



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104425313 B

(45)授权公告日 2017. 12. 05

(21)申请号 201410139097.4

(22)申请日 2014.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104425313 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据

2013-186482 2013.09.09 JP

(73)专利权人 株式会社日立国际电气

地址 日本东京都

(72)发明人 野田孝晓 岛本聪 野原慎吾

广濑义朗 前田喜世彦

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 徐志明

(51)Int.Cl.

H01L 21/67(2006.01)

H01L 21/00(2006.01)

(56)对比文件

TW 201137951 A1, 2011.11.01,

WO 2013/027549 A1, 2013.02.28,

CN 103168344 A, 2013.06.19,

审查员 田丽娟

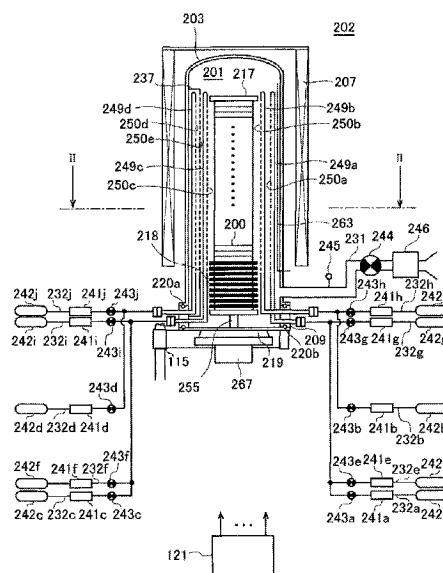
权利要求书2页 说明书37页 附图21页

(54)发明名称

制造半导体设备的方法和基材处理装置

(57)摘要

制造半导体设备的方法,包括:通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体和第一催化气体供应给所述基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。



1. 制造半导体设备的方法,包括:

通过执行两次或更多次的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:

通过执行预定次数的系列,形成含有硅、氧和碳的第一膜或含有硅和氧的第一膜,所述系列包括:

将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体、和第一催化气体供应给所述基材;

将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及

通过将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材,将所述第一膜改性为进一步含有碳的第二膜、进一步含有氮的第二膜或进一步含有碳和氮的第二膜。

2. 权利要求1的方法,其中供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作在非等离子体气氛下执行。

3. 权利要求1的方法,其中在供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作中,将所述基材的温度设定为室温至150℃。

4. 权利要求1的方法,其中形成所述第一膜的操作和改性所述第一膜的操作在所述基材被容纳于相同处理室的情形下执行。

5. 权利要求1的方法,其中形成所述第一膜的操作和改性所述第一膜的操作在所述基材被容纳于不同处理室的情形下执行。

6. 权利要求1的方法,其中供应所述前体气体和所述第一催化气体在供应所述氧化气体和所述第二催化气体之前执行,并且供应所述改性气体在供应所述氧化气体和所述第二催化气体之后执行。

7. 权利要求1的方法,其中在供应所述改性气体的操作中所述基材的温度被设定为等于在供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作中所述基材的温度。

8. 权利要求1的方法,其中在供应所述改性气体的操作中,所述基材的温度被设定为室温至500℃。

9. 权利要求1的方法,其中在供应所述改性气体的操作中,所述基材的温度被设定为200至900℃。

10. 权利要求1的方法,其中供应所述改性气体的操作在非等离子体气氛下执行。

11. 权利要求1的方法,其中在供应所述改性气体的操作中,将所述改性气体在等离子体激发状态下供应给所述基材。

12. 权利要求1的方法,其中所述前体气体含有硅、碳和卤族元素并且具有Si-C键。

13. 权利要求12的方法,其中所述前体气体含有选自烷基和亚烷基中的至少一种。

14. 权利要求12的方法,其中所述前体气体具有选自Si-C-Si键和Si-C-C-Si键中的至少一种。

15. 权利要求1的方法,其中所述改性气体包括选自含碳气体、含氮气体和在同一个分子中含有碳和氮的气体中的至少一种。

16. 权利要求1的方法,其中所述改性气体包括选自基于烃的气体、基于胺的气体和非基于胺的气体中的至少一种。

17. 权利要求1的方法,其中所述第一和第二催化气体包括基于胺的催化气体。

18. 基材处理装置,包含:

处理室,在其中容纳基材;

前体气体供应系统,其被构造为将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体供应到所述处理室中;

氧化气体供应系统,其被构造为将氧化气体供应到所述处理室中;

催化气体供应系统,其被构造为将第一和第二催化气体供应到所述处理室中;

改性气体供应系统,其被构造为将含有选自碳和氮中的至少一种的改性气体供应到所述处理室中;以及

控制单元,其被构造为控制所述前体气体供应系统、所述氧化气体供应系统、所述催化气体供应系统和所述改性气体供应系统,使得通过执行两次或更多次的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:

通过执行预定次数的系列,形成含有硅、氧和碳的第一膜或含有硅和氧的第一膜,所述系列包括:

将所述前体气体和所述第一催化气体供应给所述处理室内的所述基材;

将所述氧化气体和所述第二催化气体供应给所述处理室内的所述基材;以及

通过将所述改性气体供应给所述处理室内的所述基材,将所述第一膜改性为进一步含有碳的第二膜、进一步含有氮的第二膜或进一步含有碳和氮的第二膜。

制造半导体设备的方法和基材处理装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于并要求2013年9月9日提交的日本专利申请号2013-186482的优先权，所述申请在此通过引用全文并入。

技术领域

[0003] 本公开涉及制造半导体设备的方法和基材处理装置。

[0004] 发明背景

[0005] 在半导体设备的制造期间，可以通过将含有硅或其他元素的前体气体、氧化气体等供应给基材，执行在所述基材上形成薄膜如氧化硅膜等的工艺。在这种情况下，例如通过使用催化气体，可以在较低的温度下形成膜，以便改善所述半导体设备的热历史。

[0006] 当在基材上形成上述膜时，可以通过将例如碳等元素添加到所述膜来改善抗氢氟酸(HF水溶液)的湿刻蚀性等。

[0007] 然而，在相对低的温度条件下，可能无法将足量的碳引入到膜中，其导致难以获得具有高抗刻蚀性的膜。此外，加入碳的膜可能具有低的抗灰化性。

[0008] 发明概述

[0009] 本公开提供了半导体设备的制造方法的一些实施方式，所述设备能够形成具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的膜。

[0010] 根据一些实施方式，提供了制造半导体设备的方法，包括：通过执行预定次数的循环，在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜，所述循环包括：将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体、和第一催化气体供应给所述基材；将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材；以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。

[0011] 根据一些实施方式，提供了基材处理装置，包含：处理室，在其中容纳基材；前体气体供应系统，其被构造为将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体供应到所述处理室中；氧化气体供应系统，其被构造为将氧化气体供应到所述处理室中；催化气体供应系统，其被构造为将第一和第二催化气体供应到所述处理室中；改性气体供应系统，其被构造为将含有选自碳和氮中的至少一种的改性气体供应到所述处理室中；以及控制单元，其被构造为控制所述前体气体供应系统、所述氧化气体供应系统、所述催化气体供应系统和所述改性气体供应系统，使得通过执行预定次数的循环，在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜，所述循环包括：将所述前体气体和所述第一催化气体供应给所述处理室内的所述基材；将所述氧化气体和所述第二催化气体供应给所述处理室内的所述基材；以及将所述改性气体供应给所述处理室内的所述基材。

[0012] 附图简要说明

[0013] 图1是说明根据第一实施方式的基材处理装置的垂直处理炉构造的示意图，其中所述处理炉的一部分显示为纵剖视图。

[0014] 图2是说明根据第一实施方式的基材处理装置的垂直处理炉构造的示意图，其中

所述处理炉的一部分显示为沿图1中线II-II剖取的剖视图。

[0015] 图3是说明根据第一实施方式的基材处理装置的控制装置构造的示意图,其中所述控制器的控制系统显示为框图。

[0016] 图4是说明根据第一实施方式的成膜顺序中的成膜流程的视图。

[0017] 图5A和5B是分别说明根据第一实施方式的成膜顺序中的气体供应时机和所述成膜顺序的变型中的气体供应时机的视图。

[0018] 图6A和6B是说明在根据第一实施方式的成膜顺序的另一个变型中的成膜流程的视图,图6A显示了形成SiOC膜的工艺,而图6B显示了改性SiOC膜的工艺。

[0019] 图7是说明根据第二个实施方式的成膜顺序中的成膜流程的视图。

[0020] 图8A和8B是分别说明根据第二个实施方式的成膜顺序中的气体供应和射频功率供应时机和所述成膜顺序的变型中的气体供应和射频功率供应时机的视图。

[0021] 图9是说明根据第三个实施方式的成膜顺序中的成膜流程的视图。

[0022] 图10A和10B是分别说明在根据第三个实施方式的成膜顺序中的气体供应时机和所述成膜顺序的变型中的气体供应时机的视图。

[0023] 图11是说明根据第三个实施方式的成膜顺序的另一个变型中的成膜流程的视图。

[0024] 图12A和12B是分别说明根据第三个实施方式的成膜顺序的另一个变型中的气体供应和射频功率供应时机和所述成膜顺序的还另一个变型中的气体供应和射频功率供应时机的视图。

[0025] 图13A和13B是说明在根据第一实施方式的成膜顺序中的催化反应的视图,图13A是说明步骤1a中的催化反应的视图,而图13B是说明步骤2a中的催化反应的视图。

[0026] 图14是显示了用作催化气体的多种胺的名称、化学组成式、化学结构式和酸解离常数的表。

[0027] 图15A至15E是显示用作前体气体的多种硅烷的化学结构式的视图,图15A至15E分别显示了BTCSE、BTCSE、TCDMS、DCTMS和MCPMS的化学结构式。

[0028] 图16是显示在实施例和比较实施例的多种条件下形成的膜的湿刻蚀速率的图线。

[0029] 发明详述

[0030] <第一实施方式>

[0031] 现在将参照附图描述第一实施方式。

[0032] (1) 基材处理装置的整体构造

[0033] 图1是说明根据一些实施方式的基材处理装置的垂直处理炉202构造的示意图,其中所述垂直处理炉202的一部分显示为纵剖视图。图2是说明所述基材处理装置的垂直处理炉构造的示意图,其中所述处理炉的一部分显示为沿图1中线II-II剖取的剖视图。如图1所示,垂直处理炉202具有作为加热工具(加热机构)的加热器207。加热器207具有圆柱状形状,并被作为支撑板的加热器底座(未显示)支撑,使其垂直安置。如后文所述,加热器207也作为活化机构(激发单元),以热来激活(激发)气体。

[0034] 反应管203沿加热器207以同心形式沿加热器207设置。反应管203由耐热材料如石英(SiO_2)或碳化硅(SiC)制成,并具有上端封闭、下端打开的圆柱状形状。歧管(入口法兰)209沿反应管203以同心形式设置于反应管203之下。歧管209由金属例如不锈钢制成,并具有上下端打开的圆柱状形状。歧管209的顶侧被构造为支撑反应管203并与反应管203的

底侧啮合。同样,作为密封件的O形环220a被插入在歧管209和反应管203之间。当歧管209被加热器底座支撑时,反应管203保持垂直姿态。主要地,处理容器(反应容器)被构造有反应管203和歧管209。处理室201被提供在反应管203的中空的圆柱形部分内,并被构造为容纳多个晶片200。晶片200水平堆叠成多个层,其在垂直方向上排列于晶舟217内,这将在后文描述。

[0035] 喷嘴249a至249d穿过反应管203的下部被提供在处理室201内。气体供应管232a至232d分别连接到喷嘴249a至249d。气体供应管232e连接到气体供应管232a。气体供应管232f连接到气体供应管232c。以这种方式,反应管203中提供四个喷嘴249a至249d和多个气体供应管232a至232f,以允许将几种类型的气体供应到处理室201中。

[0036] 作为前体气体源的 $(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$ (BTCSM) 气体源242a连接到气体供应管232a的上游端部分。作为前体气体源的 Si_2Cl_6 (HCDS) 气体源242e连接到气体供应管232e的上游端部分。作为氧化气体源的 H_2O 气体源242b连接到气体供应管232b的上游端部分。作为催化气体源的 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶) 气体源242c被连接到气体供应管232c的上游端部分。作为含碳改性气体源的 C_3H_6 气体源242f连接到气体供应管232f的上游端部分。作为含氮改性气体源的 NH_3 气体源242d连接到气体供应管232d的上游端部分。作为惰性气体源的 N_2 气体源242g至242j分别连接到气体供应管232g至232j的上游端部分,所述气体供应管232g至232j分别连接到气体供应管232a至232d。作为流率控制器(流率控制单元)的质量流量控制器(MFC) 241a-241j以及作为开/关阀的阀243a-243j被以此顺序从上游方向分别安装在气体供应管232a-232j中。此外,气体供应管232g-232j的下游端部分在阀243a-243d的下游侧分别连接到气体供应管232a至232d。气体供应管232e和232f的下游端部分在阀243a和243c的下游侧分别连接到气体供应管232a和232c。

[0037] 上述喷嘴249a-249c分别连接到气体供应管232a-232c的前端部分。如图2所示,喷嘴249a-249c沿反应管203内壁分别被垂直布置在反应管203内壁和晶片200之间的圆弧形空间内。即,喷嘴249a-249c被布置在晶片200排列在其中的晶片排列区侧部。喷嘴249a-249c各自被构造为L形的长喷嘴,其水平部分被布置成穿过歧管209的侧壁,而其垂直部分被布置成从所述晶片排列区的至少一端向其另一端上升。用于供应气体的气体供应孔250a-250c分别布置在喷嘴249a-249c的侧表面。如图2所示,气体供应孔250a-250c向反应管203的中心开口,以向晶片200供应气体。气体供应孔250a-250c以预定的开口间距从反应管203的下部到上部进行布置。气体供应孔250a-250c具有相同的开口面积。

[0038] 上述喷嘴249d连接到气体供应管232d的前端部分。喷嘴249d被安装在作为气体扩散空间的缓冲室237内部。缓冲室237被安装在反应管203内壁和晶片200之间的圆弧形空间内。将缓冲室237沿反应管203内壁以晶片200的堆叠方向垂直布置。即,缓冲室237被安装在晶片200排列在其中的晶片排列区侧部。用于供应气体的多个气体供应孔250e形成于缓冲室237邻近晶片200的壁的端部。气体供应孔250e向反应管203的中心开口,以向晶片200供应气体。气体供应孔250e以预定的开口间距从反应管203的下部到上部进行布置。气体供应孔250e具有相同的开口面积。

[0039] 如图2所示,喷嘴249d沿反应管203内壁安装,在与缓冲室237的形成气体供应孔250e的端部相对的端部以在晶片200的堆叠方向上升。即,喷嘴249d被安装在晶片200排列在其中的晶片排列区的侧部。喷嘴249d被构造为L形的长喷嘴,其水平部分被安装成穿过反

应管203的下侧壁,而其垂直部分被安装成从所述晶片排列区的一端部分向其另一端部上升。用于供应气体的多个气体供应孔250d形成于喷嘴249d的侧表面。如图2所示,气体供应孔250d向缓冲室237的中心开口。气体供应孔250d从反应管203的下部到上部、以与缓冲室237的气体供应孔250e同样的方式以预定的开口间距进行布置。当缓冲室237内部和处理室201内部的压差小时,所述多个气体供应孔250d可以具有相同的开口面积和从上游侧(下部)到下游侧(上部)相等的开口间距。然而,当压差大时,每个气体供应孔250d的开口面积可以设置得更大,每个气体供应孔250d的开口间距可以设置为在下游侧比上游侧更小。

[0040] 在本实施方式中,通过如上所述调节各个气体供应孔250d从上游侧到下游侧的开口面积或开口间距,气体可能以几乎相同的流率从各自的气体供应孔250d中喷射出,尽管有流速差异。此外,从各自的气体供应孔250d喷射出的气体被首先引入缓冲室237,并且气体流速差异在缓冲室237中变得均匀。即,从各个的气体供应孔250d喷射进入缓冲室237的气体中的颗粒速度在缓冲室237中被减缓,并随后从各个的气体供应孔250e喷射进入处理室201。因此,从各个气体供应孔250d喷射进入缓冲室237的气体在该气体从各个的气体供应孔250e喷射进入处理室201时,具有均一的流率和流速。

[0041] 在根据本实施方式使用长喷嘴供应气体的方法中,气体可以通过喷嘴249a-249d以及布置在弧形纵向空间内的缓冲室237输送,所述弧形纵向空间由反应管203内壁和堆叠晶片200的端部限定。气体先通过分别在喷嘴249a-249d和缓冲室237中开口的气体供应孔250a-250e喷射出,进入晶片200附近的反应管203。因此,在反应管203中的气体主要流动沿着平行于晶片200表面的方向,即水平方向。在这种构造下,气体可以均匀地供应到各个晶片200,而因此在每个晶片200上形成的膜的膜厚度可以是均一的。此外,流经晶片200表面后的气体(即反应后的残留气体)流向排气口,即后文将描述的排气管231,但残留气体的流动方向并不限于垂直方向,而可以通过排气口的位置被适当地调节。

[0042] 作为含有硅(Si)、碳(C)和卤族元素(氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)等)并且具有Si-C键的前体气体,含有亚甲基的基于氯硅烷的前体气体——其为含有例如Si、作为亚烷基的亚甲基以及作为卤素基团的氯基的前体气体——通过MFC241a、阀243a和喷嘴249a从气体供应管232a供应进入处理室201。如本文所使用,术语“含有亚甲基的基于氯硅烷的前体气体”指的是含有亚甲基和氯基的基于硅烷的前体气体,即至少含有Si、含有C的亚甲基和作为卤族元素的Cl的前体气体。从气体供应管232a供应的含有亚甲基的基于硅烷的前体气体的实例可以包括亚甲基双(三氯硅烷)气体,即双(三氯甲硅烷基)甲烷((SiCl₃)₂CH₂,缩写:BTCSM)气体。

[0043] 如图15A所示,BTCSM在其化学结构式中(在一分子中)包含作为亚烷基的亚甲基。BTCSM中包含的亚甲基具有两个与Si结合的键,从而形成Si-C-Si键。前体气体中的Si-C键是在BTCSM中包含的Si-C-Si键的一部分,并且BTCSM中包含的亚甲基包含构成该Si-C键的C。

[0044] 所述含有Si、C和卤族元素并且具有Si-C键的前体气体可以包括,例如,含有亚乙基的基于氯硅烷的前体气体,其为含有例如Si、作为亚烷基的亚乙基以及作为卤素基团的氯基的前体气体。从气体供应管232a供应的含有亚乙基的基于氯硅烷的前体气体的实例可以包括亚乙基双(三氯硅烷),即1,2-双(三氯甲硅烷基)乙烷[(SiCl₃)₂C₂H₄,缩写:BTCSE]气体。

[0045] 如图15B所示,BTCSE在其化学结构式中(在一分子中)包含作为亚烷基的亚乙基。BTCSE中包含的亚乙基具有两个与Si结合的键,从而形成Si-C-C-Si键。前体气体中的Si-C键是在BTCSE中包含的Si-C-C-Si键的一部分,并且BTCSE中包含的亚乙基包含构成该Si-C键的C。

[0046] 如本文所使用,术语“亚烷基”指的是通过将两个氢(H)原子从由通式 C_nH_{2n+2} 表示的链状饱和烃(烷烃)中除去而形成的官能团。即,亚烷基是由通式 C_nH_{2n} 表示的原子集合。除了上述作为实施例的亚甲基和亚乙基之外,所述亚烷基的例子可以包括亚丙基、亚丁基,等等。因此,含有Si、C和卤族元素并且具有Si-C键的前体气体包括含有Si、亚烷基和卤族元素的基于亚烷基卤硅烷的前体气体。所述基于亚烷基卤硅烷的前体气体还可以被称为含亚烷基的卤硅烷气体,其具有其中亚烷基被引入到例如Si-Si键之间,而许多卤族元素与所述基于卤硅烷的前体气体中的Si键结合的结构。所述基于亚烷基卤硅烷的前体气体包括BTCSM气体和BTCSE气体。

[0047] 含有Si、C和卤族元素并且具有Si-C键的前体气体可以包括,例如,含有甲基的基于氯硅烷的前体气体,其为含有例如Si、作为烷基的甲基以及作为卤素基团的氯基的前体气体。所述含有甲基的基于氯硅烷的前体气体指的是含有甲基和氯基的基于硅烷的前体气体,即含有至少Si、含有C的甲基和作为卤族元素的Cl的前体气体。含有甲基的基于氯硅烷的前体气体的实例可以包括1,1,2,2-四氯-1,2-二甲基乙硅烷 $[(CH_3)_2Si_2Cl_4]$,缩写:TCDMDS]气体、1,2-二氯-1,1,2,2-四甲基乙硅烷 $[(CH_3)_4Si_2Cl_2]$,缩写:DCTMDS)气体、1-单氯-1,1,2,2,2-五甲基乙硅烷 $[(CH_3)_5Si_2Cl]$,缩写:MCPMDS)气体等等。

[0048] 如图15C所示,TCDMDS在其化学结构式中(在一个分子中)包含2个作为烷基的甲基。TCDMDS中包含的2个甲基具有与Si结合的键,从而形成Si-C键。前体气体中含有的Si-C键是在例如TCDMDS中的Si-C键,并且TCDMDS中包含的2个甲基中的每一个都包含构成该Si-C键的C。

[0049] 如图15D所示,DCTMDS在其化学结构式中(在一个分子中)包含4个作为烷基的甲基。DCTMDS中包含的4个甲基具有与Si结合的键,从而形成Si-C键。前体气体中含有的Si-C键是在例如DCTMDS中的Si-C键,并且DCTMDS中包含的4个甲基中的每一个都包含构成该Si-C键的C。

[0050] 如图15E所示,MCPMDS在其化学结构式中(在一个分子中)包含5个作为烷基的甲基。MCPMDS中包含的5个甲基具有与Si结合的键,从而形成Si-C键。前体气体中含有的Si-C键是在例如MCPMDS中的Si-C键,并且MCPMDS中包含的5个甲基中的每一个都包含构成该Si-C键的C。不同于诸如上述BTCSM气体、BTCSE气体、TCDMDS气体和DCTMDS气体的前体气体,MCPMDS气体具有不对称结构,其中在MCPMDS分子中(在其化学结构式中)Si周围的甲基和氯基的排列是不对称的。因此,本实施方式不仅可以采用具有图15A-15D所示的对称化学结构式的前体气体,还可以采用具有图15E所示的不对称化学结构式的前体气体。

[0051] 如本文所使用,术语“烷基”指的是通过将一个氢(H)原子从由通式 C_nH_{2n+2} 表示的链状饱和烃(烷烃)中除去而形成的官能团。即,烷基是由通式 C_nH_{2n+1} 表示的原子集合。除了上述的甲基之外,烷基的实例可以包括丙基、丁基,等等。因此,含有Si、C和卤族元素并且具有Si-C键的前体气体包括含有Si、烷基和卤族元素的基于烷基卤硅烷的前体气体。基于烷基卤硅烷的前体气体还可以被称作具有包含烷基的卤硅烷气体,其具有其中所述基于卤硅烷

的前体气体的一些烷基由烷基取代的结构。所述基于烷基卤硅烷的前体气体包括TCDMS气体、DCTMS气体和MCPMS气体。

[0052] BTCSM气体、BTCSE气体、TCDMS气体、DCTMS气体和MCPMS气体可以被称作在一个分子中含有卤族元素(Cl)和至少两个Si原子并具有Si-C键的前体气体。这些气体还可以被称作既用作硅(Si)源也用作碳(C)源的前体气体。如后文将描述,使用这些类型的前体气体使得以高浓度将C引入到待形成的膜中是可能的。另一方面,如后文将描述,HCDS气体(在气体分子中不含C的基于氯硅烷的前体气体)和BTBAS气体(含C但不含Si-C键的基于氨基硅烷的前体气体)是作为Si源而非C源的前体气体。如后文将描述,使用这些类型的前体气体几乎不提供将C引入到待形成的膜中的机会。

[0053] 作为含有硅(Si)和卤族元素的前体气体,即在气体分子中不含C的基于卤硅烷的前体气体,将在气体分子中含有Si和作为卤素基团的氯基但不含C的基于氯硅烷的前体气体通过MFC241e、阀243e、气体供应管232a和喷嘴249a从气体供应管232e供应到处理室201中。如上所述,在气体分子中不含C的基于氯硅烷的前体气体是作为Si源而非C源的前体气体。在气体分子中不含C并从气体供应管232e供应的基于氯硅烷的前体气体的实例可以包括六氯乙硅烷[Si₂Cl₆,缩写:HCDS]气体。

[0054] 如本文所使用,术语“前体气体”指的是气态前体,例如,通过蒸发在室温和大气压下保持为液态的前体获得的气体,或者在室温和大气压下为气态的前体。在本说明书中,术语“前体”包括“液化的前体”、“气态的前体”,或二者。因此,在本说明书中,术语“基于卤硅烷的前体(基于氯硅烷的前体)”包括“液化的基于卤硅烷的前体(基于氯硅烷的前体)”、“气态的基于卤硅烷的前体(基于氯硅烷的前体)”、或二者。当使用常温常压下为液态的液体前体,例如BTCSM、BTCSE、TCDMS、DCTMS、MCPMS或HCDS时,将该液体前体通过蒸发系统(如气化室或鼓泡器)进行蒸发,并作为前体气体(例如BTCSM气体、BTCSE气体、TCDMS气体、DCTMS气体、MCPMS气体或HCDS气体)供应。

[0055] 氧化气体,即含有氧(O)的气体(含氧气体),通过MFC241b、阀243b和喷嘴249b从气体供应管232b供应到处理室201中。从气体供应管232b供应的氧化气体可以包括,例如,水蒸气(H₂O气体),其可以通过将氧气(O₂)和氢气(H₂)混合供应到外部燃烧设备(未显示)而生成。

[0056] 具有孤对电子的含氮(N)气体(基于氮的气体)(其作为具有1至11、更具体地5至11、或还更具体地5至7的酸解离常数(pKa)的催化气体)通过MFC241c、阀243c和喷嘴249c从气体供应管232c供应到处理室201中。此处,酸解离常数(pKa)是定量指示酸强度的指标之一,并以从酸中释放氢离子的解离反应中的平衡常数(Ka)的负常用对数来表示。含有具有孤对电子的N的催化气体用于减弱晶片200表面或氧化气体如H₂O气体的O-H键强度,来促进前体气体解离和通过H₂O气体的氧化反应。所述含具有孤对电子的N的基于氮的气体的实例可以包括含胺的基于胺的气体,其中氨(NH₃)的至少一个氢原子被烷基如烃基取代。从气体供应管232c供应的催化气体的实例可以包括吡啶(C₅H₅N)气体,其为基于胺的气体。

[0057] 如图14所示,除了吡啶(C₅H₅N, pKa=5.67)之外,用作催化气体的各种胺类的实例还可以包括氨基吡啶(C₅H₆N₂, pKa=6.89)、甲基吡啶(C₆H₇N, pKa=6.07)、二甲基吡啶(C₇H₉N, pKa=6.96)、喹啉(C₈H₇N, pKa=1.30)、喹啉(C₉H₇N, pKa=4.97)、哌嗪(C₄H₁₀N₂, pKa=9.80)、哌啶(C₅H₁₁N, pKa=11.12)等等。图14所示的各种胺类可以是具有环状烃基的环状

胺。这些环状胺也可以被称作具有由几种元素如C和N形成的环结构的杂环化合物,即含氮杂环化合物。这些作为催化气体的基于胺的气体还可以被称作基于胺的催化气体。

[0058] 如本文所使用,术语“基于胺的气体”指的是气态胺气体,例如,通过蒸发在室温和大气压下保持为液态下的胺而获得的气体,或者在室温和大气压下为气态的胺。在本说明书中,术语“胺”包括“液化的胺”、“气态的胺”,或二者。当使用常温常压下为液态的胺,如吡啶、氨基吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、嘧啶、喹啉、哌嗪或哌啶时,将该液体胺通过蒸发系统(如气化室或鼓泡器)进行蒸发,并作为基于胺的气体(如吡啶气体、氨基吡啶气体、甲基吡啶气体、二甲基吡啶气体、嘧啶气体、喹啉气体、哌嗪气体或哌啶气体)进行供应。与之相反,当使用常温常压下为气态的胺,如后文将描述的三甲基胺($(\text{CH}_3)_3\text{N}$,缩写:TMA)时,该胺可以不通过蒸发系统(如气化室或鼓泡器)蒸发就作为基于胺的气体进行供应。

[0059] 含有选自碳(C)和氮(N)中的至少一种的改性气体,如含碳(C)气体,通过MFC241f、阀243f、气体供应管232c和喷嘴249c从气体供应管232f中供应到处理室201中。所述含C气体可以包括基于烃的气体。该烃可以是饱和烃、不饱和烃、链烃或环烃。从气体供应管232f中供应的含C气体的实例可以包括丙烯(C_3H_6)气体,其为含有具有一个双键的链状不饱和烃的基于烃的气体。

[0060] 含有选自C和N中至少一种的改性气体,如含氮(N)气体,通过MFC241d、阀243d、喷嘴249d和缓冲室237从气体供应管232d中供应到处理室201中。所述含N气体可以包括非基于胺的气体。从气体供应管232d中供应的含N气体的实例可以包括 NH_3 气体,其为非基于胺的气体。

[0061] 惰性气体如氮气(N_2),通过各个MFC241g-241j、各个阀243g-243j、各个气体供应管232a-232d、各个喷嘴249a-249d和缓冲室237从气体供应管232g-232j供应到处理室201中。用作惰性气体的该 N_2 气体起吹扫气体的作用。从气体供应管232j中供应的 N_2 气体可以起辅助等离子点火的辅助气体(点火气体)的作用。

[0062] 当上述气体从如上所述的各个气体供应管流动时,用来供应前体气体的前体气体供应系统主要被构造为具有气体供应管232a和232e、MFC241a和241e、以及阀243a和243e。可以认为喷嘴249a、BTCSM气体源242a和HCDS气体源242e被包括在该前体气体供应系统中。该前体气体供应系统也可以被称作前体供应系统。该前体气体供应系统可以被认为是多个供应管线(供应系统)的集合,用来供应几种用作不同元素源的前体气体和几种具有不同分子结构的前体气体。即,该前体气体供应系统可以被认为是BTCSM气体供应管线和HCDS气体供应管线的集合,所述BTCSM气体供应管线主要被构造为具有气体供应管232a、MFC241a、和阀243a,所述HCDS气体供应管线主要被构造为具有气体供应管232e、MFC241e、和阀243e。可以认为喷嘴249a和相应的前体气体源242a和242e被包括在每一个供应管线中。

[0063] 氧化气体供应系统主要被构造为具有气体供应管232b、MFC241b和阀243b。可以认为喷嘴249b和 H_2O 气体源242b被包括在该氧化气体供应系统中。

[0064] 催化气体供应系统主要被构造为具有气体供应管232c、MFC241c和阀243c。可以认为喷嘴249c和吡啶气体源242c被包括在该催化气体供应系统中。该催化气体供应系统还可以被称作基于胺的催化气体供应系统。

[0065] 用来供应含有选自C和N中至少一种的改性气体的改性气体供应系统主要被构造为具有气体供应管232d和232f、MFC241d和241f以及阀243c和243f。可以认为喷嘴249d、缓

冲室237、 NH_3 气体源242d和 C_3H_6 气体源242f被包括在该改性气体供应系统中。该改性气体供应系统可以被认为多个供应管线(供应系统)的集合,用来供应几种用作不同元素源的改性气体和几种具有不同分子结构的改性气体。即,该改性气体供应系统可以被认为 NH_3 气体供应管线和 C_3H_6 气体供应管线的集合,所述 NH_3 气体供应管线主要被构造为具有气体供应管232d、MFC241d和阀243d,所述 C_3H_6 气体供应管线主要被构造为具有气体供应管232f、MFC241f和阀243f。可以认为相应的喷嘴249d和249c、相应的改性气体源242d和242f和缓冲室237被包括在每一个供应管线中。

[0066] 惰性气体供应系统主要被构造为具有气体供应管232g-232j、MFC241g-241j和阀243g-243j。可以认为气体供应管232a-232d的在与气体供应管232g-232j连接部位的下游侧、喷嘴249a-249d、缓冲室237和 N_2 气体源242g-242j被包括在该惰性气体供应系统中。该惰性气体供应系统也起吹扫气体供应系统的作用。用来供应作为辅助气体的 N_2 气体的气体供应管232j、MFC241j和阀243j还可以被称作辅助气体供应系统。可以认为喷嘴249d、缓冲室237和 N_2 气体源242j被包括在该辅助气体供应系统中。

[0067] 此外,对于除前体气体供应系统和改性气体供应系统以外的供应系统,例如氧化气体供应系统和催化气体供应系统而言,可以提供多个供应管线(供应系统),以供应几种具有不同分子结构的气体。

[0068] 在缓冲室237中,如图2所示,将两个拉长的导电棒状电极269和270设置为沿晶片200的堆叠方向从反应管203的下部延伸到其上部。所述棒状电极269和270中的每一个都被设置为平行于喷嘴249d。所述棒状电极269和270中的每一个都被电极保护管275覆盖,以从电极的上部到其下部保护每一个电极。所述棒状电极269和270的其中一个通过匹配器272连接到高频电源273,而另一个接地(其相当于参考电位)。通过高频电源273经由匹配器272在棒状电极269和270之间施加高频(RF)功率,从而在棒状电极269和270之间的等离子体生成区域224生成了等离子体。用作等离子源的等离子体发生器(等离子体生成单元)主要被构造为具有棒状电极269和270和电极保护管275。匹配器272和高频电源273也可以包括在等离子源中。同样,该等离子源起激活机构(激发单元)的作用,其将气体激活(激发)为等离子态。

[0069] 电极保护管275具有的结构允许各个棒状电极269和270以棒状电极269和270中的每一个都与缓冲室237的内部气氛相隔绝的状态插入缓冲室237内。此处,当电极保护管275内部的氧浓度大致等于环境空气(大气)中的氧浓度时,插入电极保护管275中的棒状电极269和270中的每一个都通过由加热器207生成的热来氧化。因此,通过用惰性气体如 N_2 气体填充电极保护管275的内部,或通过使用惰性气体吹扫机构利用惰性气体如 N_2 气体来吹扫电极保护管275的内部,降低电极保护管275内部的氧浓度,从而防止棒状电极269和270的氧化。

[0070] 用来排出处理室201内部气氛的排气管231被安装到反应管203。真空排气设备,例如真空泵246,通过压力传感器245(其为用于检测处理室201内部压力的压力检测器(压力检测部分))和自动压力控制器(APC)阀244(其为压力调节器(压力调节部分))连接到排气管231。该APC阀244被构造为通过驱动真空泵246打开/关闭阀来执行/中止处理室201中的真空排气,并根据由压力传感器245检测到的压力信息,通过驱动真空泵246调节阀打开度来进一步调节处理室201内部的压力。排气系统主要被构造为具有排气管231、APC阀244和

压力传感器245。同样,真空泵246可以被包含在排气系统中。排气管231不限于被安装到反应管203中,而且可以如喷嘴249a-249d一样被安装到歧管209。

[0071] 密封盖219被安装到反应管203之下其起到炉口覆盖物的作用,其被构造为密封歧管209的下端开口。密封盖219被构造为在垂直方向从下面接触歧管209的下端。密封盖219由金属如不锈钢构成,并具有盘形。O形圈220b,其为与反应管203下端部分相接触的密封件,被安装到密封盖219的上表面。被构造为使晶舟217(后文将描述)旋转的旋转机构267被安装到密封盖219之下。旋转机构267的旋转轴255穿过密封盖219而被连接到晶舟217。旋转机构267被构造为通过使晶舟217旋转而使晶片200旋转。

[0072] 密封盖219被构造为通过晶舟升降机115而垂直升高,所述晶舟升降机为垂直设置在反应管203外部的升降机构。晶舟升降机115被构造为通过升降密封盖219来使得晶舟217能够被加载进入处理室201或从处理室201中卸载。即,晶舟升降机115被构造为转运设备(转运机构),其将晶舟217(即晶片200)转运进/出处理室201。

[0073] 用作基材支架的晶舟217由耐热材料如石英、碳化硅制成,并被构造为支撑多个水平堆叠成多层的晶片200,其中晶片200的中心同心排列。此外,由耐热材料如石英或碳化硅形成的隔热板218被安装到晶舟217的下部并被构造为使得来自加热器207的热无法传递到密封盖219。替代隔热板218,可以将由耐热材料如石英或碳化硅制成的管状隔热件安装在晶舟217的下部。

[0074] 温度传感器263,其为温度检测器,被安装到反应管203。基于温度传感器263检测到的温度信息,调节加热器207的电传导状态,使得处理室201的内部具有期望的温度分布。温度传感器263被构造为类似于喷嘴249a-249d的L形并沿反应管203的内壁安装。

[0075] 如图3所示,控制器121,其为控制单元(控制工具),被构造为包括中央处理元件(CPU)121a、随机存取存储器(RAM)121b、存储设备121c和I/O端口121d的计算机。RAM121b、存储设备121c和I/O端口121d被构造为通过内部总线121e与CPU121a交换数据。输入/输出设备122,例如包括触摸面板等,被连接到控制器121。

[0076] 存储设备121c被构造具有例如闪存、硬盘驱动器(HDD)等。存储设备121c中可读地存储有用于控制基材处理装置的运行的控制程序或其中写入用于处理基材(后文将描述)的顺序或条件的工艺程序。同样,该工艺程序起到使控制器121执行基材处理工艺(其将在后文描述)中的每个顺序的作用,以获得预定的结果。在下文中,该工艺程序或控制程序通常可以称为“程序”。同样,当本文使用术语“程序”时,其可以包括其中只包括工艺程序的情况、其中只包括控制程序的情况,或其中工艺程序和控制程序二者皆包括的情况。此外,该RAM121b被构造为存储区(工作区),其中由CPU121a读取的程序或数据被暂时存储。

[0077] I/O端口121d被连接到上述MFC241a-241j、阀243a-243j、压力传感器245、APC阀244、真空泵246、温度传感器263、加热器207、匹配器272、高频电源273、旋转机构267、晶舟升降机115等等。

[0078] CPU121a被构造为从存储设备121c读取和执行控制程序。根据从输入/输出装置122输入的操作命令,CPU121a从存储设备121c读取工艺程序。此外,CPU121a被构造为根据读取的工艺程序的内容来控制通过MFC241a-241j的多种类型气体的流率控制操作、阀243a-243j的开/关操作、APC阀244的开/关操作和基于压力传感器245的APC阀244的压力调节操作、启动和停止真空泵246的操作、基于温度传感器263的加热器207的温度调节操作、

通过旋转机构267的晶舟217的旋转和旋转速度、通过晶舟升降机115进行的晶舟217的升降操作、匹配器272的阻抗调节操作、通过高频电源273进行的供电操作,等等。

[0079] 此外,控制器121不限于被构造为专用计算机,其也可以被构造为通用计算机。例如,根据本实施方式的控制器的121可以如下设置:准备存储有程序的外部存储设备123(例如,磁带、磁盘如软盘或硬盘、光盘如CD或DVD、磁光盘如MO、半导体存储器如USB存储器或存储卡),并且用所述外部存储设备123将该程序安装到该通用计算机上。同样,将程序供应给计算机的方式不限于其中程序通过外部存储设备123供应的本情况。例如,程序可以使用通信手段(如互联网或专用线)而不是通过外部存储设备123供应。同样,存储设备121c或外部存储设备123被构造为非易失性的计算机可读记录介质。在下文中,这意味着供应程序将被简单地称为“记录介质”。此外,当本文使用术语“记录介质”时,其可以包括其中只包括存储装置121c的情况、其中只包括外部存储设备123的情况,或其中存储设备121c和外部存储设备123二者皆包括的情况。

[0080] (2) 薄膜形成过程

[0081] 接下来,将描述在基材上形成薄膜的顺序的实施例,其为利用上述基材处理装置处理炉202制造半导体设备的工艺之一。此外,在下面的描述中,构成基材处理装置的各部分的操作都是由控制器121控制的。

[0082] 在本实施方式的成膜顺序中,通过执行预定次数的循环,在作为基材的晶片200上形成含有硅(Si)、氧(O)和碳(C)的薄膜或含有硅(Si)、氧(O)、碳(C)和氮(N)的薄膜,所述循环包括:

[0083] 将用作硅(Si)源和碳(C)源的前体气体或用作硅源而非碳源的前体气体和第一催化气体供应给晶片200;

[0084] 将氧化气体和第二催化气体供应给晶片200;以及

[0085] 将含有选自碳(C)和氮(N)中至少一种的改性气体供应给晶片200。

[0086] 此处,所述循环包括“供应所述前体气体和所述催化气体的操作”、“供应所述氧化气体和所述催化气体的操作”和“供应所述改性气体的操作”,并且每种操作都被一次或多次地包括在一个循环中。在一个循环中,每种操作都可以被执行一次,或所述操作中的至少一种可以被执行几次。在一个循环中,每种操作都可以被执行相同或不同的次数。所述循环中所述操作的执行顺序可以是随机地确定。以这种方式,通过适当地改变所述操作的次数、顺序和组合,可以形成具有不同膜质量、膜组成和组分比例的薄膜。此外,短语“执行预定次数的循环”指的是执行所述循环一次或多次,即执行所述循环一次或重复所述循环几次。

[0087] 例如,在本实施方式中,一个循环包括:通过执行预定次数的系列,在晶片200上形成含有至少Si和O的第一薄膜,所述系列包括:将前体气体和催化气体供应给晶片200;将氧化气体和催化气体供应给晶片200;以及通过将改性气体供应给晶片200,将所述第一薄膜改性为进一步包含C的第二薄膜、含C并进一步含N的第二薄膜、或进一步含C和N的第二薄膜。

[0088] 另外,在本实施方式中,每个操作都可以在非等离子体气氛下进行。

[0089] 此外,在本实施方式中,为了形成以化学计量组成形成的组成比例或不同于化学计量组成的其他预定组成比例的薄膜,控制含有构成待形成的薄膜的多种元素的多种类型气体的供应条件。例如,对供应条件进行控制,使得构成待形成的薄膜的多种元素中的至少

一种元素化学计量地超过另一种元素。下文将描述形成膜同时控制构成待形成的薄膜的多种元素的比例(即该膜的组成比例)的顺序的实施例。

[0090] 在下文中,将参照图4和5A详细描述本实施方式的成膜顺序。

[0091] 将描述其中执行预定次数(例如,一次)的循环的实施例,该循环包括:通过执行预定次数(n)的系列,在晶片200上形成氧碳化硅(SiOC)膜作为含有Si、O和C的第一膜,所述系列包括:将作为用作硅(Si)源和碳(C)源的前体气体的含有硅(Si)、碳(C)和卤族元素并具有Si-C键的BTCSM气体和作为第一催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤1a);以及将作为氧化气体的H₂O气体和作为第二催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤2a);以及将所述SiOC膜改性为氧碳氮化硅(SiOCN)膜作为含有C并进一步含有N的第二薄膜。

[0092] 根据该成膜顺序,在晶片200上形成了SiOCN膜,作为含有Si、O、C和N的薄膜,即掺杂(添加)N的SiOC膜。此外,该SiOCN膜可以被称作掺杂(添加)C的氧氮化硅(SiON)膜或掺杂(添加)C和N的氧化硅(SiO₂)膜(下文有时称作SiO膜)。

[0093] 在本说明书中,术语“晶片”旨在包括“晶片本身”或“晶片与在其上形成的层或膜的层压体(集合体)”(即,包括在晶片表面上形成的层或膜的晶片)。如本文所使用,术语“晶片表面”旨在包括“晶片表面本身”或“在作为层压体的晶片的最上面的表面上形成的层或膜的表面”。

[0094] 在本说明书中,短语“将预定的气体供应给晶片”旨在包括“将预定的气体直接供应给晶片本身的(暴露的)表面”和“将预定的气体供应给在层压体的晶片的最上面的表面上形成的层或膜”。在本说明书中,短语“在晶片上形成层(或膜)”旨在包括“直接在晶片本身的(暴露的)表面上形成层(或膜)”和“在作为层压体的晶片最上面的表面上形成的层或膜上形成层(或膜)”。

[0095] 在本说明书中,本文所用的术语“基材”可以和术语“晶片”同义,并且在此情况下,术语“晶片”和“基材”可以在上文描述中互换使用。

[0096] (装载晶片和装载晶舟)

[0097] 如图1所示,当多个晶片200装载于晶舟217上时(装载晶片),通过晶舟升降机115举起支撑所述多个晶片200的晶舟217,以使其被装载到处理室201内(装载晶舟)。在此状态下,密封盖219通过O形圈220密封反应管203的下端。

[0098] (压力调节和温度调节)

[0099] 处理室201内部通过真空泵246真空排出,以达到所需的压力(真空度)。此处,处理室201的内部压力通过压力传感器245测量,并基于所测的压力信息对APC阀244进行反馈控制(压力调节)。同样,至少直到晶片200的处理终止,真空泵246都保持正常运行状态。此外,处理室201通过加热器207加热,使得晶片200达到所需温度。此处,基于由温度传感器263检测到的温度信息,对加热器207的电传导状态进行反馈控制,直到处理室201内部达到所需的温度分布(温度调节)。此外,连续地通过加热器207对处理室201的内部加热,至少直到晶片200的处理终止。然而,如下文将描述的,如果在室温下执行对晶片200的处理,可以不进行通过加热器207对处理室201内部加热。接下来,晶舟217和晶片200开始用旋转机构267旋转(晶片旋转)。此外,连续地执行用旋转机构267使晶舟217和晶片200旋转,至少直到晶片200的处理终止。

[0100] (形成SiOC膜的工艺)

[0101] 随后,顺序执行以下的两个步骤(步骤1a和2a)。

[0102] [步骤1a]

[0103] (供应BTCSM气体+吡啶气体)

[0104] 将阀243a打开,使BTCSM气体流入气体供应管232a。用MFC241a调节BTCSM的流率。流率受调节的BTCSM气体从气体供应孔250a供应进入处理室201中,并通过排气管231排出。此时,将BTCSM气体供应给晶片200 (BTCSM气体供应)。与此同时,将阀243g打开,使惰性气体如N₂气体流入气体供应管232g。用MFC241g调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与BTCSM气体一起供应到处理室201内,并通过排气管231排出。

[0105] 此时,将阀243c打开,使吡啶气体流入气体供应管232c。用MFC241c调节吡啶气体的流率。流率受调节的吡啶气体从气体供应孔250c供应进入处理室201中,并通过排气管231排出。此时,将吡啶气体供应给晶片200 (吡啶气体供应)。与此同时,将阀243i打开,使惰性气体如N₂气体流入气体供应管232i。用MFC241i调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与吡啶气体一起供应到处理室201内,并通过排气管231排出。

[0106] 此时,为了防止BTCSM气体和吡啶气体被引入喷嘴249b和249d中,将阀243h和243j打开,使N₂气体流入气体供应管232h和232j。将N₂气体经由气体供应管232b和232d、喷嘴249b和249d以及缓冲室237供应到处理室201中,并通过排气管231排出。

[0107] 此时,适当地调节APC阀244,以将处理室201的内部压力设定到例如1-13300Pa、更具体地在133-2666Pa的范围内。通过MFC241a控制的BTCSM气体的流率被设定为落入例如1-2000sccm、更具体地10-1000sccm的范围内。通过MFC241c控制的吡啶气体的流率被设定为落入例如1-2000sccm、更具体地10-1000sccm的范围内。通过MFC241g-241j控制的N₂气体的流率被设定为落入例如10-10000sccm的范围内。将BTCSM气体和吡啶气体供应给晶片200的时间段,即气体供应时间(照射时间)被设定为落入例如1-100秒、更具体地5-60秒的范围内。

[0108] 此时,设定加热器207的温度,使得晶片200的温度被设定为落入例如从室温至150℃,更具体地从室温至100℃、或进一步更具体地从50至100℃的范围内。如果不使用催化剂,当晶片200的温度低于250℃时,很难将BTCSM化学吸附于晶片200,其可以导致难以获得实际的成膜速率。如在本实施方式中,使用吡啶气体作为催化气体可以消除该困难,即使晶片200的温度低于250℃。在吡啶气体的存在下,当晶片200的温度等于或低于150℃、更具体地等于或低于100℃时,可以降低施加于晶片200的热量,从而良好地控制了晶片200所经历的热历史。此外,在吡啶气体的存在下,当晶片200的温度等于或高于室温时,BTCSM可以被充分地吸附于晶片200,以获得足够的成膜速率。因此,晶片200的温度可以被设定为从室温至150℃、更具体地从室温至100℃、或进一步更具体地从50至100℃的范围内。

[0109] 在上述条件下,当将BTCSM气体供应给晶片200时,在晶片200表面(基层)上形成了具有例如小于1原子层至几个原子层的厚度的含有C和Cl的含硅(Si)层作为第一层。该含有C和Cl的含Si层可以是含有C和Cl的硅(Si)层、BTCSM气体吸附层,或二者。

[0110] 在本实例中,含有C和Cl的Si层通常指的是由Si制成并含有C和Cl的连续或不连续层,或通过层压这些连续和不连续层形成的含有C和Cl的硅(Si)薄膜。由Si制成并含有C和Cl的连续层有时可以称为含有C和Cl的Si薄膜。此外,构成该含有C和Cl的Si层的Si包括与C或Cl形成的键完全断裂的Si,以及与C或Cl形成的键未完全断裂的Si。

[0111] BTCSM气体吸附层包括BTCSM气体分子的连续吸附层和不连续吸附层。即,BTCSM气体吸附层包括具有一分子层的厚度或更小的由BTCSM分子构成的吸附层。构成BTCSM气体吸附层的BTCSM($(\text{SiCl}_3)_2\text{CH}_2$)分子不仅包括那些由图15A的化学结构式表示的分子,也包括其中Si与C部分分离的分子和其中Si与Cl部分分离的分子。即,BTCSM气体吸附层包括BTCSM分子化学吸附层和BTCSM分子物理吸附层。

[0112] 如本文所使用,短语“具有小于1原子层的厚度的层”指的是不连续形成的原子层,而短语“具有1原子层的厚度的层”指的是连续形成的原子层。类似地,短语“具有小于1分子层的厚度的层”指的是不连续形成的分子层,而短语“具有1分子层的厚度的层”指的是连续形成的分子层。尽管含有C和Cl的含Si层可以既包括含有C和Cl的Si层,也包括BTCSM气体的吸附层,但是使用了诸如“1原子层”、“几个原子层”等的表达方式如上所述被用来表达含有C和Cl的含Si层。

[0113] 如果在晶片200上形成的、作为第一层的含有C和Cl的含Si层的厚度超过几个原子层,将在后文描述的步骤2a中的氧化反应可以不被应用于整个第一层。可以在晶片200上形成的第一层的最小厚度小于1原子层。因此,第一层的厚度可以被设定为落入小于约1原子层至几个原子层的范围内。当第一层的厚度不超过1原子层,即1原子层或更小时,将在后文描述的步骤2a中的氧化反应可以相对加快,而步骤2a中的氧化反应所需时间可以缩短。步骤1a中形成第一层的所需时间也可以缩短。因此,一个系列的处理时间以及因而总处理时间可以被缩短。换言之,成膜速率可以被增加。另外,当第一层的厚度不超过1原子层时,可以改善均匀膜厚度的可控性。

[0114] 在其中BTCSM气体自分解(热解)的条件下,即在其中发生BTCSM气体的热解反应的条件下,Si沉积于晶片200上从而形成含有C和Cl的Si层。在其中BTCSM气体不自分解(热解)的条件下,即在其中不发生BTCSM气体的热解反应的条件下,BTCSM气体吸附于晶片200上从而形成BTCSM气体的吸附层。在晶片200上形成含有C和Cl的硅层可以有利地提供比在晶片200上形成BTCSM气体的吸附层更高的成膜速率。然而,在本实施方式中,由于晶片200的温度被设定为例如150℃或更低,在晶片200上形成BTCSM气体吸附层可以具有提供比在晶片200上形成含有C和Cl的Si层更高的成膜速率的可能性。此外,如果没有供应催化气体,则比强化化学吸附更弱的物理吸附在BTCSM分子与基层(如晶片200的表面)成键上或在BTCSM气体吸附层中的BTCSM分子之间的成键上变得更加主导。即,如果没有供应催化气体,则BTCSM气体吸附层很可能主要由BTCSM气体物理吸附层形成。

[0115] 此处,作为催化气体的吡啶气体减弱了存在于晶片200表面的O-H键的键强度,以加快BTCSM气体分解并通过BTCSM分子的化学吸附而加快第一层的形成。即,例如图13A所示,用作催化气体的吡啶气体作用于存在于晶片200表面的O-H键,以减弱O-H键强度。当具有削弱的键强度的H与BTCSM气体的Cl反应时,氯化氢(HCl)气体生成并脱附,而失去Cl的BTCSM分子(卤化物)被化学吸附于晶片200的表面上。即,BTCSM气体的化学吸附层形成于晶片200的表面上。吡啶气体减弱O-H键强度的原因是由于吡啶分子中具有孤对电子的N原子具有吸引H的作用。酸解离常数(pKa)可以是含有N原子等的某些化合物吸引H的作用程度的指标。

[0116] 如上所述pKa是以负的常用对数来表示从酸中释放氢离子的解离反应中的平衡常数(Ka)的常数。具有较大pKa值的化合物对H具有较强的吸引力。

[0117] 例如,当将pKa为5或更大的化合物用作催化气体时,加速BTCSM气体的分解以加快第一层的形成。另一方面,如果催化气体的pKa过大,从BTCSM分子中分离出来的Cl与催化气体结合,而因此通过这种结合生成的盐(离子化合物)如氯化铵(NH_4Cl)可以起到微粒源的作用。为防止这一点,催化气体的pKa可以设定为不超过11、更具体地为不超过7。具有相对大的pKa(约5.67)的吡啶气体对H具有强的吸引力。同样,由于吡啶气体的pKa不超过7,几乎不产生微粒。

[0118] 如上所述,通过将吡啶作为催化气体与BTCSM气体一起供应,即便在低温(例如150℃或更低)条件下,也可以通过加速BTCSM气体的分解,使得更占主导地形成BTCSM气体化学吸附层而不是BTCSM气体物理吸附层,来形成所述第一层。

[0119] 此外,如上所述,通过将BTCSM气体用作含有Si、C和卤族元素并具有Si-C键的前体气体,即便在相对低温(例如150℃或更低)条件下,可以将C引入第一层。含C的第一层可以在随后执行的步骤2a中被氧化,从而以高浓度形成含C的氧碳化硅(SiOC)层,或以高浓度形成含有C的包括堆叠的 SiOC 层的 SiOC 膜。此外,可以高精度控制 SiOC 层或 SiOC 膜中的C浓度。

[0120] (去除残留气体)

[0121] 在晶片200上形成作为第一层的含有C和Cl的含Si层后,将阀243a关闭以停止供应BTCSM气体。此外,将阀243c关闭以停止供应吡啶气体。此时,在排气管231的APC阀244处于开启状态,处理室201内部通过真空泵246进行真空排气,而处理室201中的BTCSM气体和吡啶气体(其未反应或在促成第一层形成后保留着),从处理室201中除去(去除残留气体)。此时,阀243g-243j处于开启状态,保持将作为惰性气体的 N_2 气体供应到处理室201中。该 N_2 气体起吹扫气体的作用,因此,处理室201中的BTCSM气体和吡啶气体(其未反应或在促成含有C和Cl的含Si层形成后保留着)可以有效地从处理室201中除去。

[0122] 处理室201中的残留气体可以不完全去除,且处理室201的内部可以不完全吹扫。如果处理室201中的残留气体的量很少,这对随后步骤2a不具有不利影响。在这种情况下,无需提供供应到处理室201中的 N_2 气体的高流率。例如,可以将与反应管203(处理室201)大致相同体积的 N_2 气体供应到反应器201中吹扫所述处理室201的内部,使得步骤2a中没有产生不利影响。以这种方式,当处理室201的内部不完全吹扫时,吹扫时间可以缩短,从而提高生产能力。这还可以将 N_2 气体的消耗限制到最低需要。

[0123] 除了BTCSM气体之外,含有Si、C和卤族元素并具有Si-C键的前体气体的实例还可以包括BTCSE气体、TCDMS气体、DCTMS气体、MCPMS气体等。除了吡啶气体之外,催化气体的实例可以包括氨基吡啶气体、甲基吡啶气体、二甲基吡啶气体、噻啶气体、喹啉气体、哌嗪气体、哌啶气体等。除了 N_2 气体之外,惰性气体的实例还可以包括氩气、氦气、氖气、氙气等稀有气体。

[0124] [步骤2a]

[0125] (供应 H_2O 气体+吡啶气体)

[0126] 在步骤1a终止并且残留气体被从处理室201中去除后,将阀243b打开,使 H_2O 气体流入气体供应管232b。通过MFC241b调节 H_2O 气体的流率。流率受调节的 H_2O 气体从气体供应孔250b供应到处理室201中,并通过排气管231排出。此时,在非等离子气氛下将 H_2O 气体供应给晶片200(H_2O 气体供应)。与此同时,将阀243h打开,使作为惰性气体的 N_2 气体流入气体供应管232h。通过MFC241h调节 N_2 气体的流率。将流率受调节的 N_2 气体与 H_2O 气体一起供应到

处理室201内,并通过排气管231排出。

[0127] 另外,与步骤1a中供应吡啶气体一样,将吡啶气体供应给晶片200(吡啶气体供应)。

[0128] 此时,为了防止H₂O气体和吡啶气体被引入喷嘴249a和249d以及缓冲室237中,将阀243g和243j打开,使N₂气体流入气体供应管232g和232j。将N₂气体通过气体供应管232a和232d、喷嘴249a和249d以及缓冲室237供应到处理室201中,并通过排气管231排出。

[0129] 此时,适当地控制APC阀244,以将处理室201的内部压力设定为落入例如1-13300Pa、更具体地133-2666Pa的范围内。通过MFC241b控制的H₂O气体的流率被设定为落入例如1000-10000sccm、更具体地10-1000sccm的范围内。通过MFC241c控制的吡啶气体的流率被设定为落入例如1-2000、更具体地10-1000的范围内。通过MFC241g-241j控制的N₂气体的流率被设定为落入例如100-10000sccm的范围内。将H₂O气体和吡啶气体供应给晶片200的时间段,即气体供应时间(照射时间)被设定为落入例如1-100秒、更具体地5-60秒的范围内。设定加热器207的温度,使得晶片200的温度被设定为落入与步骤1a中的晶片200相同的温度范围,即在例如从室温至150℃、更具体地从室温至100℃、进一步更具体地50-100℃的范围内。

[0130] 供应到处理室201中的H₂O气体经热激活,通过排气管231排出。此时,经热激活的H₂O气体被供应到晶片200。即,流入处理室201的气体是热激活的H₂O气体,而非HCDS气体。因此,热激活的H₂O气体被供应给晶片200而没有引起任何气相反应,并与步骤1a中在晶片200上形成的第一层(含有C和Cl的含Si层)的至少一部分发生反应。这允许用非等离子体对第一层进行热氧化,从而被转变为含有Si、O和C的第二层,即SiOC层。

[0131] 此处,作为催化气体的吡啶气体减弱了H₂O气体中O-H键合力,以加速H₂O气体分解以及H₂O气体和第一层之间的反应。即,如图13B所示,作为催化气体的吡啶气体作用于H₂O气体的O-H键,以减弱O-H键合力。当具有减弱的键合力的H与在晶片200上形成的第一层中所含的Cl反应时,生成氯化氢(HCl)气体并脱附,而失去H的H₂O气体中的O与Cl从其中脱附的且具有至少一部分剩余的C的第一层中的Si结合。

[0132] 此外,在供应H₂O气体和吡啶气体的工艺中,可以根据所需膜组成等来适当地控制吡啶气体的供应量。如果吡啶气体的供应量增加,吡啶气体的效应增强,以增强H₂O气体的氧化能力,而Si-C键容易断裂以脱附C,这导致SiOC层中的C浓度降低。如果吡啶气体的供应量减少,吡啶气体的效应减弱,以降低H₂O气体的氧化能力,而Si-C键容易保持,这导致SiOC层中的C浓度提高。因此,通过适当地调节吡啶气体的供应量,有可能以相关方式改变SiOC层和由SiOC层堆叠形成的SiOC膜中的C浓度、硅(Si)浓度和氧(O)浓度。

[0133] 另外,在供应氧化气体和催化气体的工艺中供应的催化气体的供应量可以独立于在供应前体气体和催化气体的工艺中供应的催化气体的供应量进行调节。即,在两种工艺中的催化气体的供应量可以调节为彼此相同或不同。

[0134] 另外,可以制备将催化气体的供应量或流率设定为不同的数值的多个工艺程序(在其中描述工艺顺序或加工条件的程序)。

[0135] 另外,在低温度例如150℃或更低的条件下,所述SiOC层可能包含相对大量的水(H₂O)。因此,由SiOC层堆叠形成的SiOC膜可以含有大量的水。在SiOC层和SiOC膜中所含的水来自于例如用作氧化气体的H₂O气体。

[0136] (去除残留气体)

[0137] 在步骤2a后,将阀243b关闭以停止供应H₂O气体。另外,将阀243c关闭以停止供应吡啶气体。此时,排气管231的APC阀244处于开启状态,处理室201内部通过真空泵246进行真空排气,而处理室201中的H₂O气体和吡啶气体(其未反应或在促成反应后留存着)或反应产物从处理室201中除去(去除残留气体)。此时,阀243g-243j处于开启状态,保持将作为惰性气体的N₂气体供应到处理室201中。该N₂气体起吹扫气体的作用,其能够进一步提高将处理室201中的H₂O气体和吡啶气体(其未反应或在促成第二层形成后留存着)或反应副产物从处理室201中除去的效应。

[0138] 在处理室201中的残留气体可以不完全去除,且处理室201的内部可以不完全吹扫。如果处理室201中的残留气体的量很少,这对随后的步骤1a没有不利影响。在此情况下,无需提供高流率的N₂气体供应到处理室201中。例如,可以将与反应管203(处理室201)的大致相同体积的N₂气体供应到处理室201中来吹扫处理室201的内部,使得对步骤1a中不产生不利影响。以这种方式,当处理室201的内部不完全吹扫时,可以缩短吹扫时间,从而提高生产能力。这还可以将N₂气体的消耗限制到最低需要。

[0139] 除了H₂O气体之外,氧化气体的实例可以包括过氧化氢(H₂O₂)气体、氢(H₂)+氧(O₂)气、氢(H₂)+臭氧(O₃)气体等。除了吡啶气体之外,催化气体的实例可以包括上述的各种基于胺的气体。除了N₂气体之外,惰性气体的实例可以包括上述的各种稀有气体。

[0140] (执行预定的次数)

[0141] 当包括上述步骤1a和2a的一个系列被执行一次或多次时,(即,预定的次数(n)),可能在晶片200上形成作为第一膜的、具有预定的组成和预定的膜厚度的SiOC膜。所述一个系列可以被重复几次。即,每系列形成的SiOC层厚度被设定为小于所需的厚度,而所述一个系列被重复几次,直到SiOC层达到所需的厚度。

[0142] 此时,当控制每一步骤中的工艺条件如处理室201的内部压力或气体供应时间等时,可以精密地调节SiO层中的元素组分(即Si、O和C组分)的百分比,即Si、O和C组分的浓度,并且可以更密切地控制SiOC膜的组成比例。

[0143] 当所述系列被执行几次时,至少在两个系列后的每个步骤中的短语“将预定气体供应给晶片200”是指“将预定气体供应给晶片200上形成的层,即作为层压体的晶片200的最上面的表面”。短语“在晶片200上形成层”是指“在晶片200上形成层,即在作为层压体的晶片200的最上面的表面上形成层”。这如同上文,并同样适用于对后文将描述的变型方案和其他实施方式中执行几次系列或循环的描述。

[0144] (SiOC膜改性工艺)

[0145] 如上述形成的SiOC膜具有优秀的抗刻蚀性和低的介电常数,尽管其在低温如150℃或更低的条件下形成。然而,该SiOC膜可能具有低的抗灰化性。因此,在本实施方式中,执行了使用NH₃气体作为改性气体将该SiOC膜改性为SiOCN膜的工艺,以形成具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。

[0146] (压力调节和温度调节)

[0147] 处理室201的内部通过真空泵246进行真空排气,以达到所需的压力(真空水平),同时对APC阀244进行反馈控制(压力调节)。同样,处理室201通过加热器207加热,使得晶片200达到所需温度。此处,基于通过温度传感器263检测到的温度信息,对加热器207的电传

导状态进行反馈控制,直到处理室201内部达到所需的温度分布(温度调节)。在此过程中,连续地执行通过旋转机构267使晶舟217和晶片200旋转。

[0148] (NH₃气体供应)

[0149] 将阀243d打开,使NH₃气体流入气体供应管232d。通过MFC241d调节NH₃的流率。流率受调节的NH₃气体从气体供应孔250d供应到处理室201中,并从气体供应孔250e供应到处理室201中,并从排气管231排出。此时,将NH₃气体供应给晶片200(NH₃气体供应)。与此同时,将阀243j打开,使惰性气体如N₂气体流入气体供应管232j。通过MFC241j调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与NH₃气体一起供应到处理室201内,并从排气管231排出。

[0150] 此时,为了防止NH₃气体被引入喷嘴249a-249c中,将阀243g-243i打开,使N₂气体流入气体供应管232g-232i。将N₂气体通过气体供应管232a-232c和喷嘴249a-249c供应到处理室201中,并从排气管231排出。

[0151] 此时,适当地调节APC阀244,以将处理室201的内部压力设定落入例如低于大气压、更具体地1-13300Pa(0.0075-100Torr)、或进一步更具体地在133-2666Pa(1-20Torr)的范围内。通过MFC241d控制的NH₃气体的流率被设定为落入例如1-2000sccm、更具体地在10-1000sccm的范围内。通过MFC241g-241j控制的N₂气体的流率被设定为落入例如100-10000sccm的范围内。将NH₃气体供应给晶片200的时间段被设定为落入例如1-120分钟、更具体地10-120分钟的范围内。

[0152] 此时,设定加热器207的温度,使得晶片200的温度被设定为高于在上述的形成SiOC膜的工艺中的晶片200的温度。具体地,晶片200的温度被设定为落入例如200-900℃、更具体地200-700℃,或进一步更具体地200-600℃的范围内。考虑到热负载和晶片200经历的热历史而确定该温度范围。即,如果晶片200的温度超过了900℃,热负载可能过大,其可能对在晶片200上形成的半导体设备的电特性具有影响。当晶片200的温度被设定为至少900℃或更低时,限制热负载对电特性的影响是可能的。具体地,在待热处理SiOC膜形成于其上的晶片200被制备用于存储设备的情况下,晶片200可以承受约900℃的温度。即便晶片200被制备用于逻辑装置,晶片200也可以承受最高700℃的温度。当晶片200的温度被设定为600℃或更低时,容易更可靠地避免对设备结构的热损伤。另一方面,当晶片200的温度被设定为低于200℃时,对SiOC膜的改性效应被降低,而NH₃气体供应时间(即,改性时间)被延长,这造成生产力的劣化。当晶片200的温度被设定为200℃或更高时,适当地促进对SiOC膜的改性,从而使改性时间保持在实际处理时间之内。因此,晶片200的温度可以被设定为200-900℃,更具体地200-700℃,或进一步更具体地200-600℃。

[0153] 供应到处理室201中的NH₃气体通过热激活,并从排气管231排出。此时,热激活的NH₃气体被供应到晶片200。即,流入处理室201的气体是热激活的NH₃气体而非BTCSM气体、H₂O气体和吡啶气体。因此,热激活的NH₃气体被供应给晶片200而没有引发任何气相反应,并与通过执行预定次数的步骤1a和步骤2a在晶片200上形成的第一膜(SiOC膜)的至少一部分发生反应。这允许该SiOC膜通过非等离子体进行热改性,从而转变为含有Si、O、C和N的第二膜,即SiOCN膜。

[0154] 此时,由于晶片200的温度被设定为如上所述的相对高的温度,NH₃气体和SiOC膜的反应被促进,使得N组分可以被引入SiOC膜中。另外,由于晶片200的温度被设定为高于在上述形成SiOC膜的工艺中的晶片200的温度,如果SiOC膜如上所述包含大量的水,则所述水

会容易从所述膜脱附。在SiOC膜中的失水部分中产生了微小的孔(或空间),从而使得SiOC膜多孔。由于N进入没有水的孔,N组分甚至更可能被引入SiOC膜,并因此所述改性在基本上整个SiOC膜上执行。此时,引入SiOC膜的N组分的至少一部分可以与SiOC膜中的Si形成Si-N键。

[0155] 另外,所述SiOC膜改性是在通过上述温度调节,将晶片200的温度增加至并稳定地保持在所需温度之后执行的。即,对SiOC膜改性的工艺表明了晶片200的温度被保持在预定温度的状态下,NH₃气体被供应给晶片200的持续时间。然而,在上述调节晶片200的温度的工艺中,当增加晶片200的温度时,SiOC膜改性可以通过开始将NH₃气体供应给晶片200在某一时刻开始。可替代地,后文将描述的在吹扫处理室201内部的过程中执行的降低晶片200的温度可以在供应NH₃气体的期间开始,然后SiOC膜改性可以继续,同时降低晶片200的温度。以这种方式,NH₃气体的供应在调节(升高)晶片200的温度的工艺和降低晶片200的温度的工艺中的至少一些时间段内执行,而这些时间段可以被包括在改性SiOC膜的工艺中。然而,如上所述的调节晶片200的温度达到的所需温度是适于将N引入SiOC膜中的温度。因此,在低于所述理想温度的温度下,当升高或降低晶片200的温度时,可以限制将N引入SiOC膜或使其根本不发生,并且将限制所述改性或使其根本不发生。因此,所述改性在晶片200的温度保持在所需温度的特定温度下执行。这允许将N引入SiOC膜的速率或量稳定,从而获得具有更高质量和更稳定特性的薄膜。

[0156] (去除残留气体并吹扫)

[0157] 其后,将阀243d关闭以停止供应NH₃气体。此时,排气管231的APC阀244处于开启状态,处理室201内部通过真空泵246进行真空排气,而留在处理室201中未反应的NH₃气体或在促成反应后留存的NH₃气体或反应产物从处理室201中除去(去除残留气体)。此时,阀243g-243j处于开启状态,保持将作为惰性气体的N₂气体供应到处理室201中。该N₂气体起吹扫气体的作用,其能够进一步提高将留在处理室201中未反应的NH₃气体或在促成SiOC膜形成后留存的NH₃气体或反应副产物从处理室201中除去的效果(吹扫)。

[0158] 除了NH₃气体之外,作为包含选自C和N中至少一种的改性气体的实例可以包括含有N和H两种元素的非基于胺的气体,如二氮烯(N₂H₂)气体、肼(N₂H₄)气体、N₃H₈气体等。除了N₂气体之外,惰性气体的实例可以包括上述多种稀有气体。

[0159] (返回大气压力)

[0160] 在处理室201的内部通过惰性气体吹扫之后,在阀243g-243j打开的状态下,随着继续将作为惰性气体的N₂气体从每个气体供应管232g-232j供应到处理室201中,处理室201的内部气氛被惰性气体替换(惰性气体替换),并且处理室201的内部压力返回大气压(返回大气压)。

[0161] 另外,使晶片200的温度降至低于200℃,更具体地接近室温(降温过程)。即,通过调节加热器207的电传导状态或停止对加热器207的电传导,使晶片200的温度下降。通过在吹扫和返回大气压力的同时对晶片200执行这种温度降低,晶片200的温度可以通过吹扫气体如N₂气体的冷却效应,在更短时间内降至预定的温度。然而,如上所述,降低晶片200温度的降温过程可以在NH₃气体的供应过程期间开始。即便在此情况下,晶片200的温度可以通过NH₃气体的冷却效应,在更短时间内降至预定的温度。

[0162] (卸载晶舟和卸载晶片)

[0163] 其后,用晶舟升降机115降低密封盖219,以打开反应管203的底部,同时将处理过的晶片200从歧管209的底部运出反应管203,其中晶片200由晶舟217支撑(卸载晶舟)。然后,处理过的晶片200从晶舟217中卸载(卸载晶片)。

[0164] (3) 一些优势

[0165] 本实施方式提供了一个或多个如下的优势。

[0166] (a) 根据本实施方式的成膜顺序,在SiOC膜形成工艺的步骤1a中,BTCSM气体作为前体气体被供应给晶片200。以这种方式,通过使用含有Si、C和Cl并具有Si-C键的前体气体,特别是在一个分子中含有C、Cl和至少两个Si并具有Si-C键的前体气体,可能形成含有高浓度的C的膜,即具有高C浓度的SiOC膜。因此,可能获得具有高抗刻蚀性和低介电常数的SiOC膜。

[0167] 在催化气体被用于在低温条件下形成薄膜如SiO膜的情况下,容易形成具有高湿刻蚀速率(WER)的膜,即对于例如1%浓度的氢氟酸(1%HF水溶液)具有低抗刻蚀性的膜。尽管C被包含在膜中会增强膜的抗刻蚀性,但当膜在例如150℃或更低的温度形成时,难以将C引入到SiO膜中。

[0168] 因此,本实施方式采用含有Si、C和Cl并具有Si-C键的前体气体,例如BTCSM气体。因此,在晶片200上形成作为初始层的第一层的步骤中,由于C可以被引入到第一层,可以形成具有足够C浓度的SiOC膜。另外,可以高精度地控制SiOC膜中的C浓度。

[0169] 因此,可能获得具有高抗刻蚀性和低介电常数的SiOC膜。

[0170] (b) 根据本实施方式的成膜顺序,在SiOC膜改性的工艺中,将NH₃气体供应给晶片200,由此将该SiOC膜改性为SiOCN膜。因此,可能获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。

[0171] 含C的SiOC膜可能具有低抗灰化性和低抗干刻蚀性。因此,SiOC膜抗HF的刻蚀性可以使用O₂等离子体通过灰化或干刻蚀等而被减弱。据信这是由于O₂等离子体的强氧化能力进一步氧化了SiOC膜并在膜中形成了许多C-O键。与O键合的C被转化为CO气体或CO₂气体,并容易从SiOC膜脱附。因此,据信SiOC膜中的C浓度通过灰化等而被降低了,这其导致具有低抗刻蚀性的膜。

[0172] 因此,在本实施方式中,NH₃气体被用作改性气体并将N引入到SiOC膜中。以这种方式,通过将新元素如N引入到SiOC膜中,Si、O和C中每一个的成键状态变得与改性前的SiOC膜中的不同。因此,可能防止在使用O₂等离子体的灰化等中C-O键形成于膜中或防止C从膜中脱附。因此,可能相对于改性前的SiOC膜改善了膜的抗灰化性,即抗氧化性。即,可能防止所述膜对HF的抗刻蚀性由于灰化等而劣化。因此,可能获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。

[0173] (c) 根据本实施方式的成膜顺序,可以获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。因此,当这样的薄膜被应用于多种类型的半导体设备时,较不可能产生信号延迟,从而实现了高速操作的高集成化半导体设备。

[0174] 最近对半导体设备的高集成度存在需求,所述半导体设备包括存储设备,如闪存、DRAM(动态随机存取存储器)、SRAM(静态随机存取存储器)等、逻辑设备等。为了满足这种需求,已经提出了通过减少间距(对应于图案宽度和图案间隔之和),来小型化图案并减小单个半导体设备尺寸的方法。

[0175] 因此,例如,为了处理晶体管的小型化,已经回顾了将低介电常数薄膜用于侧壁间隔物(SWS)(其为栅电极的外围结构)。多层布线层也可以高度促成半导体设备的高集成度。在这种情况下,低介电常数(低k)薄膜经常被用作层间绝缘膜,以使精细图案彼此分离,或使设备或布线层在3D结构如多层布线层中彼此分离。以这种方式,通过将低k薄膜用于SWS或层间绝缘膜,可能限制可能由静电感应等引起的信号延迟。

[0176] 在本实施方式中,通过形成SiOC膜然后对其改性而将所述SiOC改性为SiOCN膜。因此,可以获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜,其可以导致高速且高集成化的半导体设备。

[0177] (d) 本实施方式的基材处理装置可以包括多个气体供应管线,用于多种气体如前体气体、催化气体、氧化气体、改性气体等,并且可以被构造为供应一种或多种选自多种类型的具有不同分子结构的气体。利用这种构造,容易根据所需膜组成等来供应选自所述多种类型气体的特定的前体气体、催化气体、氧化气体或改性气体。因此,可能使用单个基材处理装置高重现性地形成具有不同组成比例和膜质量的通用薄膜。另外,可能保证添加或更换气体种类的装置可操作性的自由度。

[0178] (e) 在本实施方式的基材处理装置中,对不同种类的气体(即,不同的气体系统)可以制备多个用于成膜的工艺程序(在其中描述工艺顺序或加工条件的程序)。另外,在本实施方式的基材处理装置中,对于不同的工艺条件,例如将每种气体如催化气体的供应量或流率设定为不同的数值,可以制备多个工艺程序。利用这些工艺程序,容易根据所需膜组成、膜质量、膜厚度等,从所述多种类型的气体中选择特定的前体气体、催化气体、氧化气体或改性气体,并选择其流率等。操作者可以根据所需膜组成等,根据选自所述多个工艺程序的合适的工艺来操作成膜工艺。因此,可能使用单个基材处理装置,高重现性地形成具有不同组成比例和膜质量的通用薄膜。另外,可以降低操作者的操作负担(输入工艺流程和工艺条件的负担),并因此可以迅速启动对基材的加工,同时避免操作误差。

[0179] (4) 实施方式的变型

[0180] 接下来,将通过参考图5B、6A和6B来描述本实施方式的变型。

[0181] (变型方案)

[0182] 在上述SiOC膜的改性工艺中,例如,通过选择不同种类的待供应的改性气体,可以选择除了N之外的元素作为待加入SiOC膜中的元素。

[0183] 即,在SiOC膜的改性工艺中,可以通过从包含不同元素的多种类型改性气体(即,多种类型的包含选自C和N中至少一种的改性气体)中选择和供应特定的改性气体(含碳(C)的改性气体、含氮(N)的改性气体,或含C和N的改性气体)来选择将包含在SiOC膜中的元素。

[0184] 为了从多种类型的改性气体中选择和供应特定的改性气体,可以通过从多个供应管线选择特定的改性气体来供应所述特定的改性气体,所述供应管线用于供应多种类型包含不同元素的改性气体或多种类型具有不同分子结构的改性气体。如上所述,在图4和5A所示的成膜顺序的实例中,通过选择NH₃气体供应管线来供应NH₃气体作为特定的改性气体。另外,如图5B所示,在本实施方式的变型方案的成膜顺序的实例中,通过选择C₃H₆气体供应管线来供应C₃H₆气体作为特定的改性气体。以这种方式,通过使用C₃H₆气体而不是NH₃气体作为改性气体,可能获得进一步包含C的SiOC膜,即,具有比改性前SiOC膜的C浓度甚至更高的C浓度的SiOC膜,其不同于上述实施方式中所获得的SiOCN膜。此处,所述进一步包含C的SiOC

膜可以被称作掺杂(添加)C的SiOC膜。

[0185] 在本变型中,除了上述NH₃气体供应工艺,执行了包括将C₃H₆气体供应给晶片200的工艺SiOC膜改性工艺。下面将描述将C₃H₆气体供应给晶片200的顺序。

[0186] (C₃H₆气体供应)

[0187] 在通过执行预定次数的与上述步骤1a和2a相同的步骤并进行压力调节和温度调节而在晶片200上形成了SiOC膜之后,将阀243f打开,使C₃H₆气体流入气体供应管232f。通过MFC241f调节C₃H₆气体的流率。流率受调节的C₃H₆气体通过气体供应管232c从气体供应孔250c供应到处理室201中,并从排气管231排出。此时,将C₃H₆气体供应给晶片200(C₃H₆气体供应)。与此同时,将阀243i打开,使惰性气体如N₂气体流入气体供应管232i。通过MFC241i调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与C₃H₆气体一起供应到处理室201内,并从排气管231排出。

[0188] 供应到处理室201中的C₃H₆气体被热激活,并从排气管231排出。此时,将热激活的C₃H₆气体供应给晶片200。即,流入处理室201的气体是热激活的C₃H₆气体而非BTCSM气体、H₂O气体和吡啶气体。因此,热激活的C₃H₆气体被供应给晶片200而没有引发气相反应,并与通过执行预定次数的与步骤1a和步骤2a相同的步骤在晶片200上形成的SiOC膜的至少一部分发生反应。这允许该SiOC膜通过非等离子体进行热改性,从而转变为含有Si、O和C的薄膜,即进一步包含C的SiOC膜。

[0189] 此时,通过将晶片200的温度设定为相对高的温度,促进了C₃H₆气体和SiOC膜的反应,使得C₃H₆气体中的C组分可以被引入SiOC膜中。另外,通过将晶片200的温度设定到高于在形成SiOC膜的工艺中晶片200的温度,如果SiOC膜包含大量的水,所述水容易从所述膜脱附。在SiOC膜中在失水部分中产生了微小的孔(或空间),从而使得SiOC膜多孔。在C进入没有水的孔时,C组分甚至更易于被引入SiOC膜,因此所述改性被执行于基本上整个SiOC膜。此时,引入到SiOC膜的C组分的至少一部分可以与膜中的Si形成Si-C键。

[0190] 以这种方式,通过将形成的SiOC膜改性为进一步含C的SiOC膜,可能获得具有高抗灰化性的薄膜。这是因为,随着在改性后的SiOC膜具有比改性前的SiOC膜更高的C浓度,即使由于例如灰化,一定量的C从前者中脱附,前者中的C浓度仍然可以比后者中的C浓度保持在较高的水平。当SiOC膜进一步包含C而不是N时,可以改善对热磷酸的湿蚀刻速率。当SiOC膜进一步包含C而不是N时,介电常数可以比改性前的SiOC膜更低。

[0191] 在将形成的SiOC膜改性为进一步包含C的SiOC膜之后,阀243f关闭,以中止C₃H₆气体的供应。

[0192] 此时,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如改性气体和N₂气体)的供应量和供应时间,晶片200的温度等可以与上述图4和图5A的顺序的工艺条件相同。当供应C₃H₆气体时,如上述实施方式一样,执行了N₂气体的供应,以防止C₃H₆气体被引入不在使用中的喷嘴249a、249b和249d以及缓冲室237中。

[0193] 除了C₃H₆气体之外,作为含C的改性气体的包含选自C和N中至少一种的改性气体的实例可以包括基于烃的气体如乙烯(C₂H₄)气体和甲烷(CH₄)气体、单甲基硅烷(CH₃SiH₃)气体等。除了N₂气体之外,惰性气体的实例可以包括上述多种稀有气体。

[0194] 可替代地,可以使用其他含有C和N的改性气体。在这种情况下,可以形成进一步含有C和N的SiOCN膜。含有C和N的改性气体的实例可以包括含C气体如C₃H₆气体、含N气体如NH₃

气体、含C和N的气体如基于胺的气体,等等。基于胺的气体的实例可以包括三乙胺((C₂H₅)₃N,缩写:TEA)气体、二乙胺((C₂H₅)₂NH,缩写:DEA)气体、单乙胺((C₂H₅)NH₂,缩写:MEA)气体、三甲胺((CH₃)₃N,缩写:TMA)气体、单甲胺((CH₃)NH₂,缩写:MMA)气体,等等。

[0195] 以这种方式,通过使用含有C和N的改性气体来形成进一步含有C和N的SiOCN膜,C浓度可以比改性之前的SiOC膜中的更高,并且膜中每种元素的成键状态可以因新引入的N而改变,从而获得具有甚至更高抗灰化性的膜。

[0196] 如上所述通过改变供应给晶片200的气体类型而改变膜组成等的方法还可以应用于,例如,形成SiOC膜的工艺。

[0197] 即,在上述供应前体气体和催化气体的工艺中,通过从供应的前体气体(例如,BTCSE气体、BTCSE气体、TCDMS气体、DCTMS气体和MCPMS气体)中选择合适的合适的气体,可以控制SiOC层和进一步由SiOC层堆叠形成的SiOC膜中的C浓度。换言之,在供应前体气体和催化气体的工艺中,通过从多种类型具有不同分子结构的前体气体中选择特定的前体气体,可以控制SiOC层和SiOC膜中的C浓度。

[0198] 可以通过前体气体的选择类型来控制SiOC膜中的C浓度,因为前体气体的分子结构中的C排列彼此不同。在一个分子中具有Si-C-Si键或Si-C-C-Si键的基于亚烷基卤硅烷的前体气体,如BTCSE气体或BTCSE气体,具有其中在Si之间插入C的分子结构。因此,该前体气体保持了其中许多Cl与剩余的Si成键手(bonding hand)结合的状态。例如,在BTCSE气体和BTCSE气体中,Cl与4个Si成键手中的3个结合。据信在一个分子中包含许多Cl增强了BTCSE气体和BTCSE气体的反应性。因此,当例如使用BTCSE气体或BTCSE气体时,改善了SiOC膜的沉积速率。提高沉积速率导致了使用BTCSE气体或BTCSE气体的成膜过程的可用条件范围(工艺窗口)的扩展。以这种方式,由于可以从扩展的工艺窗口中选择成膜条件以获得理想的C浓度,所以容易提高SiOC膜中的C浓度。还可以提高SiOC膜中的C浓度的可控性。包含在SiOC膜中的C数比TCDMS气体等中更小。然而,据信其对提高SiOC膜中的C浓度具有不利的作用。本发明人已经确认,在提高C浓度上,BTCSE气体优于TCDMS气体。

[0199] 具有与Si结合的烷基(如甲基)的基于烷基卤硅烷的前体气体,例如TCDMS气体、DCTMS气体或MCPMS气体,具有其中基于氯硅烷的前体气体中的一些氯基被甲基取代的分子结构。气体分子中的Cl的数目减少得越多,TCDMS气体、DCTMS气体或MCPMS气体的反应进行得相对缓慢,这更有可能获得更致密的SiOC膜。因此,即使SiOC膜具有被适度限制的C浓度,也可能保持高抗刻蚀性。在对TCDMS气体和DCTMS气体的比较中,已经确认了分子中包括甲基(即许多C)的DCTMS气体更有利于将C引入所述膜的操作。

[0200] 类似地,在供应氧化气体和催化气体的工艺中,根据所需膜组成等,可以适当地选择供应的催化气体的类型。例如,据信具有不同分子结构的催化气体具有不同的催化作用强度。还据信这种催化作用的差异是通过选择的催化气体种类对SiOC膜中膜组成的可控性的一个因素。例如,如果选择具有大的pKa值(作为催化作用指数)的催化气体,氧化气体的氧化能力被增强,Si-C键断裂,因此C浓度趋于下降。如果选择具有小的pKa值的催化气体,氧化气体的氧化能力被减弱,Si-C键保持,因此C浓度趋于上升。作为对SiOC膜中膜组成的可控性的其他因素,可以考虑多种因素,包括与多种催化气体的催化反应、生成的盐等有关的多种材料的蒸气压差异、pKa值差异等及其组合。以这种方式,通过从多种类型的具有不同分子结构的催化气体中选择和供应特定的催化气体,可能控制SiOC层和SiOC膜中的C浓

度。

[0201] 在供应氧化气体和第二催化气体的工艺中供应的催化气体的类型可以与在供应前体气体和第一催化气体的工艺中供应的催化气体的类型相同或不同。

[0202] 在选择前体气体和催化气体的类型时,可以通过控制SiOC膜中的C浓度相对地改变Si浓度和O浓度。即,SiOC膜的组成可以彻底地改变,或可替代地,可以出于对SiOC膜的组成整体控制的目的,可以选择前体气体和催化气体的类型。

[0203] 当执行了几次上述步骤1a和2a的系列时,前体气体和催化气体的类型可以在执行过程中改变。当执行几次步骤1a和2a的系列时,催化气体的供应量可以在执行过程中改变。因此,SiOC膜的C浓度可以在膜厚度方向上改变。

[0204] (其他变型)

[0205] 在以上实施方式中已经说明了SiOC膜形成工艺和SiOC膜改性工艺在其中待处理的晶片200被容纳在相同的处理室201中的状态下执行。在本变型方式中,SiOC膜形成工艺和SiOC膜改性工艺在不同的、待处理晶片200容纳于其中的处理室中执行。

[0206] 具体地,如图6A和6B所示,例如,如同以上实施方式一样,在图1和2所示的基材处理装置(下文称为第一基材处理部件)的处理室201(下文称为第一处理室)中执行SiOC膜形成工艺。通过控制器121(下文称为第一控制部件)控制构成第一基材处理部件的多种组件的操作。然后,在执行包括与上述步骤1a和2a相同的步骤1b和2b的系列预定次数后,按顺序执行了处理室中的吹扫、返回大气压力、卸载晶舟和卸载晶片。

[0207] 随后,对从晶舟217上卸载的晶片200上形成的SiOC膜的改性工艺在不同于处理室201的其他处理室中执行。这个其他处理室(下文称为第二处理室)用于独立的基材处理装置(下文称为第二基材处理部件)中,所述独立的基材处理装置类似于以上实施方式中使用的基材处理装置,但不同于在其中执行SiOC膜形成工艺的基材处理装置。通过第二控制部件控制构成第二基材处理部件的多种组件的操作。在第二基材处理部件中,如在上面的第一基材处理部件的实施方式中,按顺序执行了卸载晶舟和卸载晶片。另外,如同以面的实施方式的SiOC膜的改性工艺一样,执行了压力调节、温度调节、NH₃气体供应和残留气体去除。此后,如同以上实施方式一样,按顺序执行了处理室中的吹扫、返回大气压力、卸载晶舟和卸载晶片。

[0208] 在以上工艺中,基材处理系统主要被构造为具有用于形成SiOC膜的第一基材处理部件和用于改性SiOC膜进行的第二基材处理部件。

[0209] 如上所述,可以在相同的处理室201(即,原位)或不同处理室(即,非原位)中执行SiOC膜的形成工艺和SiOC膜的改性工艺。当原位执行两个工艺时,晶片200可以始终在其中晶片200被置于真空而不暴露于空气的状态下进行处理。因此,可以以高稳定性执行成膜工艺。当非原位执行两个工艺时,可以将每个处理室的内部温度预设每个工艺中的处理温度或接近于处理温度的温度,从而缩短温度调节所需时间。因此,可能提高收率。

[0210] SiOC膜在其中进行改性的处理室可以是包括用于热处理的加热处理炉和用于扩散的扩散炉的处理室,其不同于以上实施方式的基材处理装置。该基材处理系统可以被构造为如上所述的一组独立操作类型的装置,其中第一基材处理部件与第二基材处理部件分离,或单个集群类型的装置,其中第一和第二基材处理部件被安装在相同的操作台上。该基材处理系统还可以在与图4和5A所示的顺序相同的工艺条件下形成薄膜。

[0211] 第二个实施方式

[0212] 接下来,将描述本公开的第二个实施方式。

[0213] (1) 膜形成工艺

[0214] 在以上实施方式中,已经说明了通过执行预定次数的包括步骤1a和2a的系列而形成SiOC膜,然后通过改性气体对SiOC膜进行改性。在第二实施方式中,通过执行预定次数的循环,形成SiOCN膜,所述循环包括将SiOC层(其通过与上述步骤1a和2a相同的步骤1c和2c形成)改性为进一步包含N的SiOCN层。在第二实施方式中,如同第一实施方式一样,使用了图1和2所示的基材处理装置。在下面说明中,通过控制器121控制构成基材处理装置的多种组件的操作。

[0215] 如图7和8A所示,在第二实施方式中,将描述一个实例,其中通过执行预定次数的循环,在晶片200上形成了SiOCN膜作为包含Si、O、C和N的薄膜,所述循环包括:将作为前体气体的BTCSM气体和作为第一催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤1c);将作为氧化气体的H₂O气体和作为第二催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤2c);以及将作为包含选自C和N中至少一种的改性气体的含N改性NH₃气体供应给晶片200(步骤3c)。

[0216] 在此情况下,在将NH₃气体供应给晶片200的操作中,将等离子激发的NH₃气体供应给晶片200。

[0217] 这个顺序与第一实施方式的成膜顺序的不同之处在于供应等离子激发的NH₃气体的步骤3c以及步骤的执行顺序。该顺序的步骤1c和2c与在第一实施方式中的相同。下文将描述本实施方式的步骤3c和步骤的执行顺序。

[0218] **【步骤3c】**

[0219] (NH₃气体供应)

[0220] 在步骤2c被终止从而从处理室201中除去残留气体后,将阀243d打开,使NH₃气体流入气体供应管232d。通过MFC241f调节NH₃气体的流率。流率受调节的NH₃气体从气体供应孔250a供应进入缓冲室237中。此时,通过高频电源273经由匹配器272将高频(RF)功率施用至棒状电极269和270之间,供应进入缓冲室237中的NH₃气体被等离子激发。等离子激发的NH₃气体作为活性物质,从气体供应孔250e被供应进入处理室201中,并从排气管231排出。此时,将等离子活化(激发)的NH₃气体供应给晶片200(NH₃气体供应)。与此同时,将阀243j打开,使N₂气体流入气体供应管232j。通过MFC241j调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与NH₃气体一起供应到处理室201内,并从排气管231排出。此时,如同第一实施方式一样,适当地执行N₂气体供应,以便防止NH₃气体被引入不在使用中的喷嘴249a-249c等。

[0221] 此时,适当地调节APC阀244,以将处理室201的内部压力被设定为落入例如低于大气压、更具体地1-13300Pa(0.0075-100Torr)、或进一步更具体地在133-2666Pa(1-20Torr)的范围内。通过MFC241d控制的NH₃气体的流率被设定为落入例如1-2000sccm、更具体地在10-1000sccm的范围内。通过MFC241g-241j控制的N₂气体的流率被设定为落入例如100-10000sccm的范围内。将NH₃气体供应给晶片200的时间段被设定为落入例如1-100秒、更具体地5-60秒的范围内。

[0222] 设定加热器207的温度,使得晶片200的温度被设定为与步骤1c和2c中的晶片200相同的温度范围,即,室温至150℃、更具体地室温至100℃,或进一步更具体地50-100℃的范围内。高频电源273施加在棒状电极269和270之间的高频功率被设定为落入50-1000W的

范围内。

[0223] 此时,流入处理室201中的气体是等离子激发的 NH_3 气体并含有活性物种,例如N自由基(N^*)。另外,BTC SM 气体、 H_2O 气体和吡啶气体并不流入201中。因此,激活的 NH_3 气体被供应给晶片200而没有引发任何气相反应。步骤1c和2c中晶片200上形成的作为第二层的 SiOC 层主要通过该活性物种改性。该活性物种的能量比第一实施方式中的热激活的 NH_3 气体的能量高。因此,通过将该活性物种的能量提供给 SiOC 层, SiOC 层中包括的 Si-O 键和 Si-C 键的至少一部分断裂。作为活性物种的 N^* 与和剩余的 Si 成键手(其与 O 或 C 分离)耦合。以这种方式,据信引入 SiOC 层中的至少一部分 N 形成了 Si-N 键。另外,一些 N 可以与剩余的 O 或 C 键耦合,以形成 N-O 键或 N-C 键。

[0224] 以这种方式,作为第二层的 SiOC 层被转换(改性)为含有 N 的第三层,即 SiOCN 层。

[0225] (去除残留气体)

[0226] 在晶片200上形成作为第三层的 SiOCN 层后,停止高频电源向棒状电极269和270之间施用高频功率。另外,将阀243d关闭以中止供应 NH_3 气体。此时,以与第一实施方式相同的顺序从处理室201中除去残留气体。

[0227] 除了 NH_3 气体之外,作为含 N 改性气体,包含选自 C 和 N 中至少一种的改性气体的实例可以包括上述含 N 气体。除了 N_2 气体之外,惰性气体的实例可以包括上述多种稀有气体。

[0228] (执行预定的次数)

[0229] 当将包括步骤1c、2c和3c的一个循环执行一次或多次(即,预定的次数(n))时,可能在晶片200上形成具有预定组成和预定膜厚度的 SiOCN 膜。所述一个循环可以被重复几次。即,每个循环形成的 SiOCN 层的厚度可以被设定为小于所需的膜厚度,并且将所述一个循环重复数次,直到获得所需的膜厚度。

[0230] 其后,以与第一实施方式相同的顺序执行了吹扫、返回大气压力、卸载晶舟和卸载晶片,然后结束第二实施方式的膜形成工艺。

[0231] (2) 一些优势

[0232] 除了第一实施方式的优势之外,第二实施方式提供了一个或多个如下优势。

[0233] (a) 根据本实施方式的成膜顺序,在步骤3c中,将等离子激发的 NH_3 气体供应给晶片200。因此,该 NH_3 气体保持比热激活的 NH_3 气体更加活泼,并且 NH_3 气体对 SiOC 层的改性作用可以显著增强。作为活性物质引入 SiOC 层的 N^* 主要与 Si 等结合,并更坚固和稳定地包含在 SiOC 层中。即,通过该改性工艺获得的 SiOCN 层可以是含有许多 Si-N 键的更坚固和稳定的层。因此,生成的 SiOCN 层可以是高质量薄膜。

[0234] (b) 根据本实施方式的成膜顺序,在步骤3c中,将等离子激发的 NH_3 气体供应给晶片200。对 SiOC 层的改性作用可以被所述等离子激发的 NH_3 气体显著地增强。

[0235] 因此, SiOC 层的改性即使在低温(例如 150°C 或更低)条件下也可以充分地执行,这可以导致晶片200所经历的热历史的进一步改善。

[0236] 例如,低熔点金属材料已越来越多地被用于晶体管的栅极。因此,用作SWS(侧壁间隔物)或层间绝缘膜的低 k 薄膜必须在低温(例如 150°C 或更低,有时 100°C 或更低)条件下形成。

[0237] 在本实施方式中,通过在低温(例如 150°C)条件下执行 SiOC 膜的形成工艺和 SiOC 膜的改性工艺,形成了 SiOCN 膜。因此,可以获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜,这可

以导致高速且高集成化的半导体设备。

[0238] (c) 根据本实施方式的成膜顺序,步骤3c中的晶片200的温度被设定为等于步骤1c和2c中的晶片200的温度。因此,例如,在执行预定次数的包括步骤1c、2c和3c的循环时,可以执行每一步骤而不在中途进行温度调节。因此,可以节省升高或降低晶片200的温度的所需时间,从而减少每一个循环的处理时间,并因而减少了总处理时间。

[0239] (3) 变型

[0240] 接下来,将描述本实施方式的变型。

[0241] 如图8B所示,在一个变型方案中,对于SiOC层的改性工艺,可以用包含C和N的改性气体代替含N的改性气体。作为包含C和N的改性气体,可以使用包括含C气体和含N气体的气体。例如,可以将C₃H₆气体和NH₃气体等离子激发,并平行地供应给晶片200。在此情况下,可以在处理室201内通过供应进入处理室201的NH₃气体的等离子体间接激发C₃H₆气体。可替代地,作为包含C和N的改性气体,例如,可以将基于胺的气体等离子激发,并供应给晶片200。在此情况下,所述基于胺的气体可以从安装在缓冲室237之外而在处理室201之内的喷嘴供应,并可以在处理室201内被供应到处理室201中的辅助气体如N₂气体间接激发。因此,可以获得进一步包含C和N的SiOCN膜。

[0242] 在另一个变型中,对于SiOC层的改性工艺,可以用包含C的改性气体代替含N的改性气体。作为包含C的改性气体,例如,C₃H₆气体可以被辅助气体间接等离子激发并供应给晶片200。因此,可以获得进一步包含C的SiOC膜。

[0243] 在另一个变型中,对于SiOC层的改性工艺,作为含C的改性气体,不是将等离子激发的C₃H₆气体供应给晶片200,可以将非等离子激发的C₃H₆气体与作为催化气体的吡啶气体一起供应给晶片200。当将所述非等离子激发的C₃H₆气体和所述吡啶气体一起供应时,在低温(例如150℃或更低)条件下,可以激活该C₃H₆气体,并且可以通过该激活的C₃H₆气体对SiOC层进行改性。另外,SiOC层改性工艺中的晶片200的温度可以等于SiOC层形成工艺中的晶片200的温度,而且每一个循环的处理时间可以被减少。

[0244] 在这些变型方案中,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如改性气体和N₂气体)的供应量和供应时间、晶片200的温度等可以与上述图7和8A的顺序的工艺条件相同。如果使用催化气体,催化气体的流率可以设定为落入1-2000sccm,更具体地10-1000sccm的范围内。在供应每种气体时,如是上述实施方式一样,执行N₂气体的供应以防止每种气体被引入不在使用中的喷嘴249a-249d以及缓冲室237中。

[0245] 在第二实施方式及其变型中,执行了预定次数的循环,所述循环包括将几种气体依次供应给晶片200的工艺。然而,如同第一实施方式一样,通过执行预定次数的包括与步骤1a和2a相同的步骤的系列,可以首先在晶片200上形成SiOC膜。然后,改性气体可以被等离子激发并供应给晶片200,或可以将作为改性气体的C₃H₆气体与吡啶气体一起供应给晶片200。以这种方式,可以将所述SiOC膜改性为进一步含有C和/或N的SiOC膜或SiOCN膜。即使在此情况下,工艺条件可以是与图7和8A的顺序相同的工艺条件。

[0246] 然而,在其中通过将C₃H₆气体与吡啶气体一起供应给晶片200来改性SiOC膜的情况下,晶片200的温度可以被设定为高于SiOC膜形成工艺中的晶片200的温度。具体地,晶片200的温度可以被设定为等于第一实施方式的SiOC膜改性工艺中的晶片200的温度。如果SiOC膜改性工艺中的晶片200的温度近似等于图4和5A所示顺序的SiOC膜形成工艺中的晶

片200的温度,尽管可以实现对至少SiOC膜的表面改性的效果,存在通过C₃H₆气体的改性不对整个膜执行的可能性。当SiOC膜改性工艺中的晶片200的温度被设定为高于SiOC膜形成工艺中的晶片200的温度时,通过C₃H₆气体的改性可以对整个SiOC膜执行,从而获得更均一的薄膜。另外,水可以容易地从SiOC膜脱附,而C可以容易地被引入到失去水的孔中。

[0247] 在其中改性气体被等离子激发并供应给晶片200来改性SiOC膜的情况下,晶片200的温度可以被设定为等于与步骤1a和2a相同步骤中晶片200的温度。由于等离子激发的改性气体仍更活泼,即使在低温下,也可以对整个SiOC膜执行改性气体的改性。然而,即使在使用等离子体的情况下,晶片200的温度也可以被设定为高于与步骤1a和2a相同步骤中晶片200的温度,或可以被设定为500℃或更低。随着晶片200的温度增加(上限为500℃),水可以容易地从SiOC膜脱附,而C和N可以容易地被引入到失去水的孔中。如果晶片200的温度超过500℃,水脱附和引入C和N的效应可能不再增强。因此,当将晶片200的温度设定为500℃或更低时,可以增强水从SiOC膜中脱附和将C和N引入SiOC膜的效应,而不劣化晶片200的热历史。特别地,当将晶片200的温度设定为300-500℃时,更具体地300-400℃时,该效应可以进一步被增强。

[0248] 第三个实施方式

[0249] 接下来,将描述本公开的第三个实施方式。

[0250] (1) 膜形成过程

[0251] 在以上实施方式中,已经说明了用作Si源和C源的前体气体,如BTCSM气体等,被用来形成SiOC膜,然后通过改性气体对SiOC膜进行改性。在第三实施方式中,用作Si源而非C源的前体气体被用来形成SiO膜,然后通过改性气体对SiO膜进行改性。在第三实施方式中,如同第一和第二实施方式一样,使用了图1和2所示的基材处理装置。在以下描述中,通过控制器121控制构成基材处理装置的多种组件的操作。

[0252] 如图9和10A所示,在第三实施方式中,将描述一个实例,其中通过执行预定次数(n)的系列,在晶片200上形成了作为包含Si和O的第一膜的SiO膜,所述系列包括:将作为Si源而非C源的前体气体的含有Si和卤族元素的HCDS气体和作为第一催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤1d);将作为氧化气体的H₂O气体和作为第二催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤2d);以及通过将作为包含选自C和N中至少一种的改性气体的含有C和N的C₃H₆气体和NH₃气体供应给晶片200,将所述SiO膜改性为作为进一步含有C和N的第二膜的SiOCN膜。

[0253] (SiO膜的形成通过)

[0254] 如第一和第二实施方式一样,在执行了装载晶片、装载晶舟、压力调节、温度调节之后,依次执行下面的步骤,即步骤1d和2d。

[0255] [步骤1d]

[0256] (供应HCDS气体和吡啶气体)

[0257] 将阀243d打开,使HCDS气体流入气体供应管232e。通过MFC241e调节HCDS气体的流率。流率受调节的HCDS气体从气体供应孔250a供应到处理室201中,并从排气管231排出。此时,将HCDS气体供应给晶片200(HCDS气体供应)。与此同时,将阀243g打开,使惰性气体如N₂气体流入气体供应管232g。通过MFC241g调节N₂气体的流率。将流率受调节的N₂气体与HCDS气体一起供应到处理室201内,并从排气管231排出。

[0258] 如同上述的吡啶气体供应一样,将吡啶气体供应给晶片200。在供应每种气体时,如同第一和第二实施方式一样,适当地执行N₂气体供应,以防止每种气体被引入不在使用中的喷嘴249b和249d以及缓冲室237。

[0259] 以这种方式,在将HCDS气体供应给晶片200时,在晶片200的表面(基层)上形成具有例如小于一个原子层至几个原子层的厚度的含有C的含Si层作为第一层。所述含有C的含Si层可以是含有C的Si层、HCDS气体的吸附层,或二者。

[0260] 含有C的Si层通常指的是由Si制成并含有C的连续或不连续层,或通过层压这些连续和不连续层形成的含有C的Si薄膜。由Si制成并含有C的连续层有时可以被称为含有C的Si薄膜。在该含有C的Si层中的Si不仅包括与Cl未完全分离的Si,还包括与Cl完全分离的Si。

[0261] HCDS气体的吸附层包括HCDS气体分子的连续吸附层和HCDS气体分子的不连续吸附层。即,HCDS气体的吸附层包括具有由HCDS分子构成的一分子层的厚度或更小的吸附层。构成HCDS气体吸附层的HCDS(Si₂Cl₆)分子包括其中Si与Cl部分分离的分子。即,HCDS气体的吸附层包括HCDS分子化学吸附层和HCDS分子物理吸附层。

[0262] 用作催化气体的吡啶气体减弱了晶片200表面的O-H键的键强度,以加速HCDS气体分解并促进通过分子化学吸附形成第一层。即,例如,用作催化气体的吡啶气体作用于存在于晶片200表面的O-H键,以减弱O-H键的键合力。在具有减弱的键合力的氢(H)与HCDS气体的Cl反应时,氯化氢(HCl)气体生成并脱附,而没有Cl的HCDS分子(卤化物)化学吸附于晶片200的表面上。即,在晶片200表面上形成了HCDS气体的化学吸附层。以这种方式,作为用于HCDS气体的催化气体的吡啶气体显示了与作为Si源和C源的前体气体(如上述的BTCSM气体)相同的催化作用。

[0263] 此时,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如前体气体、催化气体和N₂气体)的供应量和供应时间、晶片200的温度等可以与上述图4和图5A的顺序的工艺条件相同。

[0264] (去除残留气体)

[0265] 在晶片200上形成作为第一层的含有Cl的含Si层后,将阀243e关闭以停止供应HCDS气体。另外,以与第一和第二实施方式相同的顺序,停止供应吡啶气体,并从处理室201中除去残留气体。

[0266] 除了HCDS气体之外,作为含有Si和卤族元素的前体气体,用作Si源而非C源的前体气体的实例可以包括在气体分子中不含C的基于氯硅烷的前体气体,例如四氯硅烷,即四氯化硅(SiCl₄,缩写:STC)气体、三氯硅烷(SiHCl₃,缩写:TCS)气体、二氯硅烷(SiH₂Cl₂,缩写:DCS)气体、一氯硅烷(SiH₃Cl,缩写:MCS)气体等。

[0267] 除了吡啶气体之外,催化气体的实例可以包括上述多种基于胺的气体。除了N₂气体之外,惰性气体的实例可以包括上述多种稀有气体。

[0268] [步骤2d]

[0269] (供应H₂O气体和吡啶气体)

[0270] 在完成步骤1d以从处理室201去除残留气体后,以与第一和第二实施方式相同的顺序,将H₂O气体和吡啶气体供应给晶片200。在供应H₂O气体和吡啶气体时,如同第一和第二实施方式一样,执行了N₂气体的供应,以防止每种气体被引入不在使用中的喷嘴249a、249d和缓冲室237中。

[0271] 当将通过热激活的 H_2O 气体供应给晶片200时, H_2O 气体与步骤1d中在晶片200上形成的第一层(含有Cl的含Si层)的至少一部分反应,并且所述第一层可以用非等离子体热氧化并转化成含有Si和O的第二层,即, SiO 层。

[0272] 作为催化气体的吡啶气体作用于 H_2O 气体的O-H键以减弱 H_2O 气体的O-H键合力。当具有减弱的键合力的H与在晶片200上形成的第一层所包含的Cl反应时,HCl气体生成并脱附,而 H_2O 气体中失去H的O与Cl从其上脱附的第一层中的Si结合。以这种方式,作为用于含有Cl的含Si层改性的催化气体的吡啶气体显示了与上述的对含有C和Cl的含Si层改性相同的催化作用。

[0273] 此时,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如氧化气体、催化气体和 N_2 气体)的供应量和供应时间、晶片200的温度等可以与上述图4和图5A的顺序的工艺条件相同。

[0274] 例如,即使在 $150^\circ C$ 或更低温度的条件下,也可以容易地形成含有相对大量的水(H_2O)的 SiO 层和由所述 SiO 层堆叠形成的 SiO 膜。包含在 SiO 层和 SiO 膜中的水来自于例如用作氧化气体的 H_2O 气体。

[0275] (去除残留气体)

[0276] 在晶片200上形成第二层后,以与第一和第二实施方式相同的顺序,停止供应HCDS气体和催化气体,并从处理室201中除去残留气体。

[0277] 除了 H_2O 气体之外,氧化气体的实例可以包括上述多种气体。除了吡啶气体之外,催化气体的实例可以包括上述多种基于胺的气体。除了 N_2 气体之外,惰性气体的实例可以包括上述多种稀有气体。

[0278] (执行预定的次数)

[0279] 当包括上述步骤1d和2d的一个系列被执行一次或多次(即,预定的次数(n))时,可能在晶片200上形成作为第一膜的、具有预定的组成和预定的膜厚度的 SiO 膜。所述一个系列可以被重复几次。即,每一系列形成的 SiO 层厚度被设定为小于所需的厚度,而所述一个系列被重复几次,直到 SiO 层达到所需的厚度。

[0280] 此时,在控制加工条件如每一步骤中的处理室201的内部压力、气体供应时间等时,可以调节 SiO 层中的元素组分(即Si和O组分)的百分比,即Si和O组分的浓度,并且可以控制 SiO 膜的组成比例。

[0281] (SiO 膜改性工艺)

[0282] 如上所述,在将气体分子中不含C的HCDS气体用作前体气体时,形成了上述的 SiO 膜,其不含有至少来自于前体气体的C。在 SiO 膜改性工艺中,作为含有C和N的改性气体,作为含C气体的 C_3H_6 气体和作为含N气体的 NH_3 气体被用于改性 SiO 膜。

[0283] (供应 C_3H_6 气体和 NH_3 气体)

[0284] 在以与第一实施方式相同的顺序执行了压力调节和温度调节之后,以与上述供应 C_3H_6 气体和 NH_3 气体相同的顺序,将 C_3H_6 气体和 NH_3 气体供应给晶片200。

[0285] 当将通过热激活的 C_3H_6 气体和 NH_3 气体供应给晶片200时,使所述 C_3H_6 气体和 NH_3 气体与通过执行预定次数的步骤1d和2d在晶片200上形成的第一膜(SiO 膜)的至少一部分发生反应。因此,所述第一膜可以用非等离子体进行热改性,并转化为含有Si、O、C和N的第二膜,即 $SiOCN$ 膜。

[0286] 此时,通过将晶片200的温度设定为相对高的温度,促进了 C_3H_6 气体和 NH_3 气体与

SiO膜的反应,使得C和N组分可以被引入SiO膜中。另外,通过将晶片200的温度设定为高于在上述SiO膜形成工艺中的晶片200的温度,如上所述,如果SiO膜包含大量的水,则所述水容易地从所述膜脱附。在SiOC膜中在失水部分中产生微小的孔(或空间),从而使得SiO膜多孔。随着C和N进入没有水的孔,C和N组分甚至更可能被引入SiO膜,因此所述改性可以在基本上整个SiO膜上执行。此时,引入SiO膜的C和N组分的至少一部分可以与膜中的Si形成Si-C键或Si-N键。

[0287] 此时,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如改性气体和N₂气体)的供应量和供应时间、晶片200的温度等可以与用于上述图4和5B的顺序的工艺条件相同。另外,在供应C₃H₆气体和NH₃气体时,如同上述实施方式一样,执行了N₂气体的供应,以防止将每种气体被引入到不在使用中的喷嘴249a和249b中。

[0288] (去除残留气体和吹扫)

[0289] 在晶片200上形成作为第二层的SiOCN膜后,与上述图4、5A和5B的顺序相同的顺序,停止供应C₃H₆和NH₃气体。此时,与以上实施方式相同的顺序,执行从处理室201中除去残留气体以及吹扫处理室201的内部。

[0290] 其后,与上述图4和5A的顺序相同的顺序,执行了返回大气压力、卸载晶舟和卸载晶片,然后结束本实施方式的成膜工艺。

[0291] 除了C₃H₆气体和NH₃气体之外,含有C和N的改性气体的实例可以包括上述多种含C气体和含N气体以及上述多种基于胺的气体。

[0292] 尽管在上文已经说明了含有C和N的改性气体被用于形成SiOCN膜,例如,如同图10B所示的变型方式一样,含C的改性气体如C₃H₆气体可以被热激活并代替含有C和N的改性气体使用。因此,SiO膜可以被改性为含有Si、O和C的SiOC膜。另外,含N的改性气体如NH₃气体可以被热激活并代替含有C和N的改性气体使用。以这种方式,可以通过含N的改性气体将SiO膜改性为含有Si、O和N的SiON膜。该SiON膜可以被称作含N的SiO膜或N-掺杂(添加)的SiO膜。在这些情况下,工艺条件可以与图9和10A的顺序中的工艺条件相同。

[0293] (2) 一些优势

[0294] 除了第一和第二实施方式的优势之外,第三实施方式还提供了一个或多个如下优势。

[0295] (a) 根据本实施方式的成膜顺序,在步骤1d和2d中形成SiO膜之后,通过含有C和N的改性气体,将SiO膜改性为SiOCN膜。因此,可以使用气体分子中不含C的基于氯硅烷的前体气体来获得该SiOCN膜。即,可以使用更简单和更廉价的气体系统来获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。

[0296] (b) 根据本实施方式的成膜顺序,在步骤1d和2d中形成SiO膜之后,通过含有C的改性气体,将SiO膜改性为SiOCN膜。此时,例如,通过延长SiO膜的改性工艺时间,还可能获得具有比通过使用上述前体气体作为Si源和C源形成的SiOC膜中的C浓度更高SiOC膜。以这种方式,通过提高膜中的C浓度,可能在灰化后在膜中保持高C浓度,并提供具有高抗灰化性的薄膜。因此,可以使用更简单和更廉价的气体系统来获得具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的薄膜。

[0297] (3) 变型

[0298] 接下来,将描述本实施方式的变型。

[0299] 除了图10B所示的变型方式之外,如图11和12A所示,在不同的变型方式中,将C₃H₆气体和NH₃气体等离子激发来改性SiO层。

[0300] 即,可以通过执行预定次数的循环,在晶片200上形成SiOCN膜作为含有Si、O、C和N的薄膜,所述循环包括:将作为前体气体的HCDS气体和作为第一催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤1e);将作为氧化气体的H₂O气体和作为第二催化气体的吡啶气体供应给晶片200(步骤2e);以及将作为含有C和N的气体的C₃H₆气体和NH₃气体供应给晶片200,其中C₃H₆气体和NH₃气体被等离子激发(步骤3e)。

[0301] NH₃气体本身可以容易被等离子激发并在等离子体中保持激活。C₃H₆气体难以被单独地等离子激发,但是在其在处理室201内通过供应进入处理室201内的NH₃气体的等离子体间接地激发时,其可以在等离子体中被激活。以这种方式,步骤1e和2e中在晶片200上形成的SiO层可以通过激活的C₃H₆气体和NH₃气体改性为SiOCN层。

[0302] 除了C₃H₆气体和NH₃气体之外,所述含有C和N的改性气体的实例可以包括上述多种含C气体和含N气体,以及上述多种基于胺的气体。如果单独等离子激发所选择的基于胺的气体变得困难,可以使用辅助气体对基于胺的气体进行等离子激发。

[0303] 另外,如图12B所示,在本实施方式的另一个变型中,代替C₃H₆气体和NH₃气体,可以将C₃H₆气体等离子激发,从而将SiO层改性为SiOC层。此时,如后文将描述,可以使用辅助气体。另外,在本实施方式的还另一个变型中,代替C₃H₆气体和NH₃气体,可以将NH₃气体等离子激发,从而将SiO层改性为SiON层。以这种方式,可以通过使用含N的改性气体形成含有Si、O和N的SiON薄膜。

[0304] 如上所述,可以难以单独地等离子激发C₃H₆气体。另一方面,例如,N₂气体具有相对低的电离能并可以容易被其本身等离子激发。N₂气体被用作辅助等离子点火的辅助气体。即,在开始供应C₃H₆气体的同时,将阀243j打开,使N₂气体流入气体供应管232j。通过MFC241j调节N₂气体的流率。流率受调节的N₂气体从气体供应孔250d供应进入缓冲室237中。当高频(RF)功率被施加在棒状电极269和270之间时,N₂气体被等离子激发。在供应到处理室201中的C₃H₆气体被供应到处理室201中的N₂气体的等离子体间接地激发时,C₃H₆气体在等离子体中被激活。此时,例如,可以早于C₃H₆气体的供应而开始N₂气体的供应。即,将等离子激发的NH₃气体首先供应到处理室201中,随后可以供应C₃H₆气体。因此,C₃H₆气体在等离子激发的N₂气体气氛下被供应,并且可以更容易被等离子激发。另外,N₂气体可以起到辅助气体的作用,其辅助C₃H₆气体在等离子体中分解。

[0305] SiO层可以通过激活的C₃H₆气体被改性为SiOC层。当SiO层在等离子体中通过激活的C₃H₆气体进行改性时,例如,可能获得SiOC层或SiOC膜,其具有的C浓度甚至高于通过上述热激活的C₃H₆气体获得的SiOC膜。

[0306] 除了N₂气体之外,辅助等离子点火的辅助气体的实例可以包括稀有气体,如氩气、氦气、氖气、氙气等。

[0307] 另外,在本实施方式的还另一个变型中,可以将C₃H₆气体与作为催化气体的吡啶气体一起供应给晶片200,来改性SiO层。可以通过由吡啶气体激活的C₃H₆气体将SiO层改性为SiOC层。

[0308] 在这些变型中,工艺条件如处理室201的内部压力、气体(如改性气体和N₂气体)的供应量和供应时间、晶片200的温度等可以与上述图7、8A和8B的顺序的工艺条件相同。作为

辅助气体的N₂气体的流率可以设定为落入例如10-10000sccm的范围内。当供应每种气体时,如同上述实施方式一样,执行N₂气体的供应以防止每种气体被引入到不在使用中的喷嘴249a-249d以及缓冲室237中。

[0309] 在这些变型中,执行了预定次数的循环,所述循环包括将几种气体依次供应给晶片200的工艺。然而,如同图9和10A所示的上述顺序一样,通过执行预定次数的包括与步骤1d和2d相同步骤的系列,可以首先在晶片200上形成SiO膜。然后,改性气体可以被等离子激发并供应给晶片200,或可以将作为改性气体的C₃H₆气体与吡啶气体一起供应给晶片200。以这种方式,可以将所述SiO膜改性为进一步含有C和/或N的SiOC膜或SiOCN膜。当通过等离子激发的改性气体对SiO膜改性时,温度条件可以被设定为等于上述步骤1d和2d中的温度条件,并且晶片200的温度可以被设定为例如,500℃或更低。当通过由催化气体激活的C₃H₆气体对SiO膜改性时,温度条件可以被设定为等于图9、10A和10B所示的上述顺序的改性过程中的温度条件。

[0310] 其他实施方式

[0311] 尽管已经详细描述了本公开的具体实施方式,本公开并不限于此,而可以以不同方式进行改变,而不偏离本公开的精神和范围。

[0312] 例如,尽管在第一实施方式中已经说明了执行一次循环,所述循环包括执行预定次数的步骤1a和2a并对SiOC膜改性,但所述循环可以重复几次。另外,尽管在第二实施方式中已经说明了执行预定次数的包括依次逐个执行步骤1c、2c和3c的循环,但可以执行预定次数的循环,所述循环包括重复步骤1c和2c几次和执行步骤3c。这可以被应用于第三实施方式,其中执行预定次数的包括执行预定次数的步骤1d和2d并对SiOC膜改性的循环及其变型,在所述变型中所述循环包括依次逐个执行步骤1e、2e和3e。

[0313] 在以上实施方式中已经说明了,改性气体的供应工艺独立于前体气体和氧化气体的供应工艺执行。然而,可以在前体气体和催化气体的供应工艺期间,或在氧化气体和催化气体的供应工艺期间,执行改性气体的供应工艺。另外,改性气体的供应工艺可以被插在前体气体和催化气体的供应工艺以及氧化气体和催化气体的供应工艺之间。在这种情况下,工艺条件可以与图7和8A的顺序中的工艺条件相同。

[0314] 在以上实施方式中已经说明了将C₃H₆气体从安装在缓冲室237之外的喷嘴249c供应到处理室201中,而不通过缓冲室237。然而,C₃H₆气体可以通过缓冲室237从安装在缓冲室237内的喷嘴供应到处理室201中。在这种情况下,供应到缓冲室237中的C₃H₆气体可以通过辅助气体如N₂气体的等离子体间接激发。

[0315] 在以上实施方式中已经说明了将气体分子中不含C的基于氯硅烷的前体气体如含有Si的HCDS气体和卤素气体用作作为Si源而非C源的前体气体。然而,用作Si源而非C源的前体气体并不限于此。例如,含有Si和氨基(胺基)的基于氨基硅烷的前体气体可以用作含有Si、C、N并具有Si-N键的前体气体。所述基于氨基硅烷的前体气体是含有氨基的基于硅烷的前体气体,也是包括至少Si、C和N的含有氨基的有机前体气体。所述基于氨基硅烷的前体气体在气体分子中含有C但是不具有Si-C键。即使使用这种类型的前体气体,来自该前体气体的C较不可能被引入到该膜中作为待形成膜的组分。所述基于氨基硅烷的前体气体的实例可以包括双(叔-丁基氨基)硅烷(SiH₂[NH(C₄H₉)]₂,缩写:BTBAS)气体、四(二甲基氨基)硅烷(Si[N(CH₃)₂]₄,缩写:4DMAS)气体、三(二甲基氨基)硅烷(Si[N(CH₃)₂]₃H,缩写:3DMAS)气

体、双(乙基甲基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_2\text{H}_2$,缩写:BEMAS)气体、双(二乙基氨基)硅烷($\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{H}_2$,缩写:BDEAS)气体,等等。

[0316] 这些基于氨基硅烷的前体气体可以被用作前体气体以形成 SiO 层或 SiO 膜,然后可以执行改性工艺以形成进一步含有C和/或N的 SiOC 膜或 SiOCN 膜。将所述基于氨基硅烷的前体气体供应给晶片200而不供应催化气体例如吡啶气体。因此,形成了含Si层作为第一层。其后,作为氧化气体的含氧(O)气体,如等离子激发的 O_2 气体,被用于氧化所述第一层以获得 SiO 层作为第二层。使用等离子激发的含O气体作为氧化气体可以被应用于其中上述基于亚烷基卤硅烷的前体气体、基于烷基卤硅烷的前体气体或基于卤硅烷的前体气体(基于氯硅烷的气体)被用作前体气体的情况。然而,在其中基于亚烷基卤硅烷的前体气体或基于烷基卤硅烷的前体气体被用作前体气体的情况下,当供应氧化气体时,高频功率需要被设定为具有低的值。其原因为允许氧化反应相对平稳地进行,以便防止C从 SiOC 层或 SiOC 膜中脱附。即便使用这些基于氨硅烷的前体气体,工艺条件也可以与上述实施方式的顺序之一中的工艺条件相同。

[0317] 尽管在以上实施方式中已经说明了所述具体的 SiOC 膜、 SiOCN 膜等作为膜而形成,也可以形成具有与这些具体膜不同组成的膜的层压体,或这些具体膜和具有与这些具体膜的组成不同的组成的膜的层压体。层压膜的实例可以包括 SiOC 膜和 SiOCN 膜的层压体、 SiO 膜和 SiOC 膜的层压体,以及 SiO 膜和 SiOCN 膜的层压体。以这种方式,通过形成具有不同抗蚀性、不同介电常数和不同抗灰化性的多个层压膜,可能增强层压膜的一般特性的可控性。

[0318] 尽管在以上实施方式中已经说明了对氧化硅膜如 SiO 膜和 SiOC 膜进行改性,本公开并不限于此,而可以被应用于氮化硅膜如 SiN 膜。在低温下形成的 SiN 膜含有作为杂质的氧,并且可以进行改性以改善其膜质量。

[0319] 当根据上述实施方式和变型方式的方法形成的膜被用作侧壁间隔物时,有可能提供具有小的泄漏电流和优良可加工性的设备成型技术。

[0320] 另外,当根据上述实施方式和变型方式的方法形成的膜被用作蚀刻制止器时,有可能提供具有优良可加工性的设备成型技术。

[0321] 根据除第二实施方式、其变型和第三实施方式的变型方式之外的上述实施方式和变型方式,可能不用等离子体而形成具有理想化学计量比的膜。另外,由于该膜可以不用等离子体而形成,上述实施方式和变型方式可以被应用于有等离子体损伤缺点的工艺,例如形成DPT的SADP膜。

[0322] 上述实施方式的改性工艺并不限于Si基膜如 SiOC 膜和 SiOCN 膜,而可以被应用于金属基膜,例如金属碳化物膜和含有C和金属元素(例如,钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、钽(Ta)、铝(Al)、钼(Mo)等)的金属氧碳化物膜。

[0323] 另外,根据基材处理内容(待形成的膜的类型、组成比例、质量、厚度),可以单独地制备用于形成这些多种膜的多个工艺程序(描述工艺流程或加工条件的程序)。另外,在基材处理开始时,根据基材处理内容,可以从多个工艺程序中选择合适的工艺程序。具体地,可以将所述根据基材处理内容单独制备的多个工艺程序通过电通信线路或存储了所述工艺程序的记录介质(例如,外部存储设备123)存储(安装)在基材处理的存储设备121c中。另外,在基材处理开始时,基材处理装置的CPU121a可以根据基材处理内容,从存储设备121c中存储的多个工艺程序中适当地选择合适的工艺程序。

[0324] 该构造允许单个基材处理装置出于通用目的且高重现性地形成具有不同组成比例、质量和厚度的膜。另外,该构造可以减少操作者的操作负担(输入工艺流程或工艺条件等的负担),从而避免操作错误并快速启动基材处理。

[0325] 上述工艺程序不限于新制备的程序,并且可以通过例如变型已经安装在所述基材处理装置中的现有工艺程序来制备。当工艺程序被变型,变型后的工艺程序可以通过电通信线路或记录了所述工艺程序的记录介质安装到该基材处理装置。另外,已安装在基材处理装置中的现有工艺程序可以通过操作基材处理装置的输入/输出设备122来直接变型。

[0326] 在上述实施方式的成膜顺序中,也已经描述了形成SiOC膜、SiO膜等并在室温下对这些膜进行改性的实例。在这种情况下,处理室201的内部无需通过加热器207加热。因此,基材处理装置内可以不安装加热器。因此,由于基材处理装置的加热系统可以简化,基材处理装置可以被建造为更廉价和简单的结构。在这种情况下,当在较高温度下对SiOC膜或SiO膜改性时,改性工艺可以与其中形成SiOC膜或SiO膜的处理室不同的处理室中非原位地执行。

[0327] 另外,尽管在上述实施方式中已经描述了使用其中一次处理多个基材的分批式基材处理装置来形成膜,但本公开并不限于此,而是可以合适地应用于使用单个晶片型基材处理装置一次处理一个或几个基材来形成膜。另外,尽管在上述实施方式中已经描述了包括热壁型处理炉的基材处理装置被用来形成膜,本公开并不限于此,而是可以合适地应用于其中使用包括冷壁型处理炉的基材处理装置来形成膜的情况。甚至在这些基材处理装置中,工艺条件可以与上述实施方式的顺序之一中的工艺条件相同。

[0328] 另外,上述实施方式及其变型方式可以适当地组合使用。

[0329] 实施例

[0330] 作为本公开的实施例和比较实施例,将上述实施方式的基材处理装置用于在晶片上形成某些膜,并评价了这些膜的抗灰化性。作为第一实施例,根据图5B所示的成膜顺序形成了膜(SiOC膜),并对其热改性。作为第二实施例,根据图4和5A所示的成膜顺序形成了膜(SiOCN膜),并对其热改性。作为第三实施例,根据图7和8A所示的成膜顺序形成了膜(SiOCN膜),并通过等离子体对其改性。作为比较实施例,通过仅执行图4和5A所示的成膜顺序中的步骤1a和2a预定次数来形成膜(SiOC膜),而不对其改性。在使用O₂等离子体对这些膜进行灰化之后,测量了经1%HF水溶液的湿蚀刻速率(WER)。对于所述比较实施例,测量了灰化前的WER。

[0331] 图16是显示实施例和比较实施例的膜的WER的图线。在该图线中,纵轴代表WER(a.u.)而横轴代表评价的实施例,显示了比较实施例(灰化前)、比较实施例(灰化后)、以及实施例1至3(灰化后),以此顺序从左起。由图16可见,比较实施例(灰化前)的未改性的膜具有低的WER,而比较实施例(灰化后)的膜具有非常高的WER及由此差的抗刻蚀性。另一方面,可以看出,实施例1至3的经改性的膜具有低的WER及由此良好的抗刻蚀性。还可以看出,经热改性以进一步含有C的第一实施例膜具有比经热改性以进一步含有N的第二实施例膜更低的WER及由此更高的抗刻蚀性。还可以看出,经等离子体改性的第三实施例膜具有比经热改性的第一和第二实施例膜更低的WER及由此更高的抗刻蚀性。从以上观察中可以看出,在成膜期间或之后被改性的膜例如SiOC膜具有高抗刻蚀性和高抗灰化性。特别地,可以看出,经等离子体改性的膜具有甚至更高的抗刻蚀性和抗灰化性。

[0332] <本公开的其他方面>

[0333] 下文中,将额外陈述本公开的一些方面。

[0334] (补充说明1)

[0335] 本公开的一个方面提供了制造半导体设备的方法,包括:通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体、和第一催化气体供应给所述基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。

[0336] (补充说明2)

[0337] 供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作在非等离子体气氛下执行。

[0338] (补充说明3)

[0339] 在供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作中,将所述基材的温度设定为室温至150℃。

[0340] (补充说明4)

[0341] 所述循环包括:通过执行预定次数的系列,在基材上形成含有硅、氧和碳的第一膜或含有硅和氧的第一膜,所述系列包括:供应所述前体气体和所述第一催化气体;和供应所述氧化气体和所述第二催化气体;以及通过执行供应所述改性气体的操作,将所述第一膜改性为进一步含有碳的第二膜、进一步含有氮的第二膜或进一步含有碳和氮的第二膜。

[0342] (补充说明5)

[0343] 形成所述第一膜的操作和改性所述第一膜的操作在所述基材被容纳于相同处理室的情形下执行。

[0344] (补充说明6)

[0345] 形成所述第一膜的操作和改性所述第一膜的操作在所述基材被容纳于不同处理室的情形下执行。

[0346] (补充说明7)

[0347] 供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作、供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作,以及供应所述改性气体的操作是以此顺序执行的。

[0348] (补充说明8)

[0349] 在供应所述改性气体的操作中所述基材的温度被设定为等于在供应所述前体气体和所述第一催化气体的操作和供应所述氧化气体和所述第二催化气体的操作中所述基材的温度。

[0350] (补充说明9)

[0351] 在供应所述改性气体的操作中,所述基材的温度被设定为室温至500℃。

[0352] (补充说明10)

[0353] 在供应所述改性气体的操作中,所述基材的温度被设定为200至900℃,更具体地200至700℃,或进一步更具体地200至600℃。

[0354] (补充说明11)

[0355] 供应所述改性气体的操作在非等离子体气氛下执行。

[0356] (补充说明12)

[0357] 在供应所述改性气体的操作中,将所述改性气体在等离子体激发状态下供应给所述基材。

[0358] (补充说明13)

[0359] 本公开的另一个方面提供了制造半导体设备的方法,包括:通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将含有硅、碳和卤族元素并具有Si-C键的前体气体和第一催化气体供应给所述基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。

[0360] (补充说明14)

[0361] 所述前体气体含有选自烷基和亚烷基中的至少一种。

[0362] (补充说明15)

[0363] 所述含亚烷基的前体气体具有选自Si-C-Si键和Si-C-C-Si键中的至少一种。

[0364] (补充说明16)

[0365] 所述改性气体包括选自含碳气体、含氮气体和在一个分子中含有碳和氮的气体中的至少一种。

[0366] (补充说明17)

[0367] 本公开的另一个方面提供了制造半导体设备的方法,包括:通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将含有硅和卤族元素的前体气体、和第一催化气体供应给所述基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。

[0368] (补充说明18)

[0369] 所述前体气体包括含有硅和氯(氯基)的基于氯硅烷的前体气体。

[0370] (补充说明19)

[0371] 所述改性气体包括选自含碳气体、含碳气体和含氮气体二者、和在一个分子中含有碳和氮的气体中的至少一种。

[0372] (补充说明20)

[0373] 所述改性气体包括选自基于烃的气体、基于胺的气体和非基于胺的气体中的至少一种。

[0374] (补充说明21)

[0375] 所述第一和第二催化气体包括基于胺的催化气体。

[0376] (补充说明22)

[0377] 本公开的另一个方面提供了处理基材的方法,包括:通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体、和第一催化气体供应给所述基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述基材。

[0378] (补充说明23)

[0379] 本公开的另一个方面提供了基材处理装置,包含:处理室,在其中容纳基材;前体

气体供应系统,其被构造为将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体供应到所述处理室中;氧化气体供应系统,其被构造为将氧化气体供应到所述处理室中;催化气体供应系统,其被构造为将第一和第二催化气体供应到所述处理室中;改性气体供应系统,其被构造为将含有选自碳和氮中的至少一种的改性气体供应到所述处理室中;以及控制单元,其被构造为控制所述前体气体供应系统、所述氧化气体供应系统、所述催化气体供应系统和所述改性气体供应系统,使得通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜,所述循环包括:将所述前体气体和所述第一催化气体供应给所述处理室内的所述基材;将所述氧化气体和所述第二催化气体供应给所述处理室内的所述基材;以及将所述改性气体供应给所述处理室内的所述基材。

[0380] (补充说明24)

[0381] 本公开的另一个方面提供了基材处理系统,包含:被构造为在基材上形成第一膜的第一基材处理部件,和被构造为改性所述第一膜的第二基材处理部件,所述第一基材处理部件包括:第一处理室,在其中容纳基材;前体气体供应系统,其被构造为将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体供应到所述第一处理室中;氧化气体供应系统,其被构造为将氧化气体供应到所述第一处理室中;催化气体供应系统,其被构造为将第一和第二催化气体供应到所述第一处理室中;以及第一控制单元,其被构造为控制所述前体气体供应系统、所述氧化气体供应系统和所述催化气体供应系统,使得通过执行预定次数的循环,在基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅和氧的薄膜,所述循环包括:将所述前体气体和所述第一催化气体供应给所述第一处理室内的所述基材;将所述氧化气体和所述第二催化气体供应给所述第一处理室内的所述基材;并且所述第二基材处理部件包括:第二处理室,在其中容纳其上形成有第一膜的所述基材;改性气体供应系统,其被构造为将含有选自碳和氮中的至少一种的改性气体供应到所述第二处理室中;以及第二控制单元,其被构造为控制所述改性气体供应系统,使得通过将所述改性气体供应给所述第二处理室中的基材,将所述第一膜改性为含有硅、氧和碳的第二膜或含有硅、氧、碳和氮的第二膜。

[0382] (补充说明25)

[0383] 本公开的另一个方面提供了存储程序的非易失性的计算机可读记录介质,所述程序使得计算机执行通过执行预定次数的循环,在处理室中的基材上形成含有硅、氧和碳的薄膜或含有硅、氧、碳和氮的薄膜的工艺,所述循环包括:将作为硅源和碳源的前体气体或作为硅源而非碳源的前体气体、和第一催化气体供应给所述处理室中的基材;将氧化气体和第二催化气体供应给所述处理室中的基材;以及将含有选自碳和氮中至少一种的改性气体供应给所述处理室中的基材。

[0384] 根据本公开的一些实施方式,可能提供制造半导体设备的方法,其能够形成具有高抗刻蚀性和高抗灰化性的膜。

[0385] 尽管已经描述了某些实施方式,这些实施方式仅仅通过举例的方式呈现,而并不旨在限制本公开的范围。事实上,本文描述的新方法和装置可以以各种其他形式体现;此外,可以做出本文描述的实施方式的形式中的各种省略、组合、替代和改变,而不偏离本公开的精神。随附的权利要求及其等同物旨在涵盖这些将会落入本公开的范围和精神的形式或变型方案。

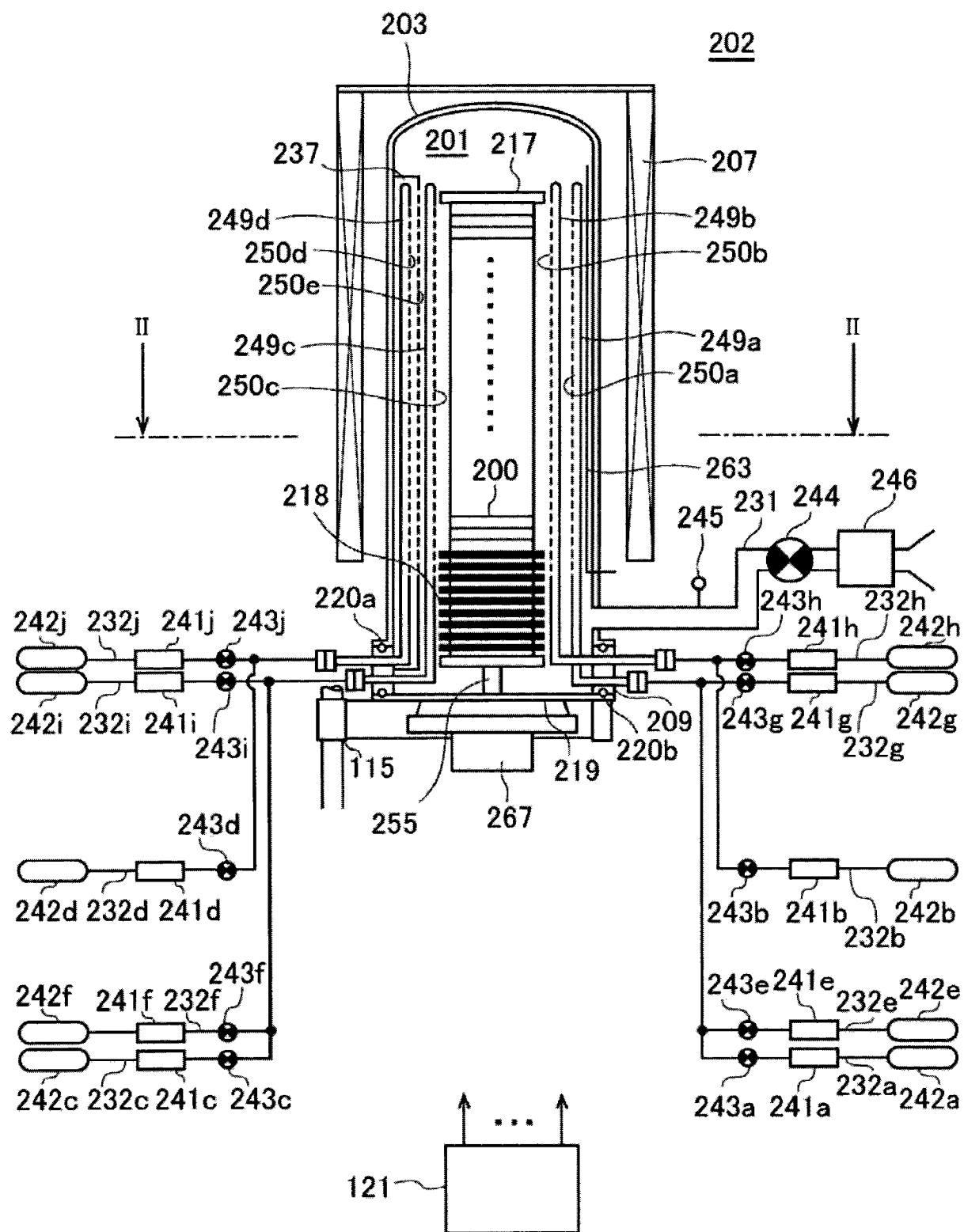


图1

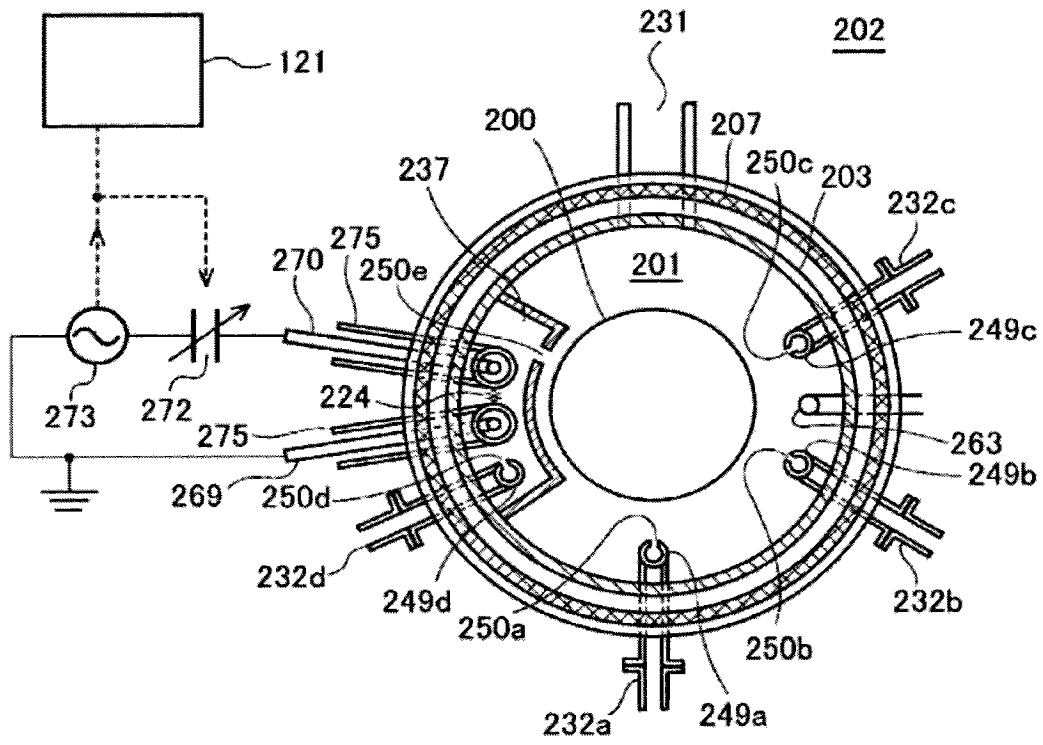


图2

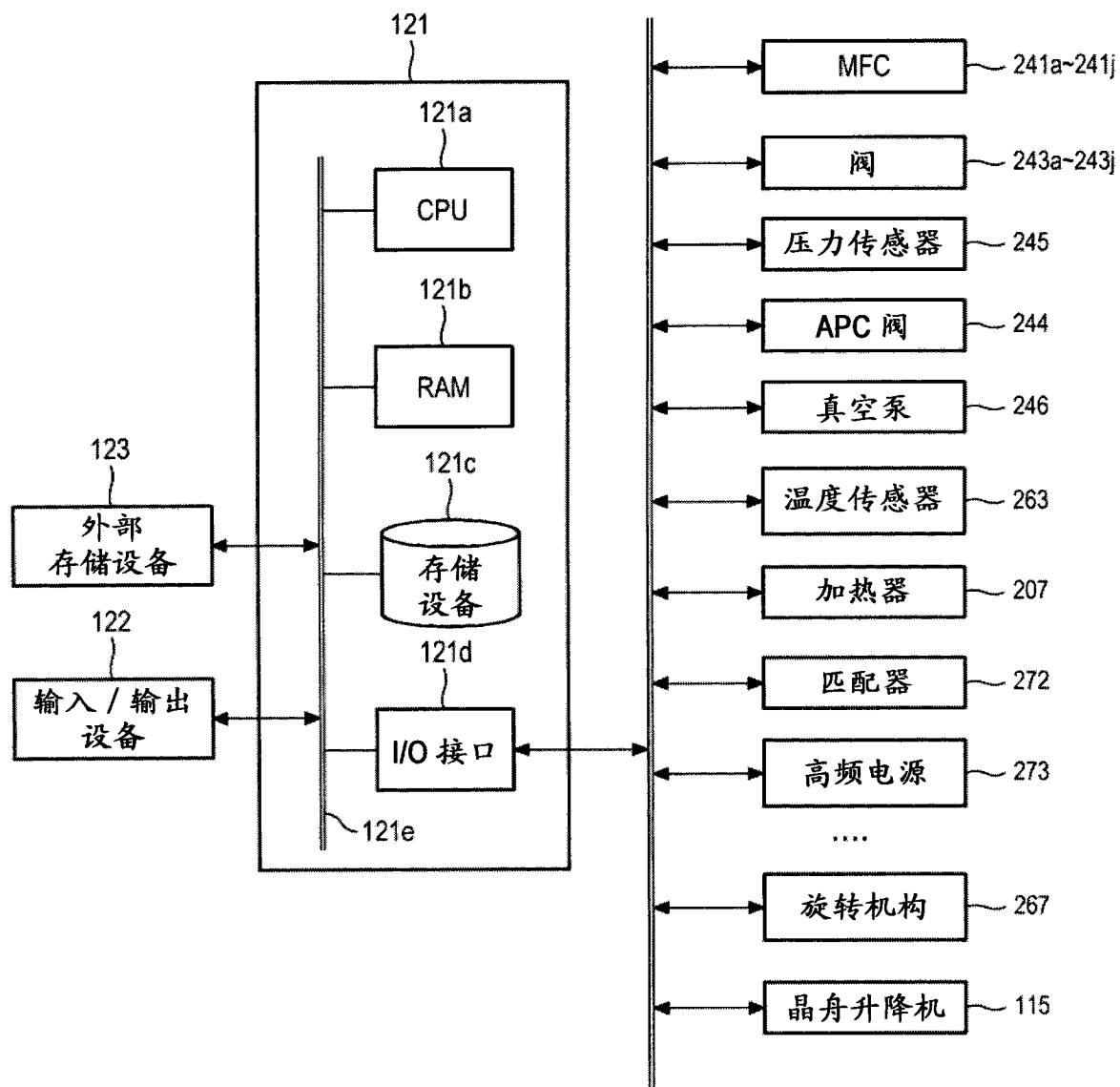


图3

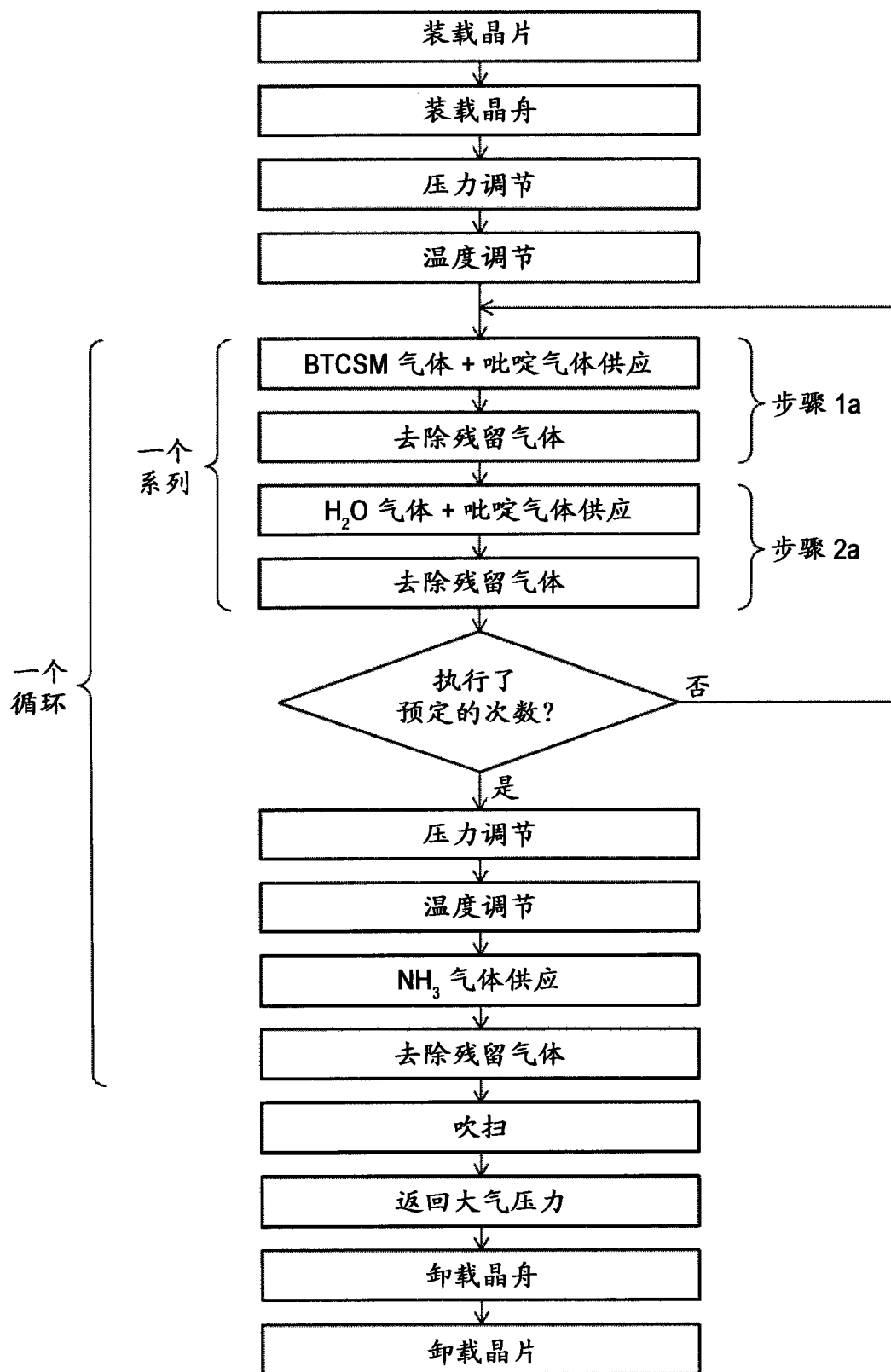


图4

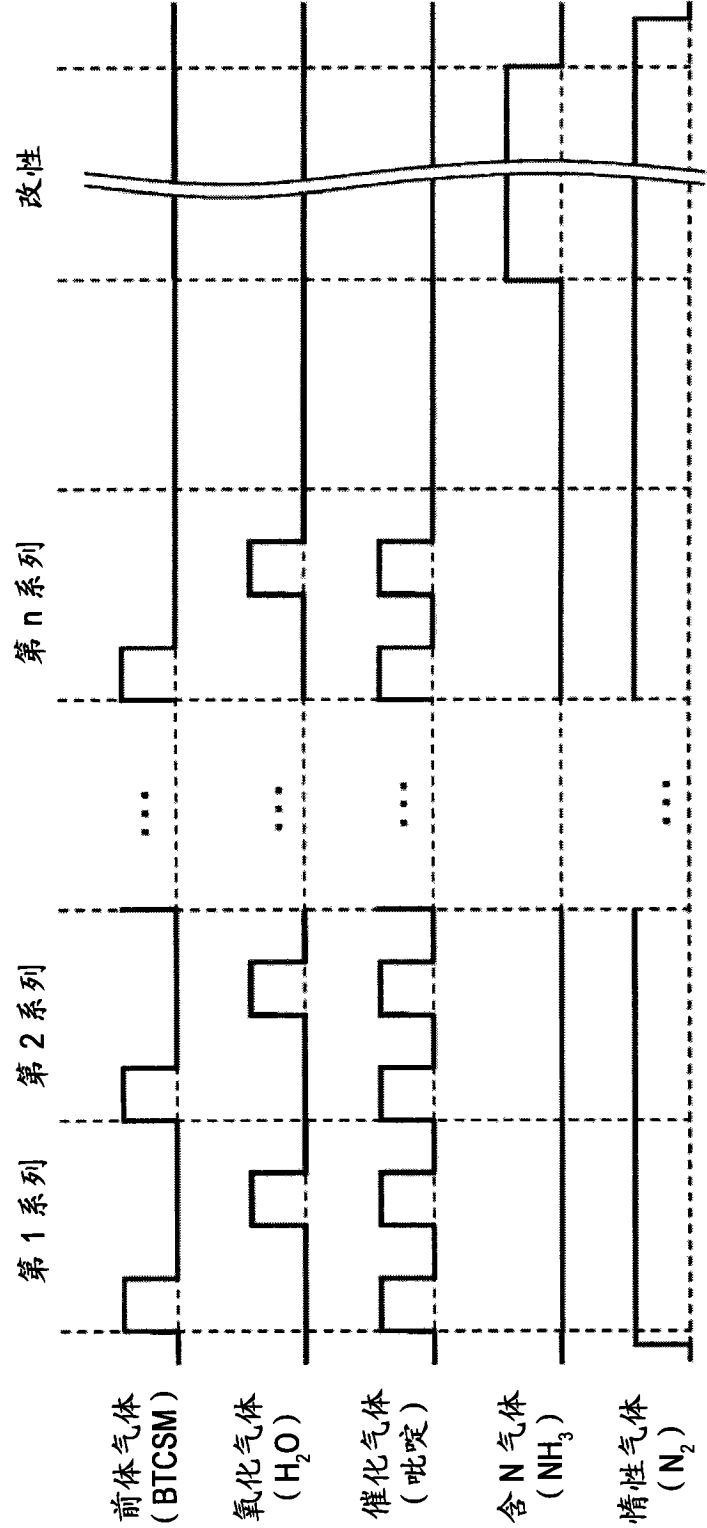


图5A

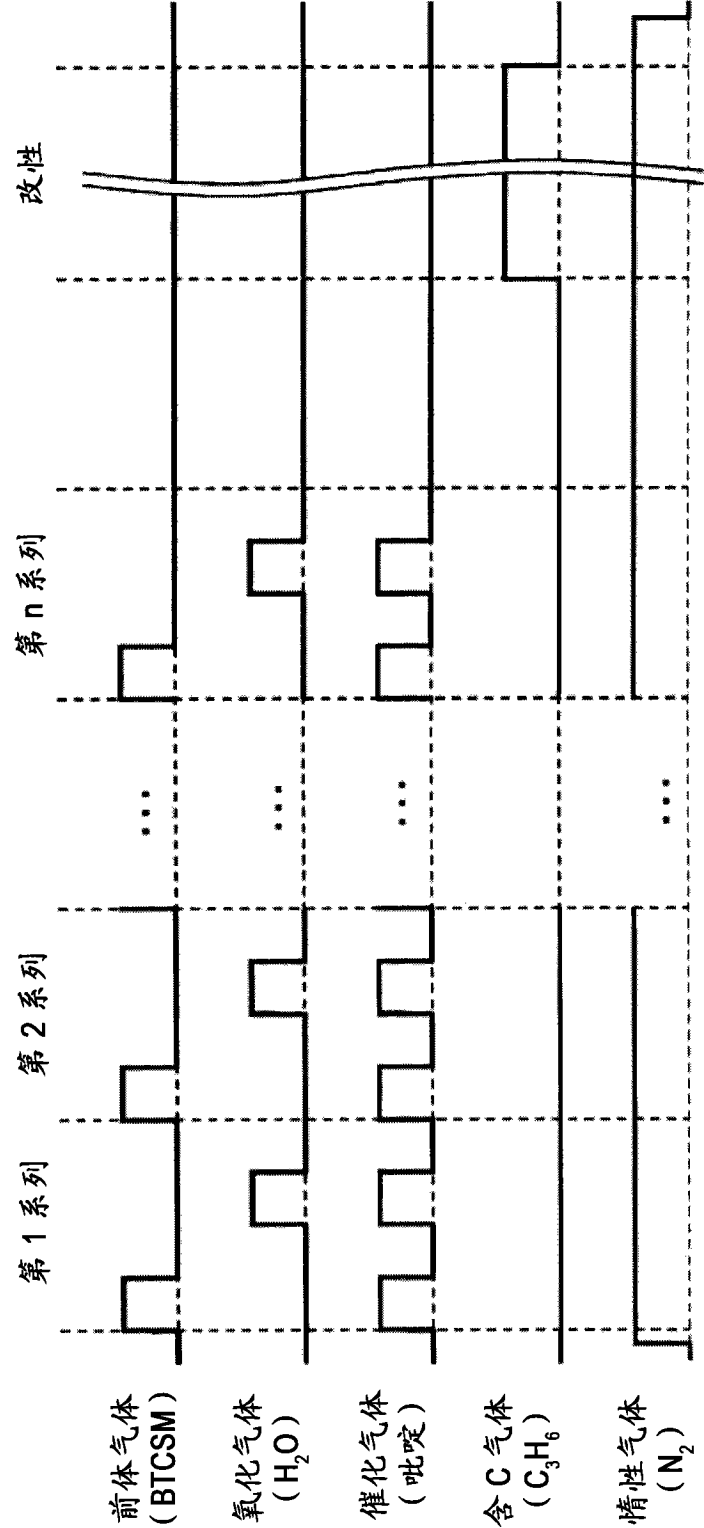


图5B

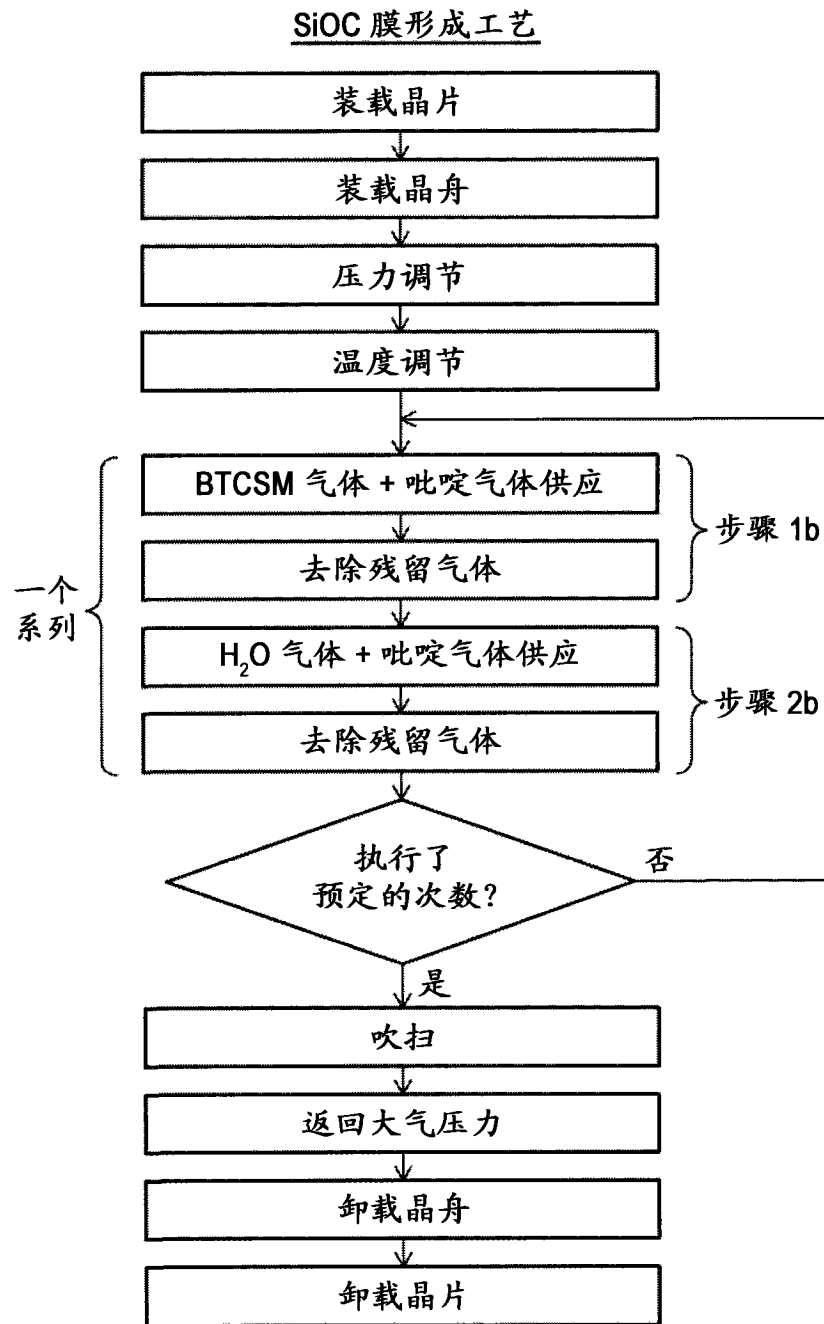


图6A

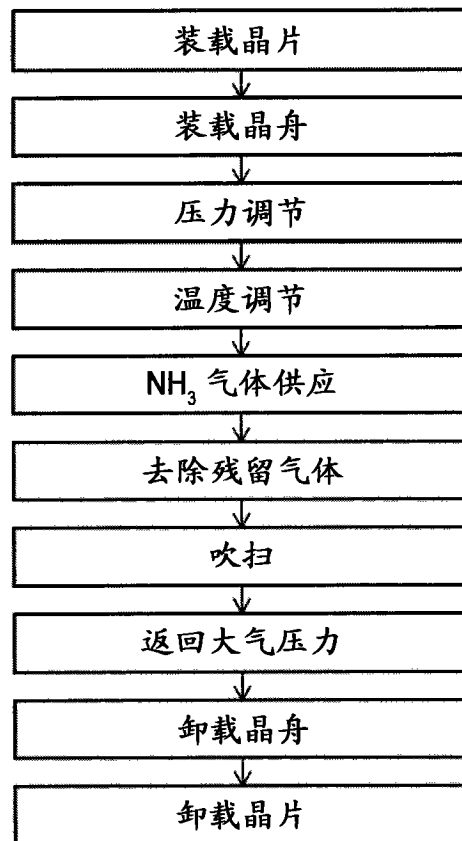
SiOC 膜改性工艺

图6B

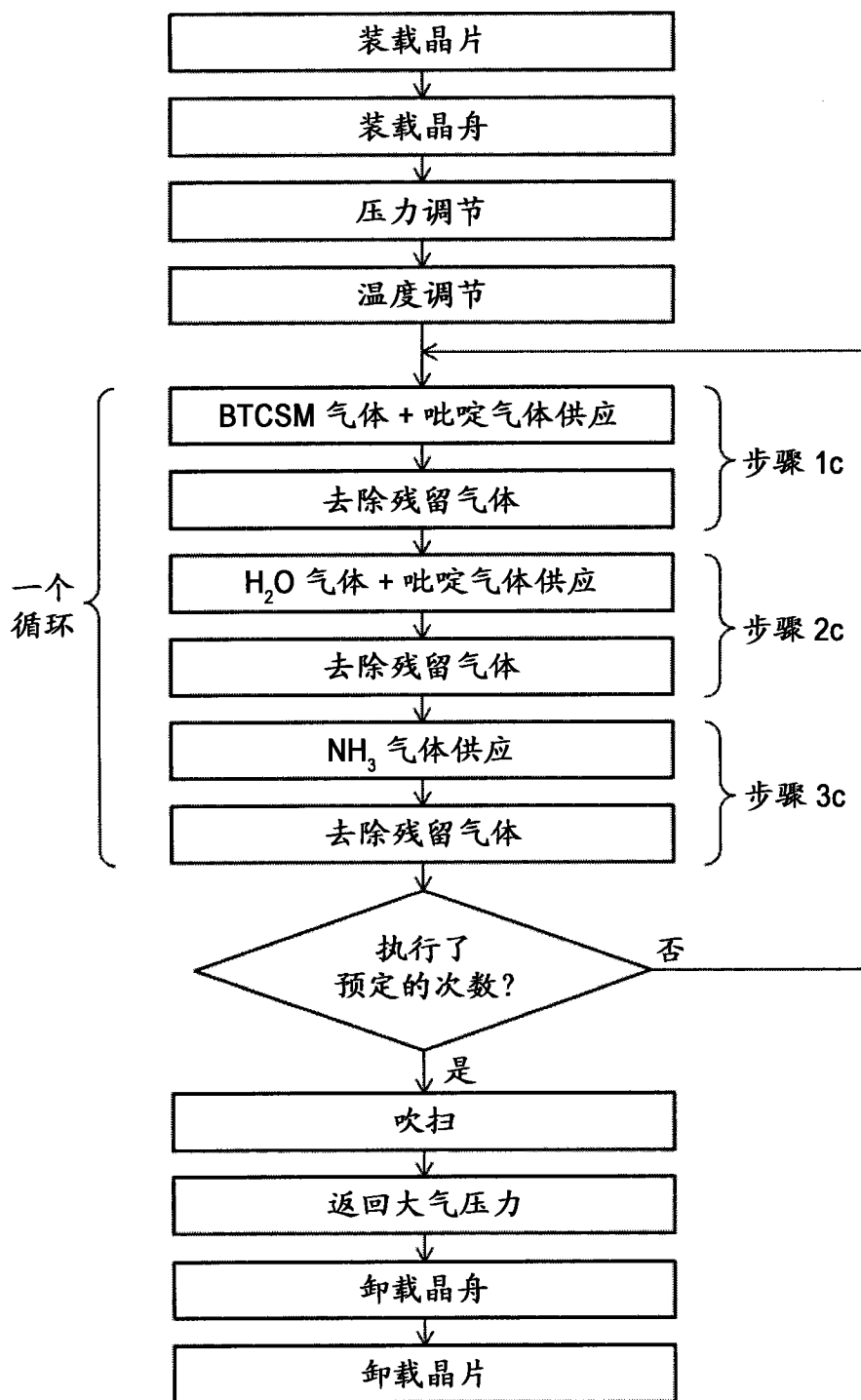


图7

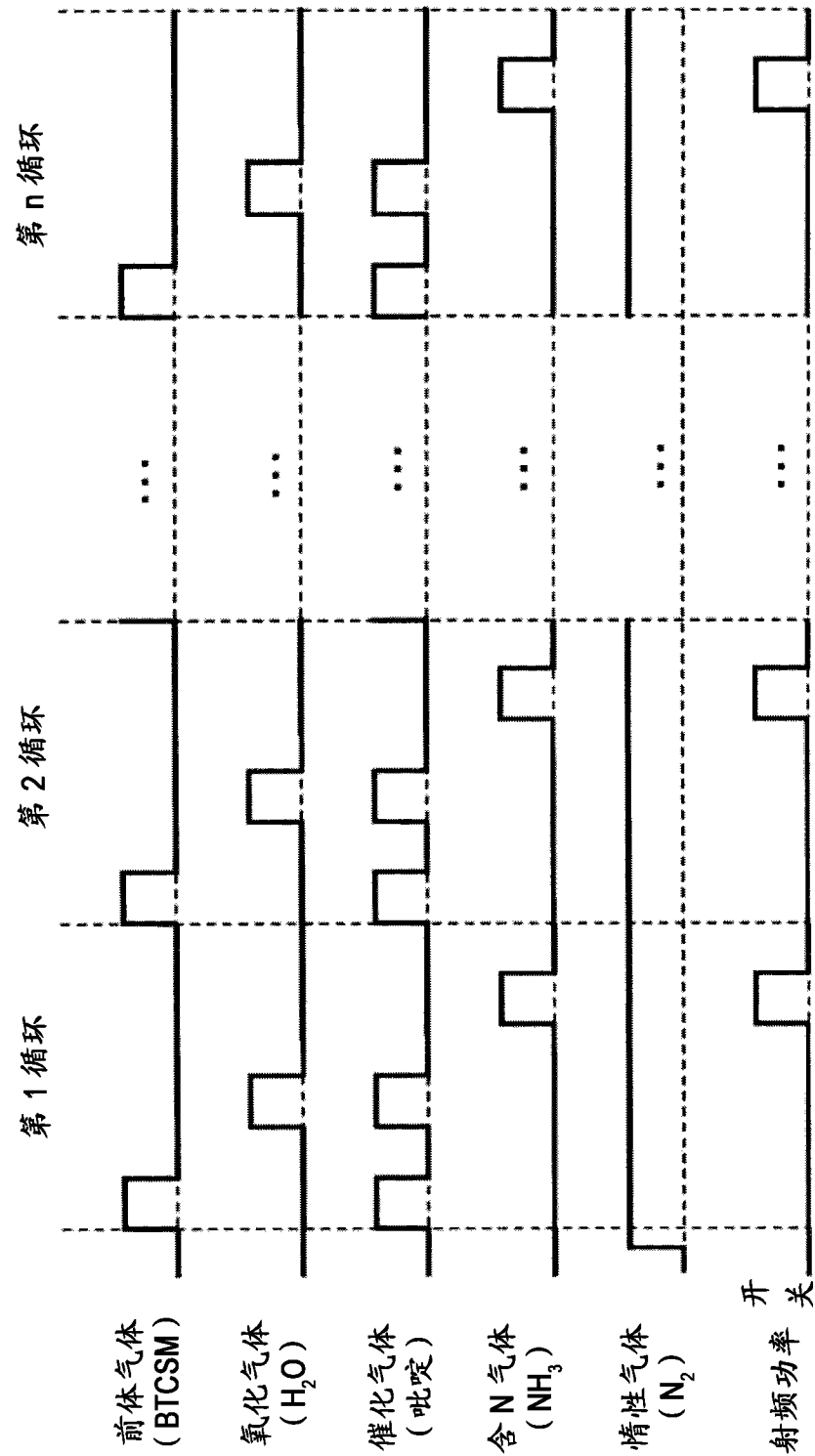


图8A

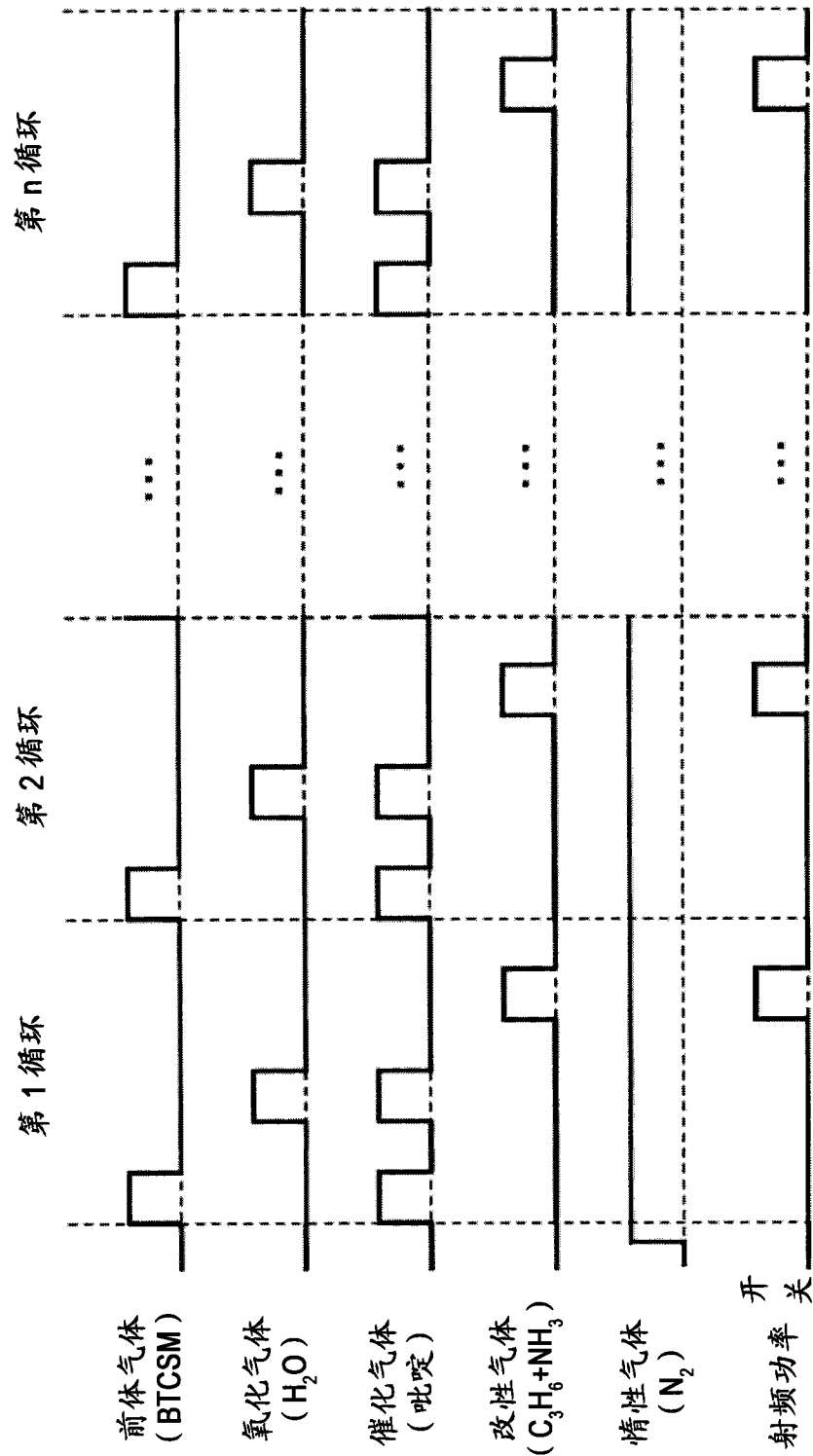


图8B

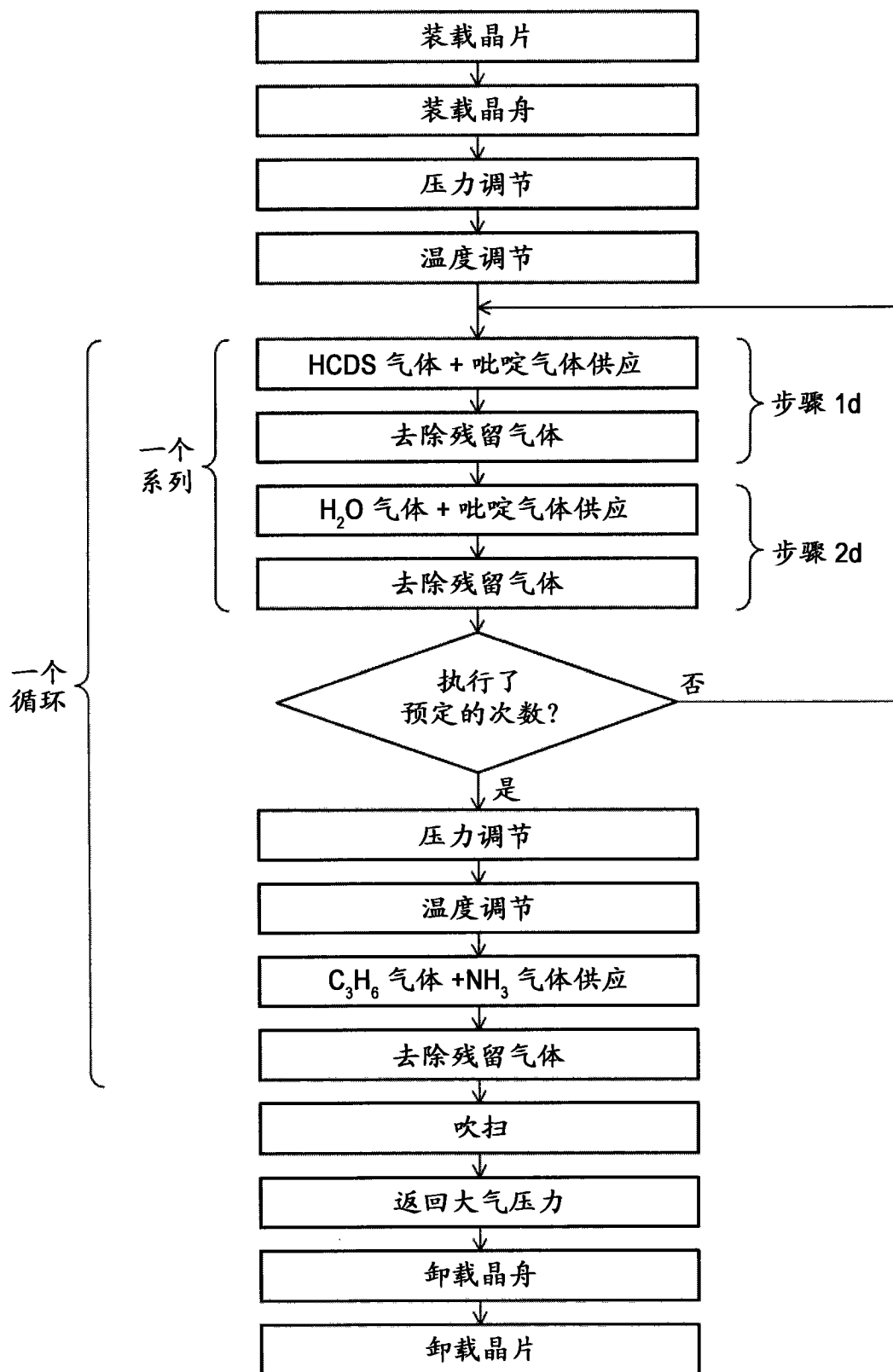


图9

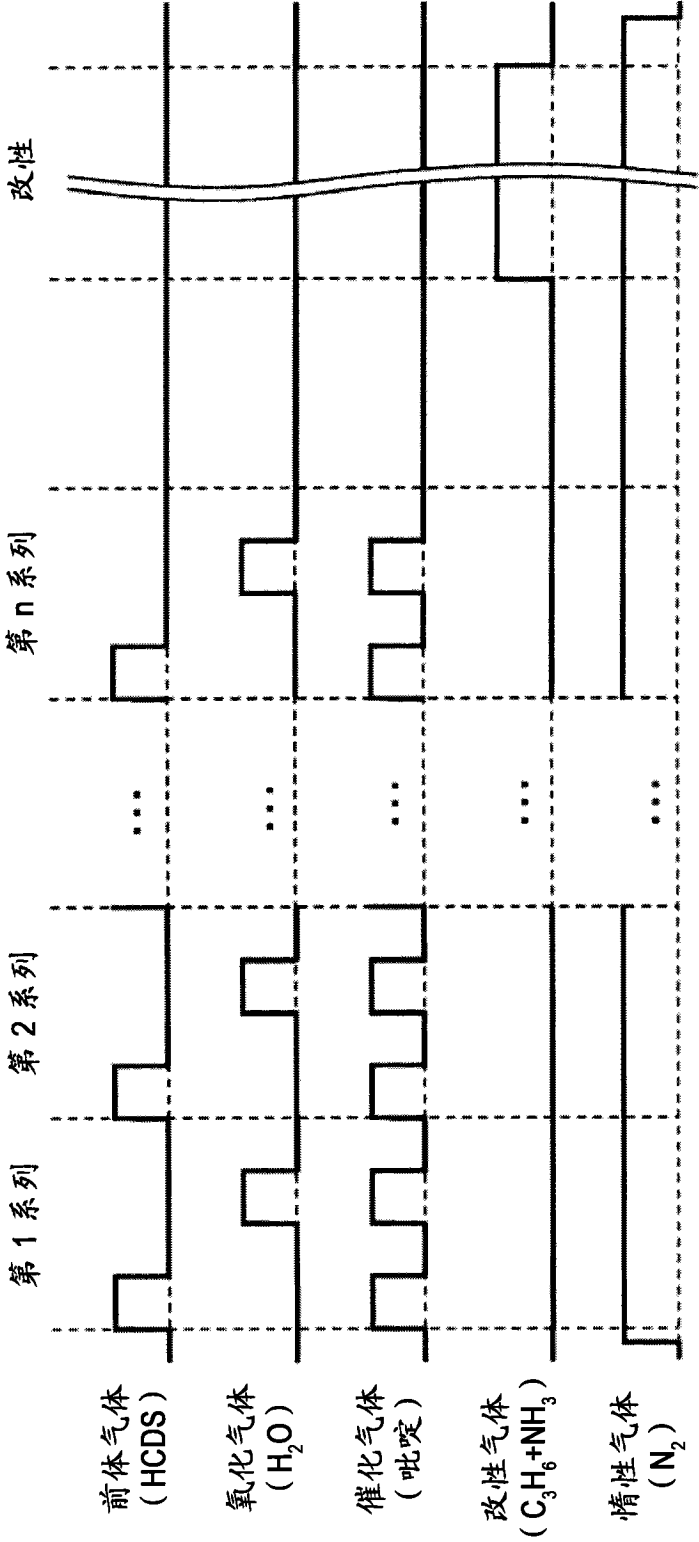


图10A

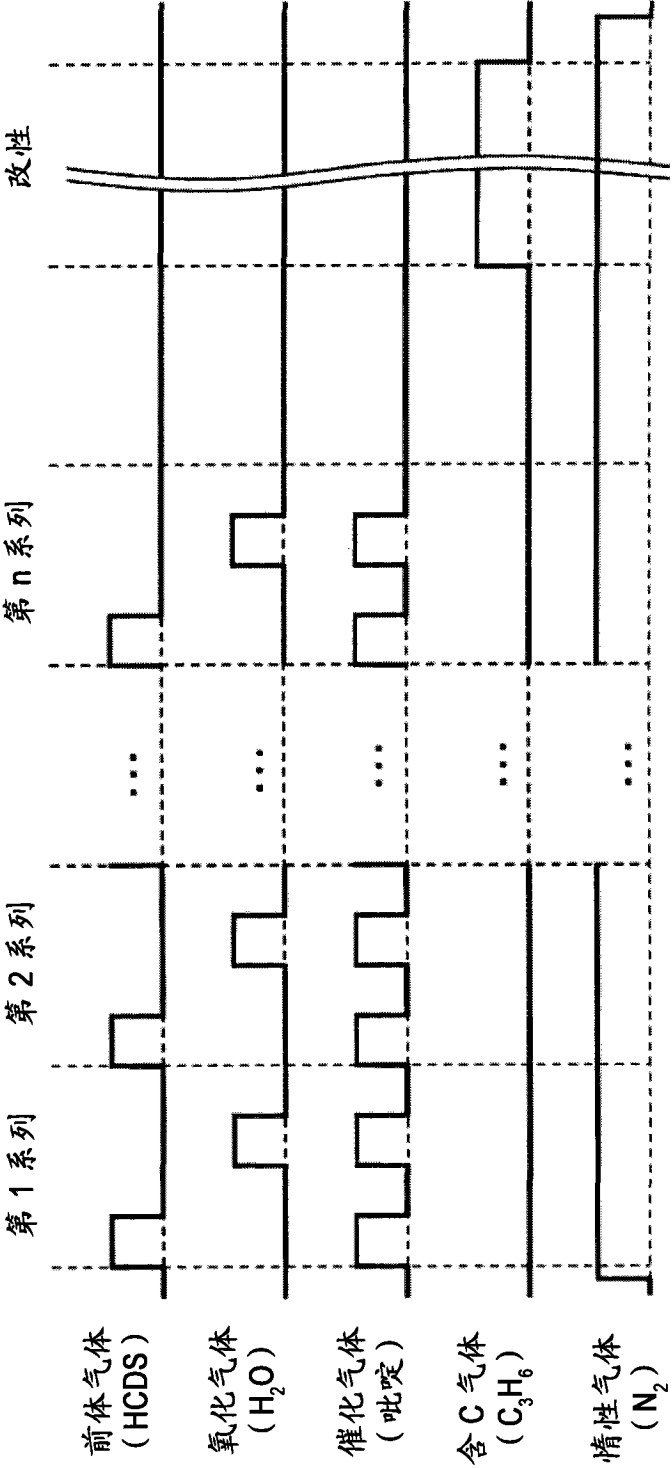


图10B

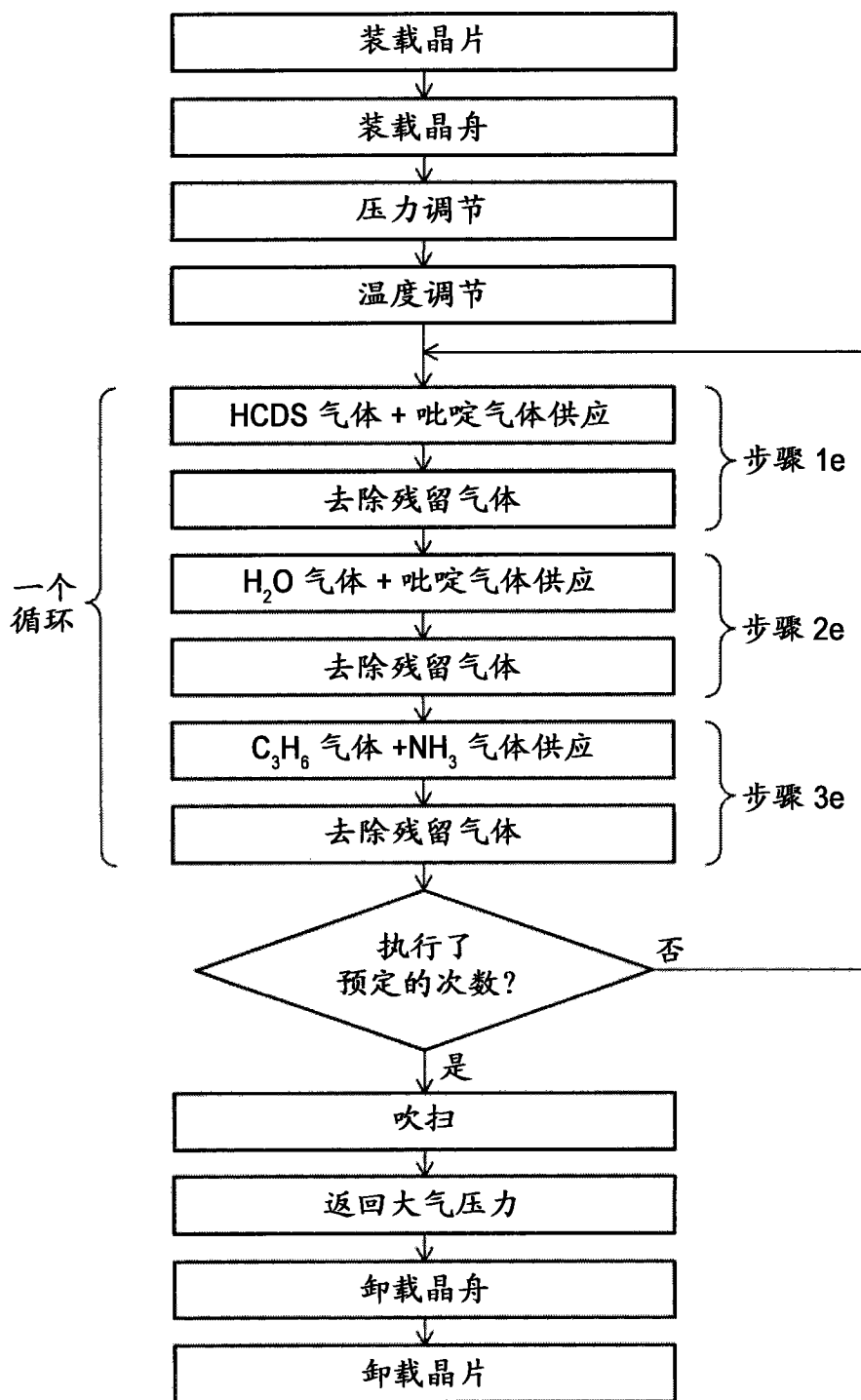


图11

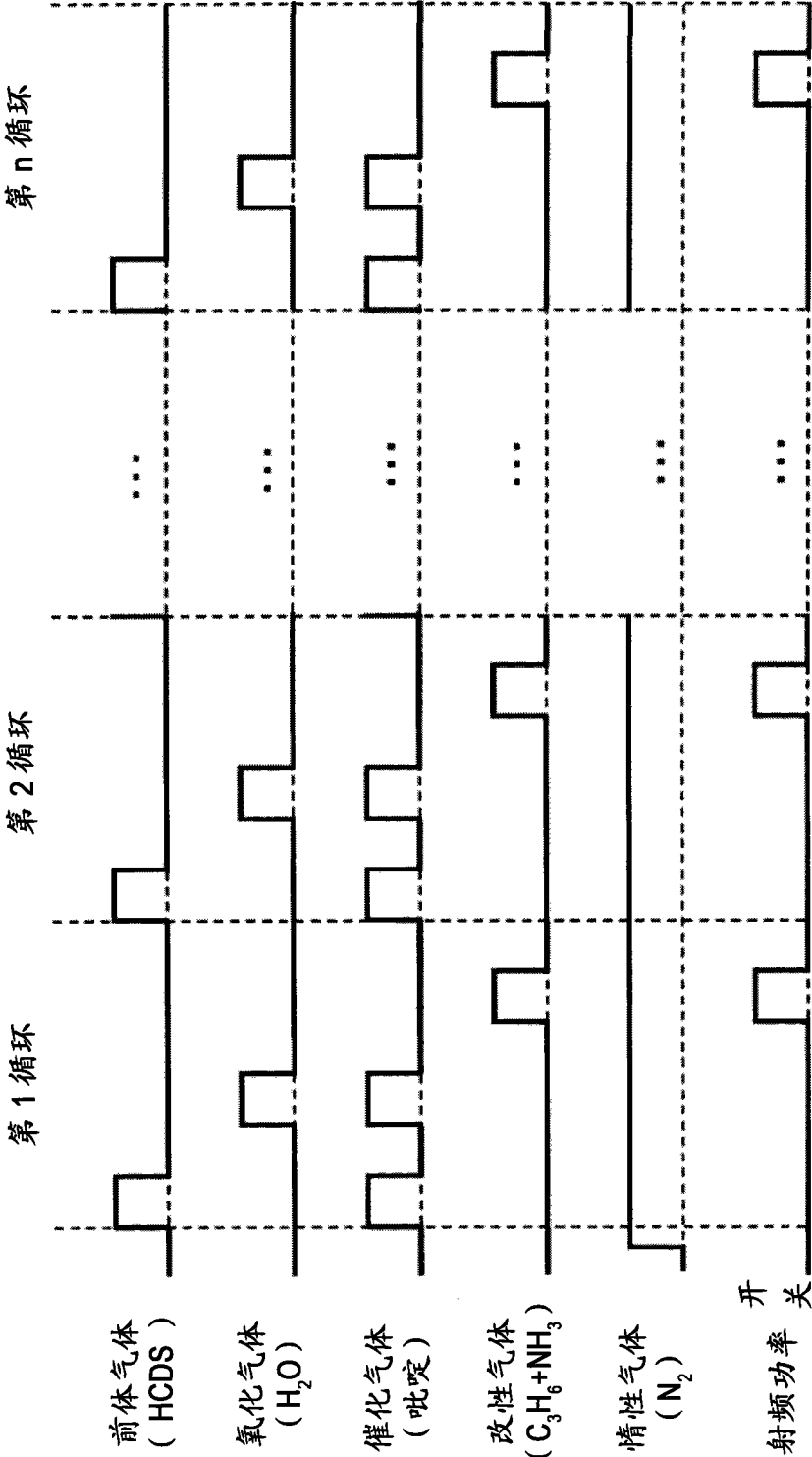


图12A

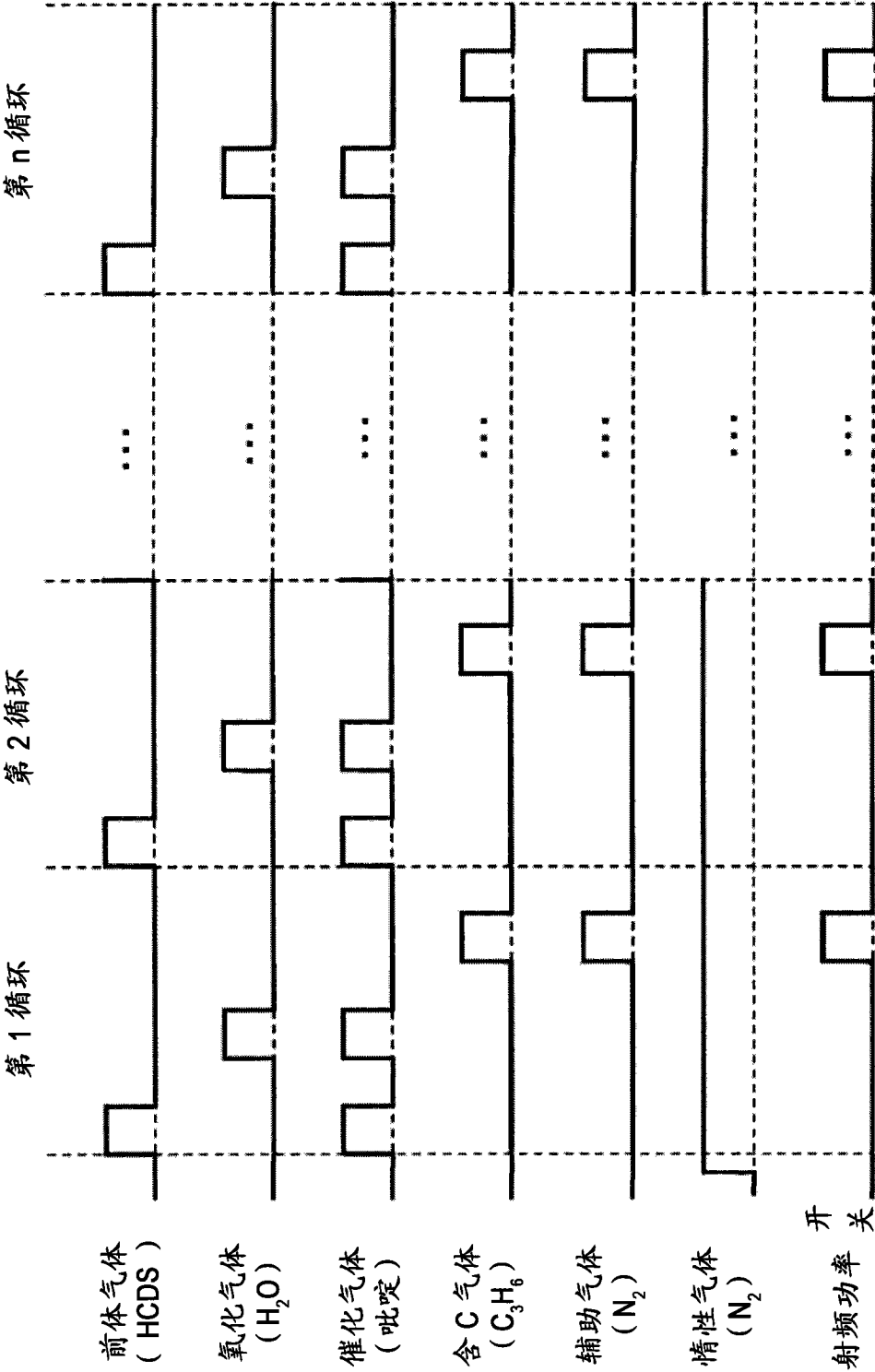


图12B

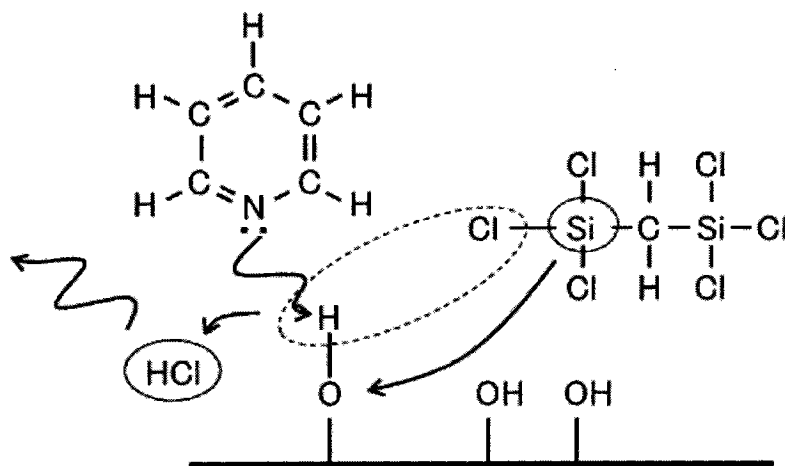


图13A

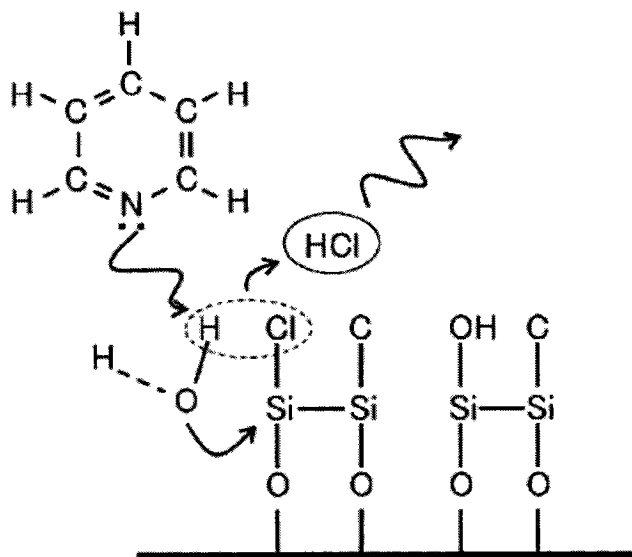


图13B

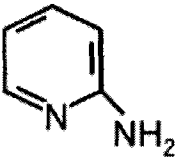
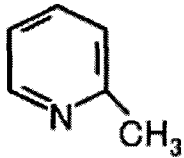
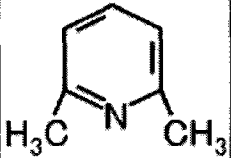
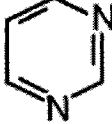
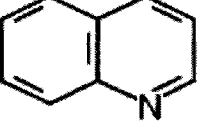
名称	吡啶	氨基吡啶	甲基吡啶	二甲基吡啶
组成式	C_5H_5N	$C_5H_6N_2$	C_6H_7N	C_7H_9N
结构式				
酸解离常数 (pKa)	5.67	6.89	6.07	6.96
名称	嘧啶	喹啉	哌嗪	哌啶
组成式	$C_4H_4N_2$	C_9H_7N	$C_4H_{10}N_2$	$C_5H_{11}N$
结构式				
酸解离常数 (pKa)	1.30	4.97	9.80	11.12

图14

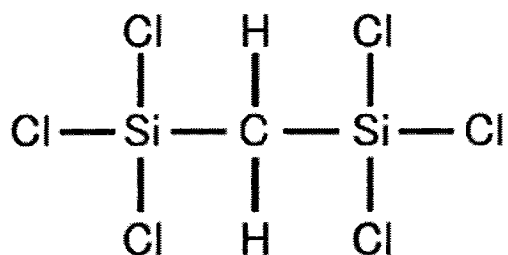


图15A

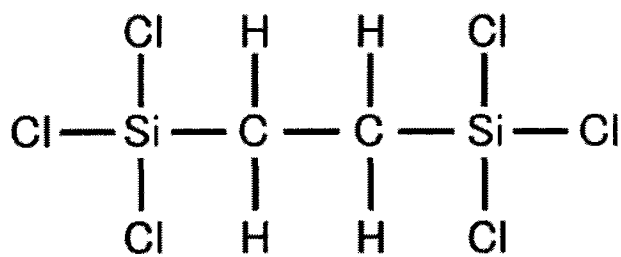


图15B

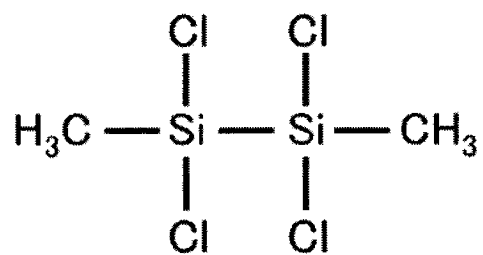


图15C

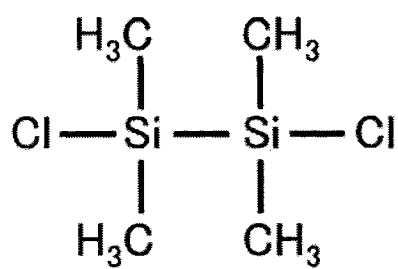


图15D

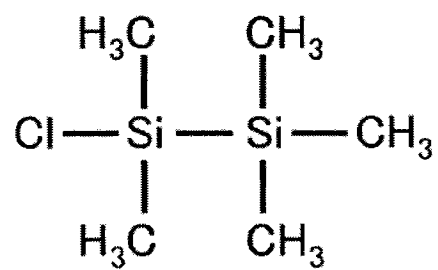


图15E

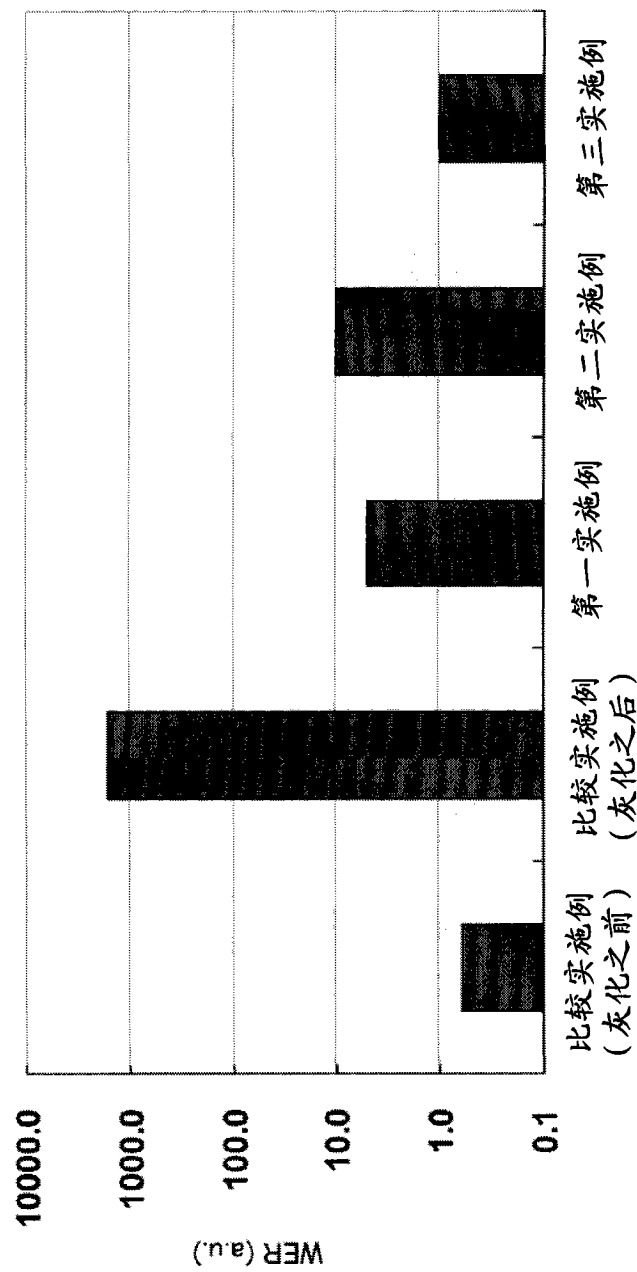


图16