-三級丁基乙醯胺化物)(乙基環戊二烯基)鈮。額外醯胺化鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他醯胺化物配體。

【0064】 例示性烷基亞胺基鈮化合物包括：肆[乙基甲胺基]鈮(TEMAV)、 $V(Et-C=C-Et)(NMe_2)(=NtBu)$ 、 $V(Me-C=C-Me)(NMe_2)(=NtBu)$ 、 $V(MeCp)(NEtMe)_4$ 、 $V(EtCp)(NEtMe)_4$ 、 $V(iPrCp)(NEtMe)_4$ 、 $V(tBuCp)(NEtMe)_4$ 、 $V(Me_2Cp)(NEtMe)_4$ 。額外烷基亞胺基鈮化合物包括此等化合物之變體，其中使用其他醯胺化物配體。

【0065】 鈮前驅物中之鈮可具有任何適合之氧化態。舉例而言，且在一些實施例中，包含在鈮前驅物中的鈮可具有 II、III、IV 的氧化態，或其

混合物。在一些實施例中，鈇前驅物包含一或多種選自以下之化合物：氯化鈇(II)、氯化鈇(III)、氯化鈇(IV)；及其混合物。

【0066】 適合氧反應物包括含氧化合物或氣體混合物。舉例而言，在一些實施例中，氧反應物可包含選自 O_2 、 H_2O 、及 H_2O_2 的氣體或蒸氣。在一些實施例中，氧反應物包含氧及含氫化合物。在一些實施例中，氧反應物包含 H_2O 。

【0067】 在一些實施例中，鈇前驅物以持續時間為約 0.01 s 至約 10.0 s 之脈衝提供至反應腔室。在一些實施例中，前驅物脈衝持續約 0.25 s 至約 5.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，鈇前驅物脈衝持續約 0.05 秒至約 0.2 秒或約 0.1 秒。

【0068】 在一些實施例中，鈇前驅物由載體氣體夾帶。在一些實施例中，載體氣體以約 0.2 slpm 至約 2.0 slpm、或約 0.3 slpm 至約 1.5 slpm、或約 0.4 slpm 至約 1.0 slpm、或約 0.5 slpm 至約 0.7 slpm 之流動速率提供。在一些實施例中， N_2 用作載體氣體。在一些實施例中，稀有氣體用作載體氣體。適合的稀有氣體包括 He、Ne、Ar 及 Xe。

【0069】 在一些實施例中，鈇前驅物接觸基材持續約 0.01 s 至約 10.0 s 之持續時間。在一些實施例中，鈇前驅物接觸基材持續約 0.25 s 至約 5.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s 或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，鈇前驅物接觸基材持續約 0.05 秒至約 0.2 秒或約 0.1 秒。

【0070】 在一些實施例中，在使基材與鈇前驅物接觸之後且在使基材與氧反應物接觸之前，可自腔室移除過量鈇前驅物及/或反應副產物(若存在)。在一些實施例中，藉由沖洗，例如藉由使惰性沖洗氣體流動至反應腔室來移除過量鈇前驅物。可藉由使用真空泵抽空反應腔室來輔助沖洗。在一些實施例中，鈇前驅物沖洗之時間之持續時間為約 0.025 s 至約 2.0 s、或

約 0.05 s 至約 0.8 s、或約 0.1 s 至約 0.4 s、或約 0.2 s 至約 0.3 s。在一些實施例中，鈇前驅物沖洗之持續時間為約 1 s 至約 30 s、約 1 s 至約 20 s、約 1 s 至約 10 s、約 0.1 s 至約 0.2 s、約 0.2 s 至約 0.5 s、約 0.5 s 至約 1 s、約 1 s 至約 2 s、約 2 s 至約 5 s 或約 5 s 至約 10 s。在一些實施例中，鈇前驅物沖洗持續約 5 s。

【0071】 在一些實施例中，氣相氧反應物以持續約 0.25 s 至約 4.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s 之脈衝提供至反應腔室。在一些實施例中，氧反應物脈衝之持續時間為約 0.1 s 至約 1.0 s、或約 0.1 s 至約 0.2 s、或約 0.2 s 至約 0.5 s、或約 0.5 s 至約 1 s、或約 1 s 至約 2 s、或約 2 s 至約 5 s、或約 5 s 至約 10 s、或約 10 s 至約 20 s 或約 20 s 至約 50 s。在一些實施例中，氧反應物脈衝為約 0.1 秒至約 1 秒、約 0.1 秒至約 0.5 秒或約 0.3 秒。

【0072】 在一些實施例中，氣相氧反應物接觸基材持續約 0.25 s 至約 4.0 s、或約 0.5 s 至約 2.0 s、或約 1.0 s 至約 1.5 s。在一些實施例中，氧反應物接觸基材持續約 0.1 s 至約 1.0 s、或約 0.1 s 至約 0.2 s、或約 0.2 s 至約 0.5 s、或約 0.5 s 至約 1 s、或約 1 s 至約 2 s、或約 2 s 至約 5 s、或約 5 s 至約 10 s、或約 10 s 至約 20 s、或約 20 s 至約 50 s。在一些實施例中，使基材與氧反應物接觸約 0.1 秒至約 1 秒、約 0.1 秒至約 0.5 秒或約 0.3 秒。

【0073】 在一些實施例中，在使基材與氧反應物接觸之後，可自腔室移除過量氧反應物及/或反應副產物(若存在)。在一些實施例中，藉由例如用惰性沖洗氣體沖洗來移除過量氧反應物。可藉由使用真空泵抽空反應腔室來輔助沖洗。

【0074】 在一些實施例中，氧反應物沖洗之持續時間可為約 1 s 至約 50 s、約 2 s 至約 40 s、約 3 s 至約 30 s、約 1 s 至約 30 s、約 1 s 至約 20 s、

約 1 s 至約 10 s 或約 1 s 至約 5 s。

【0075】 在一些實施例中，氧反應物沖洗之時間之持續時間經選擇相對較短。如上文所提及，較短氧反應物沖洗時間可藉由減少總製程時間經由減少循環時間來提供經改善的通量。在一些實施例中，相對較短氧沖洗時間可提供經改善的薄膜品質。在一些實施例中，選擇氧反應物沖洗時間以減少沉積材料之熱負載，其可以其他方式導致材料內之密度梯度且導致非保形生長。在一些實施例中，氧沖洗時間為約 0.025 s 至約 30 s、或約 20 s 至約 30 s、約 10 s 至約 30 s、約 10 s 至約 20 s、或約 0.05 s 至約 8 s、或約 0.1 s 至約 5 s、或約 0.05 s 至約 0.8 s、或約 0.1 s 至約 0.4 s、或約 0.2 s 至約 0.3 s。在一些實施例中，氧反應物沖洗之持續時間為約 5 s。

【0076】 例示性脈衝/沖洗方案示於圖 1 中，其中使反應空間中之基材與鈇前驅物及氧反應物交替且依序地接觸。藉由沖洗步驟分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝，其中例如藉助於惰性沖洗氣體自反應空間及/或基材附近移除過量反應物及反應物副產物。在一些實施例中，沖洗氣體 425 可連續地流動，如所示，而在其他實施例中，沖洗氣體 425 可僅在沖洗步驟(未展示)期間提供。在一些實施例中，沖洗氣體 425 可充當鈇前驅物及氧反應物中之一者或兩者的載體氣體。

【0077】 如圖 1 中所示，首先在步驟 430 處將氣相鈇前驅物 410 之脈衝提供至反應腔室中且使基材接觸，使得鈇物種吸附在基材表面上。在允許鈇前驅物與基材表面上之可用結合位點反應的充足時間之後，可在步驟 431 處藉由使沖洗氣體 425 流動而自反應腔室沖洗過量鈇前驅物及反應副產物(若存在)。在步驟 432 處，將氣相氧反應物 420 之脈衝提供至腔室，其中其接觸基材表面且與基材表面上之所吸附鈇物種反應以形成氧化鈇。在使氧反應物與基材表面上之可用鈇物種反應的充足時間之後，可在步驟 433

處藉由用惰性沖洗氣體 425 沖洗自基材附近移除過量氧反應物及反應物副產物(若存在)。

【0078】 第一沉積循環 440 可包含首先在步驟 430 處使基材與鈇前驅物 410 接觸且隨後在步驟 432 處使基材與氧反應物 420 接觸。可在步驟 431 及 433 處藉由使沖洗氣體流動來分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝。可在第一沉積循環 440 之後進行第二沉積循環 442。第二沉積循環 442 可包含使基材與鈇前驅物 410 之第二脈衝 434 及氧反應物 420 之第二脈衝 436 接觸。同樣，可在此在步驟 435 及 437 處藉由使沖洗氣體流動來分離鈇前驅物及氧反應物之脈衝。因此，循環 440 及 442 可各自包含使基材與氣相鈇前驅物 410 及氧反應物 420 交替且依序地接觸。儘管僅展示兩個沉積循環 440 及 442，應理解沉積循環之數目可大於二且可例如在 1 與 10,000 之間或經選擇以達成所需量之氧化鈇沉積的任何適合數目個循環。

【0079】 在一些實施例中且在執行如本文所描述之方法時，反應腔室維持處於約 0.1 托至約 10 托之壓力下。在一些實施例中，在小於 760 托、或約 0.2 托至約 760 托、約 1 托至約 100 托、或約 1 托至約 10 托之壓力下進行當前描述之方法。在一些實施例中，在約 10.0 托之壓力下、或在約 5.0 托之壓力下、或在約 3.0 托之壓力下、或在約 2.0 托之壓力下、或在約 1.0 托之壓力下、或在約 0.1 托之壓力下、或在約 0.01 托之壓力下、或在約 0.001 托之壓力下、或在約 10^{-4} 托之壓力下、或在約 10^{-5} 托之壓力下、或在約 0.1 托至約 10 托之壓力下、或在約 0.2 托至約 5 托之壓力下或在約 0.5 托至約 2.0 托之壓力沉積含氧化鈇之層。

【0080】 在一些實施例中，在小於約 800°C、或約 400°C至約 500°C、或約 300°C至約 400°C、或約 200°C至約 300°C、或約 200°C至約 400°C、或約 250°C至約 350°C之基材溫度下進行本發明方法。

【0081】 在一些實施例中，使用較低基材溫度，且可有利地提供經改善之間隙填充特徵，諸如良好流動性，同時實現高步階覆蓋率及減少的空腔中之結晶/硬化作用，從而使得相對於較高溫度製程改善填充能力且減少空隙及/或縫隙之形成。在一些實施例中，較低基材溫度亦可有利地提供增加的流動性，使得相較於習知 ALD 製程，可以自下而上方式填充溝槽及其他半導體特徵。在一些實施例中，自下而上填充可產生具有拋物線形表面之形成層。舉例而言，在一些實施例中，基材溫度為約 50 至約 185°C 或約 100°C 至約 150°C。在一些實施例中，基材溫度為約 75°C、約 95°C、約 115°C 或約 130°C。

【0082】 在一些實施例中，基材位於基材支撐系統或裝置上或以其他方式由基材支撐系統或裝置支撐。在一些實施例中，支撐系統為基座。在一些實施例中，可控制基材支撐件(諸如基座)之溫度。在一些實施例中，可將基材支撐件加熱至所需溫度。在一些實施例中，將基材支撐件加熱至小於約 800°C、或約 400°C 至約 500°C、或約 300°C 至約 400°C、或約 200°C 至約 300°C、或約 200°C 至約 400°C、或約 250°C 至約 350°C 之溫度。

【0083】 在一些實施例中，如同基材溫度，將基材支撐件加熱至較低溫度且此可有利地提供具有經改善間隙填充特徵的氧化釩之沉積。在一些實施例中，將基材支撐件設定為約 50 至約 185°C，例如約 115°C 之溫度。在一些實施例中，基材支撐於基座上且基座溫度可為約 50 至約 185°C。在一些實施例中，基座溫度可為約 115°C。在一些實施例中，基座溫度可低於 115°C 且高於約 50°C。在一些實施例中，使用此等較低基材支撐件溫度可提供氧化釩之沉積，其具有經改善之間隙填充特徵，諸如良好流動性，同時實現高步階覆蓋率，及降低的空腔中之結晶/硬化作用。使用較低溫度基材支撐件可提供相對於較高溫度製程改善填充能力且減少間隙結構中空

隙及/或縫隙之形成。

【0084】 在一些實施例中，藉助於如本文所描述之方法形成的層之鈮含量為約 1.0 原子百分比至約 99.0 原子百分比、或約 3.0 原子百分比至約 97.0 原子百分比、或約 5.0 原子百分比至約 95.0 原子百分比、或約 10.0 原子百分比至約 90.0 原子百分比、或約 20.0 原子百分比至約 80.0 原子百分比、或約 30.0 原子百分比至約 70.0 原子百分比、或約 40.0 原子百分比至約 60.0 原子百分比。

【0085】 在一些實施例中，藉助於如本文所描述之方法形成的層之氧含量為約 1.0 原子百分比至約 70.0 原子百分比、或約 3.0 原子百分比至約 65.0 原子百分比、或約 5.0 原子百分比至約 60.0 原子百分比、或約 10.0 原子百分比至約 50.0 原子百分比、或約 15.0 原子百分比至約 50.0 原子百分比、或約 20.0 原子百分比至約 40.0 原子百分比、或約 25.0 原子百分比至約 35.0 原子百分比。

【0086】 在沉積實施例中之一些之材料之後，氧化鈮可轉化為另一種材料。舉例而言，氧化鈮可轉化為氮化物、金屬及其他材料。在一些實施例中，可例如藉由用氧化鈮填充間隙且接著將所沉積之氧化材料轉化為所需材料來進行轉化。在一些實施例中，可在完成氮化鈮沉積之後進行轉化。在一些實施例中，可藉由在其沉積時間歇地處理氧化鈮來進行轉化。舉例而言，可在一或多個沉積循環中處理氧化鈮以將其轉化為所需材料，或在整個沉積製程中在某一數目個沉積循環之後的時間間隔下處理氧化鈮。

【0087】 單晶矽晶圓可為適合基材。其他基材亦可為合適的，例如單晶鍺晶圓、砷化鎵晶圓、石英、藍寶石、玻璃、鋼、鋁、絕緣體上矽基材、塑膠等。

【0088】 進一步提供一種半導體裝置，其包含藉助於如本文所描述之

方法形成的層。在一些實施例中，半導體裝置可為例如 MOSFET(例如 pMOSFET 或 nMOSFET)，或形成其之部分。

【0089】 本文中進一步描述一種部分或全部襯有包含鈇及氧之層的金屬線。有利地，包含鈇及氧的層係藉由如本文中所描述之方法形成。在一些實施例中，金屬線包含銅。在一些實施例中，金屬線包含鎢。在一些實施例中，金屬線包含由銅及/或鎢所組成或實質上由銅及/或鎢所組成的芯部。在一些實施例中，金屬線包含鉬。在一些實施例中，金屬線包含鈦。在一些實施例中，金屬線包含銀。在一些實施例中，金屬線包含金。在一些實施例中，金屬線包含鉑。在一些實施例中，金屬線包含鈮。有利地，層係根據如本文中所描述之用於在反應腔室中於基材上形成層之方法所形成。應理解的是，術語「導線」可指互連件或指複數個互連件，其通常會在積體電路中遇到。

【0090】 在一些實施例中，提供一種用於進行氧化鈇沉積之系統。在一些實施例中，系統包含反應腔室、鈇前驅物氣體源、氧反應物氣體源及控制器。前驅物氣體源包含鈇前驅物。氧反應物氣體源包含氧反應物。氧反應物包含氧。控制器經組態以控制至反應腔室中的氣體流動，以形成上覆於基材表面之層。層包含鈇及氧。應理解，層係藉由如本文中所描述之方法沉積。在一些實施例中，控制器經組態以將基材支撐件(諸如基座)之溫度控制在約 50°C 至約 185°C 之範圍(例如約 115°C)內。

【0091】 在一些實施例中，系統進一步包含噴淋頭注入器。噴淋頭注入器經配置用於將鈇前驅物及氧反應物依序地提供至反應腔室。在一些實施例中，噴淋頭注入器之溫度低於基材支撐件之溫度。在一些實施例中，噴淋頭注入器之溫度比基材支撐件之溫度低不超過 20°C。

【0092】 圖 2 展示包含間隙特徵(110)之基材(100)之示意性圖示。間

隙特徵(110)包含近端部分(111)及遠端部分(112)。近端部分(111)包含近端表面(113)，且遠端部分(112)包含遠端表面(114)。相較於近端表面，本文方法造成遠端表面上的氧化釩優先生長，藉此造成間隙之由下而上填充。

【0093】 圖 3 展示如本文所描述之方法之實施例之示意性圖示。方法可用於填充積體電路中所包含的間隙。方法包含將基材定位於基材支撐件(其可為基座)上之步驟(211)。然後，方法包含執行前驅物脈衝(212)，其中提供釩前驅物至反應腔室。可選地，在前驅物脈衝(212)之後藉由前驅物後沖洗(213)來沖洗反應腔室。替代地，前驅物後沖洗(213)可包含將基材傳送通過沖洗氣體幕。然後，方法包含執行氧反應物脈衝(214)，其中使基材暴露至氧反應物。可選地，氧反應物後沖洗(215)可跟隨氧反應物脈衝(214)，氧反應物沖洗中可藉由沖洗氣體來沖洗反應腔室。替代地，氧反應物後沖洗(215)可包含將基材傳送通過沖洗氣體幕。前驅物脈衝(212)及氧反應物脈衝(214)一起形成沉積循環。可選地，方法包含後續執行複數個沉積循環，亦即，方法可選地包含重複(220)前驅物脈衝(212)及氧反應物脈衝(214)一或多次。因此，沉積具有預定厚度之氧化釩層。在氧化釩層已達成所欲厚度之後，方法結束(218)。

【0094】 根據圖 3 之方法可包括在反應腔室內將基材加熱或冷卻至所需沉積溫度。在一些實施例中，根據圖 3 之方法包括將基材加熱至所需溫度。在一些實施例中，此藉由將基座或其他基材支撐件加熱至所需溫度來達成。

【0095】 在一些實施例中，填充間隙，同時避免形成縫隙及空隙。在一例示性實施例中，釩前驅物(諸如 VCl_4)在反應腔室中藉由脈衝時間為 0.1 s 之前驅物脈衝與基材接觸。藉由前驅物沖洗 213 以 5 s 之沖洗時間自反應腔室移除過量釩前驅物及反應副產物(若存在)。氧反應物(諸如 H_2O)在脈

衝時間為 0.3 s 之氧反應物脈衝 215 中與基材接觸。在與基材表面上之鈮物種反應以形成氧化鈮之後，藉由沖洗時間為 5 s 之氧反應物沖洗 215 自反應腔室移除過量氧反應物及反應副產物(若存在)。重複沉積循環 220，直至形成具有所需厚度之氧化鈮薄膜。在一些實施例中，反應空間中之基材支撐於基座上，基座在沉積製程期間維持處於約 115°C 之溫度下。在一些實施例中，基材包含間隙且重複沉積循環直至填充間隙。在一些實施例中，在不留下縫隙之情況下填充間隙。在一些實施例中，基材包含凹入結構。

【0096】 圖 4 示出根據本發明之例示性實施例的系統(300)。系統(300)可經組態以進行如本文中所描述之方法及/或形成如本文中所描述之結構或裝置部份。

【0097】 在所說明實例中，系統(300)包括一或多個反應腔室(302)、第一前驅物氣體源(304)、第二前驅物氣體源(305)、反應物氣體源(306)、沖洗氣體源(308)、排氣件(310)及控制器(312)。

【0098】 反應腔室(302)可包括任何適合之反應腔室，諸如 ALD 或 CVD 反應腔室。

【0099】 前驅物氣體源(304 及 305)可包括一容器及如本文所描述之一或多種前驅物(單獨或與一或多種載體(例如，稀有)氣體混合)。反應物氣體源(306)可包括容器及如本文中所描述之一或多種反應物(單獨或與一或多種載體氣體混合)。沖洗氣體源(308)可包括如本文中所描述之一或多種惰性氣體。在一些實施例中，一或多種惰性氣體係選自氮及稀有氣體。雖然繪示有四個氣體源(304)至(308)，系統(300)可包括任何適合數目之氣體源。氣體源(304)至(308)可經由管線(314)至(318)耦接至反應腔室(302)，管線可各自包括流動控制器、閥、加熱器及類似者。排氣件(310)可包括一或多個真空泵。

【0100】 控制器(312)可包括電子電路及軟體，以選擇性操作閥、歧管、加熱器、泵及包括於反應器系統(300)中之其他組件。此類電路系統及組件操作以從各別源(304)至(308)引入前驅物、反應物及沖洗氣體。控制器(312)可控制氣體脈衝序列的時序、基材及/或反應腔室之溫度、反應腔室內之壓力及各種其他操作，以提供系統(300)的合宜操作。控制器(312)可包括控制軟體，以電氣控制或氣動控制閥，而控制前驅物、反應物及沖洗氣體進出反應腔室(302)的流動。控制器(312)可包括進行某些任務之模組，諸如軟體或硬體組件，例如 FPGA 或 ASIC。模組可有利地經組態以駐存在控制系統的可定址儲存媒體上，且可經組態以執行如本文中所描述的一或多個製程。

【0101】 包括不同數目及種類之前驅物及反應物源及沖洗氣體源的系統(300)之其他組態為可能的。進一步地，將可瞭解，有許多可用以實現將氣體選擇性饋送至反應腔室(302)中之閥、導管、前驅物源及沖洗氣體源的配置。此外，作為系統的示意圖，許多組件為了簡化說明而被省略，且這類的組件可包括例如各種閥、歧管、純化器、加熱器、容器、通風孔及/或旁通道。

【0102】 在系統(300)之操作期間，諸如半導體晶圓(未示出)之基材自例如基材處置系統轉移至反應腔室(302)。一旦基材轉移至反應腔室(302)，將來自氣體源(304)至(308)的一或多種氣體(諸如前驅物、反應物、載體氣體及/或沖洗氣體)引入至反應腔室(302)中。

【0103】 圖 5 展示使用包含由沖洗分離的交替的鈮前驅物脈衝及氧反應物脈衝之循環沉積製程沉積的毯覆式氧化鈮薄膜之實驗薄片電阻資料。用來沉積氧化鈮薄膜之循環沉積製程採用氯化鈮(亦即 VCl_4)作為鈮前驅物，及 H_2O 作為氧反應物。將氧化鈮薄膜沉積於介電堆疊上，介電堆疊

包含以氧化鈣層覆蓋之熱氧化矽層，藉此允許容易地量測氧化鈎薄膜之薄片電阻。獲得優良的薄片電阻率一致性。此層之沉積係使用持續 0.1 秒的鈎前驅物脈衝、持續 5 秒之前驅物後沖洗、持續 0.3 秒之氧反應物脈衝及持續 20 秒之循環間沖洗。將反應腔室維持在 1 托之壓力下，且將基材維持在 300°C 之溫度下。將氧化鈎薄膜沉積於包含熱氧化矽及氧化鈣之介電堆疊上，以便改善薄片電阻量測。總共執行 350 個循環，產出具有約 10 nm 之厚度的氧化鈎薄膜。藉助於 x 射線光電子光譜法(xray photoelectron spectroscopy; XPS)來研究薄膜之元素組成，且產出 32.49 原子%的 V、64.42 原子%的 O、0.13 原子%的 Cl、0.28 原子%的 C 及 2.68 原子%的 Si。因此，薄膜有利地含有極低量的碳及氯雜質。藉由原子力顯微術(AFM)測得的方均根(RMS)粗糙度為 0.43 nm。

【0104】 圖 6 展示使用如本文所描述之方法之實施例進行的氧化鈎沉積循環之實驗結果。用於所示出實驗中之鈎前驅物為 VCl_4 ，且氧反應物為 H_2O 。區塊 a)顯示於 300°C 進行氧化鈎沉積的飽和實驗，其顯示不論鈎前驅物脈衝時間，每循環生長跨一寬廣範圍為恆定的。區塊 b)顯示在 300°C 進行的飽和實驗，其顯示不論氧反應物脈衝時間，每循環生長跨一寬廣範圍為恆定的。區塊 c)顯示生長速率從約 0 至約 350 個循環為線性的。上述飽和及線性度實驗係使用 0.1 秒的 VCl_4 脈衝時間、5 秒之沉積循環內沖洗時間、0.3 秒之氧反應物脈衝時間及 20 秒之沉積循環間沖洗時間來進行。製程係在 1 托之壓力下進行。使用此類條件，可獲得具有 ALD 特性的氧化鈎沉積製程，亦即，以自限式表面反應為特徵的沉積。

【0105】 圖 7 展示包含交替的氧化矽層(610)及氮化矽層(620)之測試結構。特定言之，區塊 a)顯示測試結構之穿透式電子顯微照片，且區塊 b)顯示藉由電子能量損失光譜獲得之元素組成圖。氮化矽層(620)經凹入以形

成水平間隙，亦即空腔。將氧化鈹層(630)保形地沉積於測試結構上。因此，形成以氧化鈹加襯的空腔。依據如本文中所揭示之方法之實施例，以類似 CVD 的方案用所沉積之氧化鈹層(640)填充此等空腔。特定言之，氧化鈹具有約 9 nm 之厚度，且氧化鈹以數個循環沉積，循環之數目經選擇以在未圖案化基材上獲得 3 nm 厚之氧化鈹層。在此實驗中，在以氧化鈹加襯的空腔中觀察到氧化鈹之增強生長。在本發明不受限於任何特定理論或操作模式的情況下，當在前驅物脈衝期間在以氧化鈹加襯之空腔中的殘餘氫造成在以氧化鈹加襯之空腔內有增強的每循環生長之 CVD 型生長，而在以鈹加襯之空腔外，氫維持度較差，發生具較低的每循環生長之 ALD 型生長。因此，可用氧化鈹無縫地由下而上填充間隙。在晶圓頂部(位置 i)處，僅沉積 3.6 nm 的氧化鈹。在橫向以鈹加襯的空腔起始的凹部底部(位置 iii)，沉積 11 nm 的氧化鈹。用氧化鈹完全且無縫地填充以鈹加襯的空腔(位置 ii)。因此，顯而易見地氧化鈹被選擇性地沉積在間隙(此類凹部、溝槽、空腔及類似者)中。

【0106】 圖 8 展示在氧化鈹沉積期間隨基材溫度而變的每循環生長(GPC)量測。使用 VCl_4 作為鈹前驅物，且使用 H_2O 作為氧反應物。 VCl_4 脈衝時間為 0.1 s，鈹前驅物沖洗時間為 5 s；氧反應物脈衝時間為 0.3 s，且氧反應物沖洗時間為 20 s。總共進行 100 個沉積循環。反應器壓力為 1 托。除了在較高溫度處 GPC 稍微增加以外，未觀察到顯著的每循環生長速率(GPC)對溫度的依賴性。在條件之任何者下未觀察到粒子形成。

【0107】 圖 9A 及圖 9B 展示使用如本文所揭示之方法之實施例在其上沉積氧化鈹層的高深寬比測試結構之掃描電子顯微照片。對於使用 15 nm 之目標厚度，除了進行總共 440 個循環以外，所使用之反應條件與用於圖 7 之層之彼等條件相同。

【0108】 圖 10 展示使用如圖 7 中之方法在其上沉積氧化釩的高深寬比測試結構之掃描電子顯微照片。

【0109】 圖 11A 及圖 11B 為使用較低基材溫度及減少之氧反應物沖洗時間的高深寬比結構中經改善氧化釩層生長之電子顯微照片。將氧化釩間隙填充層沉積於具有高保形性及低空隙/縫隙產生之矽基材上。使用 115°C 之基座溫度及 1 托之反應器腔室壓力來沉積薄膜。氧反應物為 H_2O ，所使用之釩前驅物為 VCl_4 。 VCl_4 前驅物之分壓為 0.3 托，且 H_2O 反應物之分壓為 0.1 托。ALD 型沉積之循環時間為 10.4 s。在沉積期間，釩前驅物沖洗時間為 5 s，且所使用之氧反應物沖洗時間為 5 s。觀測到 0.95 Å/週期之生長速率，且在 100 個循環之後，具有約 9.7% 之晶圓內不均勻性。圖 11A 及圖 11B 示出用於頂部入口空腔 < 100 nm 寬之高深寬比特徵的無縫間隙填充結構。此等結構亦展示有利的自下而上填充。

【0110】 上文所描述之本發明之實施例並不意欲限制本發明之範疇，本發明之範疇由所附申請專利範圍及其法定等效物定義。任何等同實施例皆意欲在本發明之範疇內。事實上，除本文中所示及所描述者以外，所屬技術領域中具有通常知識者可由實施方式輕易明白本發明之各種修改，諸如所描述元件之替代有用組合。這類修改及實施例亦意欲落在所附申請專利範圍內。

【符號說明】

【0111】

100: 基材

110: 間隙特徵

111: 近端部分

112:遠端部分
113:近端表面
114:遠端表面
211:步驟
212:前驅物脈衝
213:前驅物後沖洗
214:氧反應物脈衝
215:氧反應物後沖洗
218:結束
220:重複沉積循環
300:系統
302:反應腔室
304:氣體源/源
305:氣體源/源
306:氣體源/源
308:氣體源/源
310:排氣件
312:控制器
314:管線
315:管線
316:管線
318:管線
410:釩前驅物
420:氧反應物

425:沖洗氣體

430:步驟

431:步驟

432:步驟

433:步驟

434:第二脈衝

435:步驟

436:第二脈衝

437:步驟

440:循環

442:循環

610:氧化矽層

620:氮化矽層

630:氧化鉛層

640:氧化釩層