



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I515794 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102133860

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. : H01L21/316 (2006.01)

H01L21/00 (2006.01)

(30)優先權：2005/03/17 日本

2005-077608

(71)申請人：液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司 (法國) L'AIR LIQUIDE SOCIETE
ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE (FR)

法國

(72)發明人：杜薩瑞特 克里斯均 DUSSARRAT, CHRISTIAN (FR)；加提紐 裘廉 GATINEAU,
JULIEN (FR)；柳田和孝 YANAGITA, KAZUTAKA (JP)；塚田惠理 TSUKADA,
ERI (JP)；鈴木邦夫 SUZUKI, IKUO (JP)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW 200420493A

JP 2002-93804A

WO 2004/017383A2

審查人員：陳瑩真

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

用於形成含氧化矽之薄膜的方法

METHOD FOR FORMING SILICON OXIDE CONTAINING FILMS

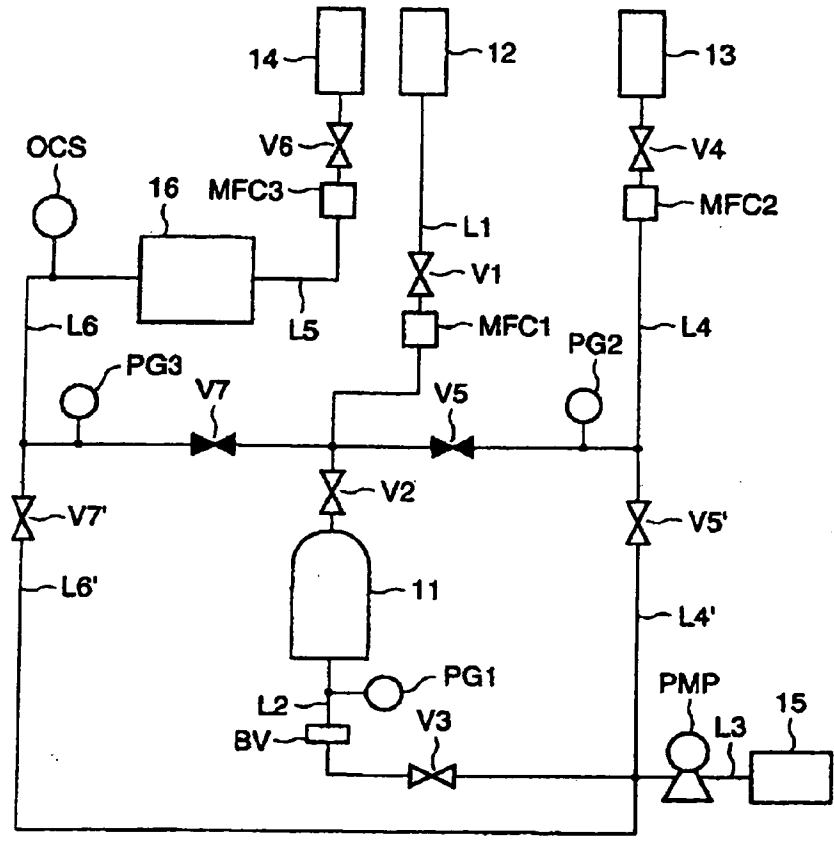
(57)摘要

一種用於形成含氧化矽薄膜之方法係包括下列步驟：-提供一處理基板到反應室中，-於減壓下，在 50 到 400°C 的基板溫度下，將惰性氣體導入反應室中以清洗反應室內的氣體，-在相同溫度及減壓下，藉由脈衝導入氣態矽化合物到反應室中，以吸附矽化合物到處理基板上，-在相同溫度及減壓下，使用惰性氣體來清洗反應室中未經吸附的矽化合物-在相同溫度及減壓下，導入含臭氧的混合氣體的脈衝到反應室中，並藉由與吸附在處理基板上之矽化合物氧化反應以產生氧化矽；及-若必要時，重複步驟 1) 到 4)，直到在基板上獲得所欲的厚度。

A method of forming a silicon oxide film, comprising the steps of: - providing a treatment substrate within a reaction chamber; purging the gas within the reaction chamber by feeding an inert gas into the chamber under reduced pressure at a substrate temperature of 50 to 400°C, - adsorbing, at the same temperatures and under reduced pressure, a silicon compound on the treatment substrate by pulsewise introduction of a gaseous silicon compound into the reaction chamber, - purging, at the same temperatures and under reduced pressure, the unadsorbed silicon compound in the reaction chamber with an inert gas, - at the same temperatures and under reduced pressure, introducing a pulse of ozone-containing mixed gas into the reaction chamber and producing silicon oxide by an oxidation reaction with the silicon compound adsorbed on the treatment substrate; and - repeating steps 1) to 4) if necessary to obtain the desired thickness on the substrate.

指定代表圖：

圖1



- 符號簡單說明：
- 11 . . . 反應室
 - 12 . . . 氮氣筒
 - 13 . . . Si 化合物氣體筒
 - 14 . . . 氧氣筒
 - 15 . . . 除毒裝置
 - 16 . . . 臭氣生成器
 - V1-V7 . . . 停止閥
 - V1'-V7' . . . 停止閥
 - L1-L7 . . . 管線
 - L4',L6' . . . 分枝管線
 - MFC1,MFC2,MFC3 . . . 質量流量控制器
 - BV . . . 蝴蝶閥
 - PG1,PG2,PG3 . . . 壓力計
 - PMP . . . 真空泵
 - OCS . . . 臭氣濃度感測器

發明摘要

※ 申請案號：

102/33860 (由 95708926 分割)

※ 申請日：

95.3.16

※IPC 分類：

H01L 21/316 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於形成含氧化矽之薄膜的方法

Method for forming silicon oxide containing films

【中文】

一種用於形成含氧化矽薄膜之方法係包括下列步驟：

- 提供一處理基板到反應室中，
- 於減壓下，在 50 到 400°C 的基板溫度下，將惰性氣體導入反應室中以清洗反應室內的氣體，
- 在相同溫度及減壓下，藉由脈衝導入氣態矽化合物到反應室中，以吸附矽化合物到處理基板上，
- 在相同溫度及減壓下，使用惰性氣體來清洗反應室中未經吸附的矽化合物
- 在相同溫度及減壓下，導入含臭氧的混合氣體的脈衝到反應室中，並藉由與吸附在處理基板上之矽化合物氧化反應以產生氧化矽；及
- 若必要時，重複步驟 1)到 4)，直到在基板上獲得所欲的厚度。

【英文】

A method of forming a silicon oxide film, comprising the steps of:

- providing a treatment substrate within a reaction chamber;

purging the gas within the reaction chamber by feeding an inert gas into the chamber under reduced pressure at a substrate temperature of 50 to 400°C,

- adsorbing, at the same temperatures and under reduced pressure, a silicon compound on the treatment substrate by pulsewise introduction of a gaseous silicon compound into the reaction chamber,

- purging, at the same temperatures and under reduced pressure, the unadsorbed silicon compound in the reaction chamber with an inert gas,

- at the same temperatures and under reduced pressure, introducing a pulse of ozone-containing mixed gas into the reaction chamber and producing silicon oxide by an oxidation reaction with the silicon compound adsorbed on the treatment substrate; and

- repeating steps 1) to 4) if necessary to obtain the desired thickness on the substrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11：反應室

12：氮氣筒

13：Si 化合物氣體筒

14：氧氣筒

15：除毒裝置

16：臭氧生成器

V1-V7：停止閥

V1' -V7'：停止閥

L1-L7：管線

L4' ,L6'：分枝管線

MFC1, MFC2, MFC3：質量流量控制器

BV：蝴蝶閥

PG1, PG2, PG3：壓力計

PMP：真空泵

OCS：臭氧濃度感測器

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於形成含氧化矽之薄膜的方法

Method for forming silicon oxide containing films

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種使用矽前驅物及氧化劑氣體形成含氧化矽之薄膜之方法。

【先前技術】

【0002】 在 CMOS 半導體裝置的前端製造中，被動薄膜，如 SiN 是形成於每個 MOS 電晶體之閘極上。爲了要增加每個電晶體之崩潰電壓，在閘極(例如多晶矽或金屬層)的上表面和側表面上會沉積 SiN 薄膜。

【0003】 已經有嘗試要將 SiN 的沉積溫度降低到不高於 400°C 的溫度。然而，在低於 400°C 的溫度下沉積 SiN 薄膜通常具有較差的薄膜品質。爲了要克服這個問題，已經建議了使用 SiO₂ 薄膜來增強 SiN 薄膜性質(“雙重間隙壁(dual spacer)”)，並因此產生有效的電子障壁層(electrical barrier layers)，以明顯改良元件的性質。同時，SiO₂ 薄膜可被用來作為 STI(淺溝槽絕緣)、內層介電層(ILD)、被動層、終止蝕刻層，而且也有嘗試要找出在低溫、亦即低於 400°C 的溫度下沉積這些 SiO₂ 層的方法。在雙重間隙壁應用之特定例子中，在低沉積溫度(最多爲 300°C)時所進行的非常薄(20-50 埃厚)的薄膜沉積不應該導致金屬電極的氧化且較佳應該爲沿著閘極均呈現均勻的，並且原子層沉積方法是最適合於這類的需求。只要是關於 STI 應用，保形薄膜應該使用低於 500°C 的高沉積速率(每分鐘數百埃)來沉積。

【0004】 使用 PECVD 反應器以在低溫下由矽烷和氧來製成的氧化矽薄膜沉積，因為在導入作為前驅物氣體的矽烷氣體中存在有氫氣所引起的 Si - H 鍵併入所得之 SiO_x 薄膜的緣故，該薄膜沉積已經在現今的應用中失效了。然後，Si-H 鍵可能在環境中與氧氣來源立即反應以產生 Si-OH 鍵。

【0005】 這類 Si-OH 鍵的存在增加了電晶體具有增加的漏電流的風險，及因此降低的電晶體之崩潰電壓。

【0006】 本發明人相信為生成 SiO₂ 薄膜，在 Si 前驅物中存在有大量氫原子鍵結到的矽原子且存在著氧氣或含氧氣體之下，也可能會發生水分 (H₂O) 的生成，水分然後會與 Si 反應以產生 SiOH。

【0007】 本發明人亦相信含矽化合物應較佳在含氫殘餘物方面具有高的純度，以限制 H₂O 的生成，較佳為包含小於 100 ppm H₂ 或含 H 化合物。

【發明內容】

【0008】 本發明之一主要目的為提供一種於 400°C 或低於 400°C 的溫度下在基板上形成氧化矽薄膜之方法，上述溫度避免或限制在 SiO₂ 薄膜生成期間生成 OH 鍵。

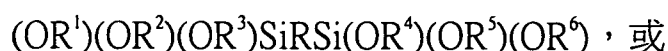
【0009】 根據本發明，提供一種形成含氧化矽薄膜之方法，其包括下列步驟：

- a) 提供一基板到反應室中，
- b) 將至少一種含矽化合物注射到反應室中，上述含矽化合物為選自下列所組成之族群中：

- 具有通式 (R¹R²N)_xSiH_{4-x} 的胺基矽烷，其中 R¹ 及 R² 各自獨立為 H，C₁-C₆

線型、分枝或環狀的碳鏈，且 x 是由 1 到 4 之間所組成；

-具有下式之烷氧基矽烷或乙醯氧基矽烷：



$\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$ ，較佳地，四(乙醯氧基)矽烷 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$ 其中 R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ 各自獨立為 H,

O, C₁-C₆ 線型、分枝或環狀的碳鏈；

-具有通式 $(\text{SiH}_3)_n\text{R}$ 之矽烷，其中 n 是由 1 到 4 之間所組成，R 為選自由 H, N, O, CH₂, C₂H₄, SiH₂, SiH, Si 所組成之族群中。

-四(異氰酸)矽烷 $\text{Si}(\text{NCO})_4$

c)將至少一種含氧氣體，較佳為臭氧及/或氧氣及/或水分(水)注射到反應室中。

d)在反應室中，於低於 500°C 的溫度下，將至少一種含矽化合物與至少一種含氧氣體反應，以獲得沉積於基板上的含氧化矽薄膜。

e)重複步驟 b)到 d)，直到獲得所欲的 SiO₂ 薄膜厚度。

【0010】 較佳地，在進行步驟 b)、c)、d)及/或 e)之前，於基板導入反應室後，將基板於反應室中加熱到較佳為高至反應室的溫度。

【0011】 根據本發明之一較佳具體實例，至少一個步驟 b)及/或 c)是藉由間斷地注射至少一種化合物及/氣體來進行的。例如，在反應室中進行脈衝 CVD 或 ALD。

【0012】 儘管同時注射至少一種化合物及至少一種含氧氣體可以在

反應室中進行，較佳為提供至少一種化合物及至少一種含氧氣體在反應室中的另一種類型的注射。

【0013】 根據另一具體實例，在注射另一種化合物及/或至少一種含氧氣體之前，至少一種化合物或至少一種含氧氣體是在基板的表面上。

【0014】 較佳地，每次化合物及/或含氧氣體的注射係接續著注射純氣體，例如惰性氣體，到反應室中，同時，更佳為重複化合物及/或氣體的注射，直到獲得所欲的含 SiO₂ 薄膜 厚度。在反應室外殼內的壓力較佳應低於 100 Torr，更佳為低於 2Torr。較佳地，在含 SiO₂ 薄膜中的 H 含量是低於 8×10²¹ 原子/cc。

【0015】 根據另一具體實例，含臭氧氣體為一種包括具有 O₃/O₂ 比例為低於 30 體積%(較佳為介於 5%到 20 體積%之間)的氧氣和臭氧之氣體混合物。

【0016】 較佳地，氧氣/臭氧之氣體混合物被稀釋到惰性氣體中，較佳為氮氣。

【0017】 含矽化合物應包含低於 100 ppm H₂，且較佳為選自由下列所組成之族群中：

(TSA)三甲矽烷基胺	(SiH ₃) ₃ N
DSO 雙矽氧烷	(SiH ₃) ₂ O
BDEAS 雙(二雙乙基胺基)矽烷	SiH ₂ (NEt ₂) ₂
BDMAS 雙(二甲基胺基)矽烷	SiH ₂ (NMe ₂) ₂
TriDMAS 三(二甲基胺基)矽烷	SiH(NMe ₂) ₃
雙(三甲基甲矽烷基胺基)矽烷	SiH ₂ (NHSiMe ₃) ₂

TICS 四異氰酸矽烷	$\text{Si}(\text{NCO})_4$
TEAS 四(乙基胺基)矽烷	$\text{Si}(\text{NHEt})_4$
TEOS 四(乙氧基)矽烷	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
BTESE 雙(三乙氧基甲矽烷基)乙烷	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
TAS 四(乙醯氧基)矽烷	$\text{Si}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$

【0018】 本發明亦提供一種形成氧化矽薄膜之方法，該方法可在不高於 500°C 的低溫下形成薄膜期間抑制或避免 OH 鍵的導入，其中氧化矽薄膜的厚度被容易地控制，且氧化矽薄膜是具高度可靠度，例如當施加電流到閘極側表面上時降低漏電流。

【0019】 本發明之方法也提供一種 SiO_2 薄膜，尤其是當在每次注射之間使用具有氮氣清除的 ALD 方法沉積時，該方法具有非常高的保形度(亦即，在溝槽頂部和底部中沉積均勻薄膜的能力)，而適用於填縫應用中或適用於 DRAM 的電容電極中，亦即適用於填滿表面上所有孔隙之薄膜，並且還可提供均勻 SiO_2 層的薄膜。

【圖式簡單說明】

【0020】 本發明係參照下列圖式來更詳細的說明。

圖 1 是在根據本發明具體實例之形成薄膜方法中所使用的薄膜形成裝置的概要圖(在惰性氣體清洗注射期間時)。

圖 2 是在 Si 化合物氣體注射期間，圖 1 之薄膜形成裝置的概要圖。

圖 3 是在臭氧/氧氣的氣體脈衝注射期間，圖 1 之薄膜形成裝置的概要圖。

圖 4 是具有根據本發明所沉積的 SiO_2 薄膜的 MOS 電晶體之金屬閘極。

【實施方式】

【0021】 根據本發明之用於形成氧化矽薄膜之方法係詳細描述在本文中。其包括：

【0022】 -使用氧源及具有通式 $(R^1R^2N)_xSiH_{4-x}$ 之胺基矽烷（其中 x 是由 1 到 4 之間所組成，其中 R^1 和 R^2 各自獨立為 H 或 C_1-C_6 線型、分枝或環狀的碳鏈）來各自獨立地連續或以脈衝方式導入反應器中。較佳地，經由 ALD 方法注射。

【0023】 較佳地，烷基胺基矽烷為雙(二乙基胺基)矽烷(BDEAS)，雙(二甲基胺基)矽烷 (BDMAS)，或三(二甲基胺基)矽烷(三 DMAS)。烷基胺基矽烷係吸附到基板表面上(在初始階段時，此步驟避免在導入氧氣源期間時底層金屬電極的可能氧化)。在一段使用惰性氣體排空來自反應器的胺基矽烷之清洗時間後，可能由氧氣/臭氧的氣體混合物(典型地: 5-20 體積%臭氧溶於氧氣中)，氧氣，水分及/或過氧化氫(H_2O_2)或其組合所組成之氧氣源係經由脈衝導入。然後，循環是由一次脈衝的胺基矽烷，一次脈衝的清洗氣體，一次脈衝的含氧氣體，一次脈衝的清洗氣體所組成。循環次數是由目標厚度，以及考慮在所給定實驗條件下所得到之每次循環的沉積速率而定。沉積溫度在操作壓力為 0.1-100 Torr (13 到 13300Pa)時可以低至室溫且高至 500°C。具有非常低的碳及氫含量之高品質薄膜較佳地是在 0.1-10 Torr(13 到 1330Pa)之間的壓力、於 200 到 400°C 之間的溫度下沉積的。

【0024】 -使用氧源及烷氧基矽烷或乙醯氧基矽烷，彼等具有通式 $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ ，或 $(OR^1)(OR^2)(OR^3)SiSi(OR^4)(OR^5)(OR^6)$ ，或 $(OR^1)(OR^2)(OR^3)SiRSi(OR^4)(OR^5)(OR^6)$ ，或

$\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$ ，較佳地四(乙醯氧基)矽烷 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$ (其中 $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ 各自獨立為 $\text{H}, \text{O}, \text{C}_1-\text{C}_6$ 線型、分枝或環狀的碳鏈)，來各自獨立地以連續方式或脈衝方式導入反應器中。較佳地，乃經由 ALD 方法注射。較佳地，烷氧基矽烷為 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ (BTESE)。烷氧基矽烷係吸附在基板的表面(在初始階段時，此步驟避免在導入氧氣源期間時底層金屬電極的可能氧化))。在使用惰性氣體來從反應器排空胺基矽烷的清洗時間之後，氧氣源係藉由脈衝方式來導入，該氧氣源可能由氧氣/臭氧的氣體混合物(典型地:5-20 體積%臭氧溶於氧氣中)、氧氣、水分及/或過氧化氫(H_2O_2)或其組合。循環是由一次脈衝的矽氧基矽烷，一次脈衝的清洗氣體，一次脈衝的含氧氣體，一次脈衝的清洗氣體所組成。循環次數是由目標厚度，以及考慮在所給定實驗條件下所得到之每次循環的沉積速率而定。沉積溫度在操作壓力為 0.1-100 Torr (13 到 13300Pa)時，可以低至室溫及高至 500°C。具有非常低的碳及氫含量之高品質薄膜較佳地是在 0.1-10 Torr(13 到 1330Pa)之間的壓力下、於 200 到 400°C 之間的溫度下沉積的。

【0025】 使用氧源及具有通式 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 之四(異氰酸)矽烷來以連續方式或脈衝方式分別地導入反應器中。較佳地，係經由脈衝式-CVD 方法注射。異氰酸矽烷被吸附在基板表面(在初始步驟時，該步驟避免了在導入氧源期間底層金屬電極之可能氧化)。在一段使用惰性氣體排空來自反應器的矽烷化合物之清洗時間後，可能由氧氣/臭氧混合物(典型為 5-20 體積%之臭氧於氧氣中)、氧氣、水分及/或過氧化氫(H_2O_2)或其組合所組成之氧源被經由脈衝導入。然後，循環是由一次脈衝的異氰酸矽烷、一次脈衝的清洗氣

體、一次脈衝的含氧氣體、一次脈衝的清洗氣體所組成。循環的次數是目標厚度以及考慮在所給定實驗條件下所得到之每次循環之沉積速率來決定之。沉積溫度在操作壓力為 0.1-100 Torr(13 到 13300Pa)時可以低至室溫及高至 500°C。具有非常低的碳及氫含量之高品質薄膜較佳地是在 0.1-10 Torr(13 到 1330Pa)之間的壓力下時、於 200 到 400°C 之間的溫度下沉積的。

【0026】 -使用氧源，具有通式 $(\text{SiH}_3)_x\text{R}$ 之矽烷(矽烷，二矽烷，三矽烷，三甲矽烷基胺)，其中 x 可從 1 變化到 4，且其中 R 為選自包括 H ， N ， O ， CH_2 ， $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ， SiH_2 ， SiH ， Si ，及在 ALD 機制中可能使用的觸媒。較佳地，矽烷為不含 C 之矽烷。最佳地，矽烷為三甲矽烷基胺。非常少量(<1%)觸媒可被導入反應器中。上述矽烷係難以用於 ALD 環境中，因為它們在矽晶圓上的吸附式不利的。使用觸媒係有助於矽烷吸附在基板上或底層中。在使用惰性氣體排空來自反應器的矽烷的清洗循環時間之後，可能由氧氣/臭氧的氣體混合物(典型地：5-20 體積%臭氧溶於氧氣中)，氧氣，水分及/或過氧化氫(H_2O_2)及其組合所組成之氧氣源係經由脈衝方式來導入。然後，循環是由一次脈衝的觸媒，一次脈衝的清洗氣體，一次脈衝的矽烷，一次脈衝的清洗氣體，一次脈衝的氧氣源，更多的清洗時間所組成。可能地，觸媒係同時與矽烷導入，因此降低在循環及其後持續期間步驟的數目。觸媒為胺或含金屬的分子，較佳地為含過渡金屬的分子，最佳地為含鈹分子，例如 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 。在一些應用中，觸媒應為不含 C 。因此建議使用鹵化物或硝酸鹽，例如 HfCl_4 或 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 。循環次數是由目標厚度，以及考慮在所給定實驗條件下所得到之每次循環的沉積速率而定。沉積溫度在操作壓力為 0.1-100 Torr(13 到 13300Pa)時可以低至室溫及高至 400°C。具有非常低的碳及

氫含量之高品質薄膜較佳地是在 0.1-10 Torr(13 到 1330Pa)之間的壓力下時、於 200 到 500°C 之間的溫度下沉積的。

【0027】 較佳地，根據本發明之方法係如下所進行：

【0028】 在基板已經導入反應室後，於反應室中氣體是在 50 到 400°C 的基板溫度下、於減壓下，藉由供應惰性氣體到反應室中來清洗的。然後，儘管在相同溫度及減壓下，氣態矽化合物之脈衝被傳送到反應室中，且非常薄的矽化合物層係藉由吸附作用而形成在處理基板上。接著係供應惰性氣體到反應室中，以清洗未反應的(未經吸附)矽化合物，在此之後，含氧氣體的脈衝係傳送到反應室中。含臭氧的氣體將吸附到基板上之非常薄的矽化合物層氧化，藉此形成非常薄的氧化矽層，再注射惰性氣體到反應室中以清洗未經反應的產物。藉由重複惰性氣體清洗、氣態矽化合物脈衝、惰性氣體清洗及含氧的混合氣體脈衝的順序來在基板上形成所欲厚度的氧化矽薄膜。

【0029】 較佳地，基板應為用於製造半導體裝置之矽晶圓(或 SOI)，或沉積於其上的層，或用於製造液晶顯示器裝置的玻璃基板，或者為沉積於其上的層。在閘極已經形成於其上的半導體基板是用來作為基板，尤其當氧化矽薄膜係用於改良閘極崩潰電壓的目的時。

【0030】 在反應室中的減壓較佳地是介於 0.1 到 1000 torr(13 到 1330kPa)之間，且較佳地為 1 到 10 torr (133 到 1330 Pa)。

【0031】 基板溫度應較佳地為至少 50°C 且最多為 500°C，較佳地是在 200 到 400°C 之間，同時甚至更佳為 250 到 350°C。

【0032】 用於本發明方法中的惰性氣體較佳為氮氣，氫氣及/或氦氣。

【0033】 上述矽化合物的例示為矽烷類，如四氫化矽[SiH₄]，二矽烷[(SiH₃)₂]，三矽烷[(SiH₃)₂SiH₂]，烷基矽烷[(SiH₃)_nR]，其中 R 代表 C₁ 到 C₆ 直鏈、分枝或環狀的烷類]，三甲矽基胺[(SiH₃)₃N]，及二矽氧烷[(SiH₃)₂O]；矽氧化物如 TEOS [Si(OC₂H₅)₄]，TMOS [Si(OCH₃)₄]，雙三乙氧基甲矽烷基乙烷，及三烷基甲矽烷基烷類[(RO)₃Si - Alk - Si(OR)₃]，其中 R 為 C₁ 到 C₆ 烷基]，乙醯氧基矽烷(Si(-O-C(=O)-CH₃)₄) 及 BDEAS (SiH₂(NEt₂)₂)。

【0034】 矽化合物較佳於室溫下為氣體時從例如圓筒中脈衝進入反應室中。當矽化合物在室溫為液態時，如 TEOS 之例子，其可使用起泡技術來脈衝入反應室中。特定地，矽化合物之溶液被放入反應室中，視情況需要加熱，並藉由使用置放於容器內之惰性氣體起泡管來使惰性氣體起泡以夾帶在惰性氣體(例如，氮氣，氬氣，氦氣)中，接著再導入反應室中。可使用液體質量流量控制器及蒸發器之組合。

【0035】 含氧的混合氣體氧化矽化合物並將其轉化成氧化矽。混合氣體的例子為臭氧和氧氣的混合氣體，及臭氧加上氧氣加上惰性氣體(如氮氣，氬氣或氦氣)之混合氣體。在混合氣體中的臭氧濃度較佳為 0.1 到 20 體積%。小於 0.1 體積%之臭氧濃度具有在低溫下影響矽化合物之單原子層徹底氧化的可能性問題。另一方面，因為與臭氧相關的毒性、不安定性及危險性，高於 20%之臭氧濃度具有處理方面的可能問題。

【0036】 氣態矽化合物之脈衝是以 1.0 到 100sccm 之流速，歷時 0.1 到 10 秒的時間傳送到反應室中。含氧氣體的脈衝是以例如 10 到 1000sccm 之流速，歷時 0.1 到 10 秒的時間傳送到反應室中。

【0037】 本發明將參照所附圖式來做更詳細的說明。

【0038】 在圖 1 中，薄膜形成裝置具有反應室 11；為惰性氣體(例如氮氣)進料來源之氮氣筒 12；為氣態 Si 化合物進料來源之 Si 化合物氣體筒 13；及為氧氣進料來源之氧氣筒 14。在單一晶圓裝置中，基座(未示出)被置於反應室 11 中，且一個半導體基板(未示出)，例如，矽基板，被置於基座上。在基座內提供一加熱器，以加熱半導體基板到一特定的反應溫度。在批次型式裝置的例子中，5 到 200 個半導體基板係支持於反應室 11 內。在批次型式裝置中的加熱器可具有與單一晶圓裝置中的加熱器不同的結構。

● 【0039】 氮氣筒 12 係經由管線 L1 連接到反應室 11 中。停止閥(shut valve)V1 及流速控制器，例如質量流量控制器 MFC1 是以從上游側所給予的順序來提供在管線 L1 上。停止閥 V2 亦提供在鄰近於反應室 11 的管線 L1 上。

● 【0040】 延伸到真空泵 PMP 的廢氣管線 L2 係提供在反應室 11 的底部。壓力計 PG1，用於回壓控制之蝴蝶閥 BV，以及停止閥 V3 是以從上游側所給予的順序來提供在管線 L2 上。真空泵 PMP 係經由管線 L3 連接到除毒裝置 15。除毒裝置 15 例如可為相對應於氣體物種及含量的燃燒型式的除毒裝置或乾燥型式的除毒裝置。

● 【0041】 Si 化合物氣體筒 13 係經由管線 L4 連接到停止閥 V2 上游的管線 L1 上，亦即位在停止閥 V2 和質量流量控制器 MFC1 之間。停止閥 V4，質量流量控制器 MFC2，壓力計 PG2 及停止閥 V5 是以從上游側所給予的順序來置於管線 L4 上。管線 L4 是在壓力計 PG2 上游處來分枝的，且導致分枝管線 L4'係連接到真空泵 PMP 上游的廢氣管線 L2 上，亦即位在真空泵 PMP 和停止閥 V3 之間。停止閥 V5'係提供在分枝管線 L4'上。停止閥 V5 和 V5'

之狀態是以當其中一個為開啓，而另一個為關閉的方式來啓動的。

【0042】 氧氣筒 14 係提供有管線 L5，管線 L5 係延伸到臭氧生成器 16；管線 L5 以從上游側考量的順序具有停止閥 V6 及 質量流量控制器 MFC3。臭氧生成器 16 係經由管線 L6 與停止閥 V2 上游的管線 L1 連接，亦即連接在停止閥 V2 及質量流量控制器 MFC1 之間。臭氧濃度感測器 OCS，壓力計 PG3 及停止閥 V7 以從上游側考量的順序提供在管線 L6 上。管線 L6 係從壓力計 PG3 上游處分枝，且所得分枝管線 L6'係連接到真空泵 PMP 上游的廢氣管線 L2 上，亦即連接到真空泵 PMP 及停止閥 V3 之間。停止閥 V7'係提供在分枝管線 L6'上。停止閥 V7 和 V7'之狀態是以當其中一個為開啓，另一個為關閉的方式來操作的。

【0043】 由臭氧生成器 16 所產生的氧和臭氧之混合氣體係流入管線 L6 中。在固定氧氣供給流速下，在混合氣體中的臭氧濃度之控制主要是取決於施加於臭氧生成器 16 的壓力和能量。結果，臭氧濃度的控制是藉由使用置於管線 L6 上的臭氧濃度感測器 OCS 來量測臭氧含量並基於所量測數值來對臭氧生成器 16 施以能量和容器壓力控制的回饋控制。

【0044】 用於形成氧化矽薄膜方法之具體實例係使用在圖 1 到 3 中所描述的薄膜形成裝置以敘述。

【0045】 1)氮氣清洗

一種處理基板，例如半導體晶圓(未示出)係安裝在反應室 11 的基座上，且晶圓係經由基座上的溫度調節器加熱到 50 到 400°C。如圖 1 所示，關閉停止閥 V5 和 V7，且其他停止閥 V1 到 V4，V6，V5'，及 V7'均開啓。關閉的控制閥係在圖 1 中以填黑方式顯示，同時，開啓的控制閥是以空白顯示。

在下列敘述中，停止閥是以相同模式顯示。

然後，當藉由真空泵 PMP 之操作來使反應室 11 中的氣體經由管線 L2 來排出時，經由管線 L1 來從氮氣筒 12 引出氮氣，並藉由質量流量控制器 MFC1 控制進料流速而導入反應室 11 中。藉此，經由排出在反應室 11 內之氣體再供給氮氣到反應室 11 中，以在所欲真空(例如，0.1 到 1000 torr)中進行氮氣清洗，再以氮氣來充滿反應室 11 之內部。

在開始及持續前述氮氣清洗步驟後，Si 化合物氣體係持續地藉由質量流量控制器 MFC2 控制的進料氣體流速下來從 Si 化合物氣體筒 13 供應到管線 L4 中。然而，在前述氮氣清洗步驟期間，在管線 L4(其與延伸到反應室 11 之管線 L1 連接)上的停止閥 V5 是關閉的，在與廢氣管線 L2 連接之分枝管線 L4' 上的停止閥 V5' 是開啓的，結果，該 Si 化合物在氮氣清洗步驟期間沒有供應到反應室 11 中，但是藉由管線 L4 及 L4' 供應到廢氣管線 L2 來排出。

此外，在開始及持續前述氮氣清洗步驟後，氧氣係持續地藉由質量流量控制器 MFC3 控制進料流速來從氧氣筒 14 供應到臭氧生成器 16。將所欲能量施加於臭氧生成器 16 上，且將所欲濃度之含臭氧之氧氣(混合氣體)從臭氧生成器 16 供應到管線 L6 中，同時基於所得測量值，使用臭氧和氧之混合氣體流動經過之管線 L6 上的臭氧濃度感測器 OCS 來測量臭氧含量，並且對於臭氧生成器 16 所施加能量及容器壓力施加回饋控制。然而，在前述氮氣清洗步驟期間，停止閥 V7 (其是在與延伸到反應室 11 之管線 L1 連接之管線 L6 上面)被關閉，且停止閥 V7' (其是在與排放管線 L2 連接之分枝管線 L6 上)係開啓，且結果臭氧+氧氣的混合氣體沒有在氮氣清洗步驟期

間供給到反應室 11 中，反而是在氮氣清洗步驟期間，經由管線 L6 和 L6' 供給到廢氣管線 L2 來排出。

【0046】 2)Si 化合物氣體脈衝

持續圖 1 顯示的狀態，關閉在分枝管線 L4' 上的停止閥 V5'，且相類似於這種操作，如圖 2 所示，開啓管線 L4 上的停止閥 V5。在所欲時間後，使每個停止閥 V5 和 V5' 的狀態倒反過來。在開啓停止閥 V5 的期間內，來自 Si 化合物氣體筒 13 的 Si 化合物氣體、在控制的流速下從管線 L4 供給到管線 L1，並且隨著氮氣脈衝進入反應室 11 中。此脈衝導致 Si 化合物於設置在反應室 11 內基座上的半導體晶圓之加熱表面上產生近乎單分子層的吸附。

【0047】 3)氮氣清洗

在已經傳送 Si 化合物氣體脈衝後，如圖 1 所示進行氮氣清洗，即將於管線 L4 和分枝管線 L4' 上之停止閥 V5 和 V5' 之狀態從圖 2 所示的狀態中倒反過來。當如此進行時，保留在反應室 11 中的未反應 Si 化合物係藉由氮氣來排出，且反應室 11 內部係再次由氮氣取代。

【0048】 4)臭氧+氧氣的混合氣體脈衝

持續圖 1 顯示的狀態，關閉在分枝管線 L6' 上的停止閥 V7'，且相類似於這種操作，如圖 2 所示，開啓管線 L6 上的停止閥 V7。在所欲時間後，使每個停止閥 V7 和 V7' 倒反過來。在開啓停止閥 V7 的期間內，將臭氧和氧氣之混合氣體從管線 L6 供給到管線 L1，並且隨著氮氣脈衝入反應室 11 中。由於此脈衝之緣故，吸附在設置在反應室 11 內基座上的半導體晶圓加熱表面上之 Si 化合物是藉由臭氧+氧氣之混合氣體氧化，導致形成近乎單分

子層的氧化矽薄膜半導體晶圓表面。

【0049】 藉由重複 1) 氮氣清洗，2)Si 化合物氣體脈衝，3)氮氣清洗，和 4)臭氧+氧氣混合氣體脈衝之步驟，在半導體晶圓表面上形成所欲厚度之氧化矽薄膜。在傳送 4)臭氧+氧氣的混合氣體脈衝之後，如圖 1 所示進行氮氣清洗，此乃藉由將管線 L6 和分枝管線 L6' 上之停止閥 V7 和 V7' 之狀態從圖 3 的狀態中倒反過來。當如此進行時，停留在反應室 11 中的反應副產物和未經反應的臭氧+氧氣之混合氣體係經由氮氣來排出，且反應室 11 內部則再次由氮氣取代。

【0050】 在周圍溫度下為氣態之 Si 化合物被用來作為氣態 Si 化合物在使用圖 1 到 3 中所示之薄膜形成裝置來形成氧化矽膜的例子。然而，當使用在室溫下為液態的 Si 化合物，如 TEOS 時，氣態 Si 化合物仍然可使用起泡程序來導入反應室 11。在特定術語中，起泡器係用來取代圖 1 到 3 所示之 Si 化合物氣筒 13，且該起泡器係與攜有氮氣的管線 L1 上的閥 V1 上游處所分枝的分枝管線連接，使其可能重複步驟 1)氮氣清洗，2)Si 化合物氣體脈衝，3)氮氣清洗，及 4)臭氧+氧的混合氣體的脈衝。

【0051】 其中一個反應物可以連續方式導入，同時其它反應物可藉由脈衝方式導入(脈衝的-CVD 機制)。

【0052】 根據前述具體實施例，經由傳送 Si 化合物氣體脈衝，引發 Si 化合物單分子層吸附在被加熱到不大於 400°C 的低溫的處理基板表面上，且在惰性氣體(例如氮氣)清洗之後，傳送含臭氧的混合氣體(例如，臭氧+氧氣的混合氣體)之脈衝，藉由混合氣體中臭氧強烈的氧化作用來使吸附在處理基板表面上的 Si 化合物徹底氧化能使氧化矽薄膜以近乎單分子層的

形式生成。此外，在氧化反應後進行惰性氣體(例如，氮氣)的清洗，有可能避免在反應室內的水分被已經形成之氧化矽薄膜吸附。此能夠形成極佳的氧化矽薄膜，其中 OH 鍵結的導入已經被抑制或避免。這類氧化矽薄膜例如具有在低漏電流方面極佳的性能。

【0053】 此外，因為吸附在處理基板表面上的 Si 化合物係藉由含合適數量的臭氧(例如，5 到 20%的濃度)之混合氣體脈衝來氧化，可以使在使用含臭氧混合氣體的 CVD 方法中已經被確認的對處理基板的氧化問題被避免掉。此對於處理基板只有微小影響，因為所需含臭氧混合氣體之數量是於低溫下以脈波方式導入。使得根據具體實例，提出能承受高溫之薄膜的處理基板或容易氧化之金屬薄膜或金屬矽化物 薄膜以形成氧化矽薄膜是有可能的。

【0054】 圖 4 係說明包括根據本發明之 SiO_2 層的 MOS 電晶體側面圖。在晶圓 100 上，於個別的汲極 105 和源極 106 上方係設置有閘極介電材料的閘極 101，在 101 上方係具有金屬電極 102。保護性氧化矽薄膜 103 係置於閘極 101 和金屬閘極 102 的側端。

【0055】 SiO_2 薄膜 103 亦可沉積在源極 106 和汲極 105 的頂部。

【0056】 下列參考圖 1 到 4 說明本發明之實施例：

【0057】 實施例 1

使用顯示在上面圖 1 到 3 的薄膜形成裝置。矽晶圓係置於反應室 11 內的基座，且晶圓係加熱到 100°C 上。使用下列的條件，根據上述之具體實例來重複 1)氮氣清洗，2)Si 化合物氣體的脈衝，3)氮氣清洗，及 4)臭氧+氧的混合氣體的脈衝等步驟，以形成氧化矽薄膜。

1)氮氣清洗

- 於反應室內的壓力: 3 torr
- 氮氣進料流速: 130 sccm
- 氮氣清洗時間: 6 秒

2)Si 化合物氣體的脈衝

- 於反應室內的壓力: 3 torr
- Si 化合物氣體:三甲矽烷基胺(TSA)氣體
- TSA 氣體進料流速: 2 sccm
- TSA 脈衝時間: 1 秒

3)氮氣清洗

- 於反應室內的壓力: 3 torr
- 氮氣進料流速: 130 sccm
- 氮氣清洗時間: 6 秒

4)臭氧+氧的混合氣體的脈衝

- 於反應室內的壓力: 3 torr
- 臭氧+氧的混合氣體進料流速(5%的臭氧濃度): 20 sccm
- 混合氣體脈衝時間: 2 秒

【0058】 實施例 2

氧化矽薄膜係藉由實施例 1 之相同方法來形成，但在本例中，置於反應室基座上的矽晶圓係加熱到 200°C。

【0059】 實施例 3

氧化矽薄膜係藉由實施例 1 之相同方法來形成，但在本例中，置於反

應室基座上的矽晶圓係加熱到 300°C。

量測在實施例 1 到 3 中薄膜形成步驟的每一次循環時的氧化矽薄膜的厚度(實施例 1 係經歷 50 次的循環)。氧化矽薄膜可以在實施例 1 到 3 中，以每次循環約 1.2-1.7 埃的速率形成良好的厚度控制，而不需要孕核期 (incubation period)。

此外，對於在 200 次循環後實施例 3 中所產生的氧化矽薄膜上進行 FT-IR 分析(晶圓溫度:300°C)。已經確認出在 300°C 的低溫下產生薄膜可以提供避免 OH 鍵導入的極佳氧化矽薄膜。

使用具有鉬薄膜在其表面上之矽晶圓作為樣本，使用如實施例 1 到 3 所述之相同方法來在鉬薄膜上形成氧化矽 薄膜(100 次循環)。此接續為測試形成氧化矽薄膜之底層的鉬薄膜之狀態。沒有觀察到鉬薄膜的氧化，即使臭氧+氧氣的混合氣體(臭氧濃度=5%)被用來作為氧化氣體時。

【0060】 實施例 4

使用 BDEAS 及臭氧的 SiO₂ 薄膜之 ALD 的沉積：

使用圖 1 到 3 的設置來藉由使用 BDEAS 及臭氧/氧之混合物的 ALD 方法，成功地在矽及鈦上沉積薄膜。

該反應室是一種由傳統加熱器加熱的熱壁型反應器。臭氧器產生臭氧，且其濃度在-0.01 MPaG 時為大約 150g/m³。BDEAS(雙(二乙基胺基)矽烷，SiH₂(NEt₂)₂)係藉由將惰性氣體(氮氣)氣泡進入液態胺基矽烷來導入反應室 11 中。實驗條件為：

-7.0 sccm O₃

-93sccm O₂

-BDEAS: 1 sccm [在 1 到 7 sccm 的範圍內]

-N₂: 50sccm

-溫度範圍在 200 到 400 °C 之間

-操作壓力: 1 Torr [在 0.1 到 5 Torr 的範圍]

-清洗及脈衝時間係典型設定在每次 5 秒。

-循環次數係典型設置在 600 次循環。

● 【0061】 進行實驗，以決定薄膜特性，如沉積速率，沉積溫度，薄膜品質和薄膜組成。

● 【0062】 在 Si 晶圓上獲得 SiO₂ 薄膜。進行在 200，250，300，350 及 400°C 下的沉積。根據 Auger 的內縱深分析，所沉積的薄膜既不包括氮，也不包括碳。

● 【0063】 改變 SiO₂ 薄膜的沉積循環次數(350，600 及 900 次循環沉積測試)且所沉積 SiO₂ 薄膜檢驗出沒有或幾乎可忽略之孕核期。

● 【0064】 進行在銦上的沉積，以觀察金屬電極的可能氧化。Auger 分布顯示在 ALD SiO₂和銦基板之間有銳利的介面，且因此沒有觀察到金屬氧化作用。

● 【0065】 實施例 5

使用 BDMAS 和臭氧的 SiO₂ 薄膜之 ALD 沉積：

在如實施例 4 中的相同條件下進行相似的實驗。在每次循環 0.3 埃的沉積速率，於 1Torr，250 到 300 °C 之間溫度下獲得高品質的薄膜。

● 【0066】 實施例 6

使用三 DMAS 和臭氧的 SiO₂ 薄膜之 ALD 沉積：

在如實施例 4 中的相同條件下進行相似的實驗。在每次循環 0.2 埃的沉積速率，於 1Torr，250 到 300 °C 之間溫度下獲得高品質的薄膜。

【0067】 實施例 7

使用 TSA，臭氧和觸媒[Hf(NEt₂)₄]的 SiO₂ 薄膜的 ALD 沉積：

藉由另外導入稀釋於氮氣中的 Hf(NEt₂)₄·TSA，N₂，和臭氧/氧 O₃/O₂ 的混合物，以 ALD 在矽上成功地沉積薄膜(經由質量流量控制器來氮氣起泡進入 Hf(NEt₂)₄中提供了該觸媒和N₂之混合物，其另外以相似方式導入反應器 11 中)。

【0068】 反應器是一種由傳統加熱器加熱的熱壁型管狀反應器。藉由將惰性氣體(氮氣)起泡進入液態胺基矽烷中來將 BDEAS 導入爐內。典型實驗條件為：

- 4 sccm O₃
- 96 sccm O₂
- TSA: 1 sccm [在 1 到 7 sccm 的範圍內]
- N₂: 100sccm
- 溫度: 400 °C
- 操作壓力: 5 Torr
- 脈衝持續時間係典型設定為每次 5 秒且脈衝持續時間為 10 秒。
- 循環次數為 44 次循環。

藉由 Auger 光譜儀觀察到氧化矽薄膜上沒有可偵測到的鉛。

【符號說明】

【0069】

11	反應室
12	氮氣筒
13	Si 化合物氣體筒
14	氧氣筒
15	除毒裝置
16	臭氧生成器
V1-V7	停止閥
V1' -V7'	停止閥
L1-L7	管線
L4' , L6'	分枝管線
MFC1, MFC2, MFC3	質量流量控制器
BV	蝴蝶閥
PG1, PG2, PG3	壓力計
PMP	真空泵
OCS	臭氧濃度感測器
100	晶 圓
101	閘極
102	金屬電極
103	氧化矽薄膜
104	氮化矽
105	汲極
106	源極

申請專利範圍

1、一種用於形成含氧化矽薄膜之方法，其包括下列步驟：

a)提供一基板到反應室中，

b)將至少一種含矽化合物注射到反應室中，上述至少一種含矽化合物為 BDEAS 雙(二乙基胺基)矽烷

$\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)_2$ ；

c)將具有臭氧對氧氣的比例為低於 20 體積%，較佳地為 5 到 20 體積%，之含氧氣及臭氧之氣體混合物注射到反應室中，及

d)在反應室中，於低於 400°C 的溫度下，將至少一種含矽化合物與至少一種含臭氧氣體反應，以獲得沉積於基板上的含氧化矽薄膜，其中含氧化矽薄膜經由原子層沉積(ALD)方法或脈衝式-(CVD)方法沉積於基板上。

2、根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括重複步驟 b)到 d)直到獲得含所欲 SiO_2 薄膜的厚度。

3、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在導入基板後，於進行步驟 b)，c)及 d)之前，基板在反應室中被加熱，較佳地加熱到高至反應室的溫度。

4、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中藉由間斷地注射至少一種化合物及/或氣體來進行至少一個步驟 b)及/或 c)。

5、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在反應室中進行至少一種化合物和含氧氣及臭氧之氣體混合物的交替注射。

6、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在注射另一種化合物及/或至少一種含氧氣之氣體之前，該至少一種含矽化合物或含氧氣及臭氧之氣體混合物被吸附在基板的表面上。

7、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中每次的化合物及/或含氧氣及臭氧之氣體混合物的注射後，係接續著在反應室中清洗氣體的注射，例如惰性氣體的注射。

8、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中重複化合物及/或氣體的注射，直到獲得含所欲 SiO_2 薄膜的厚度。

9、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中反應室的壓力最多為 100Torr(133kPa)，較佳地最多為 5Torr(665Pa)。

10、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在含 SiO_2 的薄膜中氫鍵的含量小於 8×10^{21} 原子/cc。

11、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中氧氣/臭氧的氣體混合物被稀釋到惰性氣體中，較佳地為氮氣中。

12、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中惰性氣體亦被導入到反應室中。

13、根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中少量的觸媒，例如小於 1% 的 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 或 NHEt_2 被導入到反應室中。

圖1

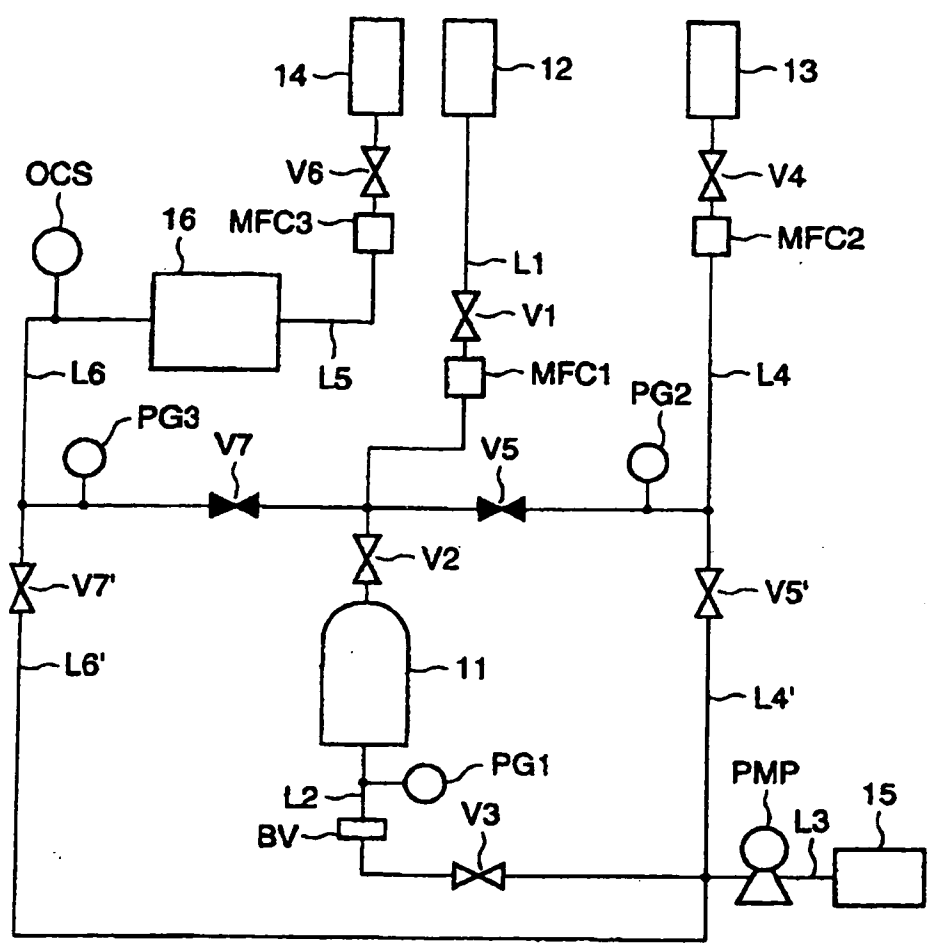


圖2

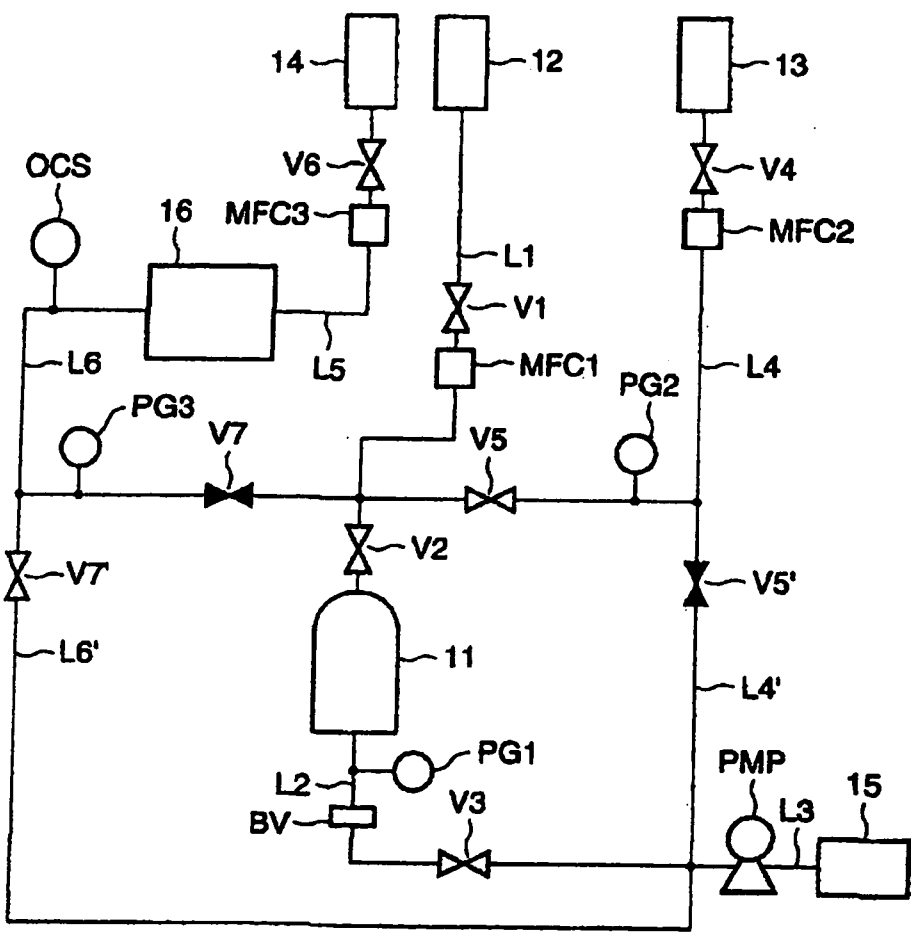


圖 3

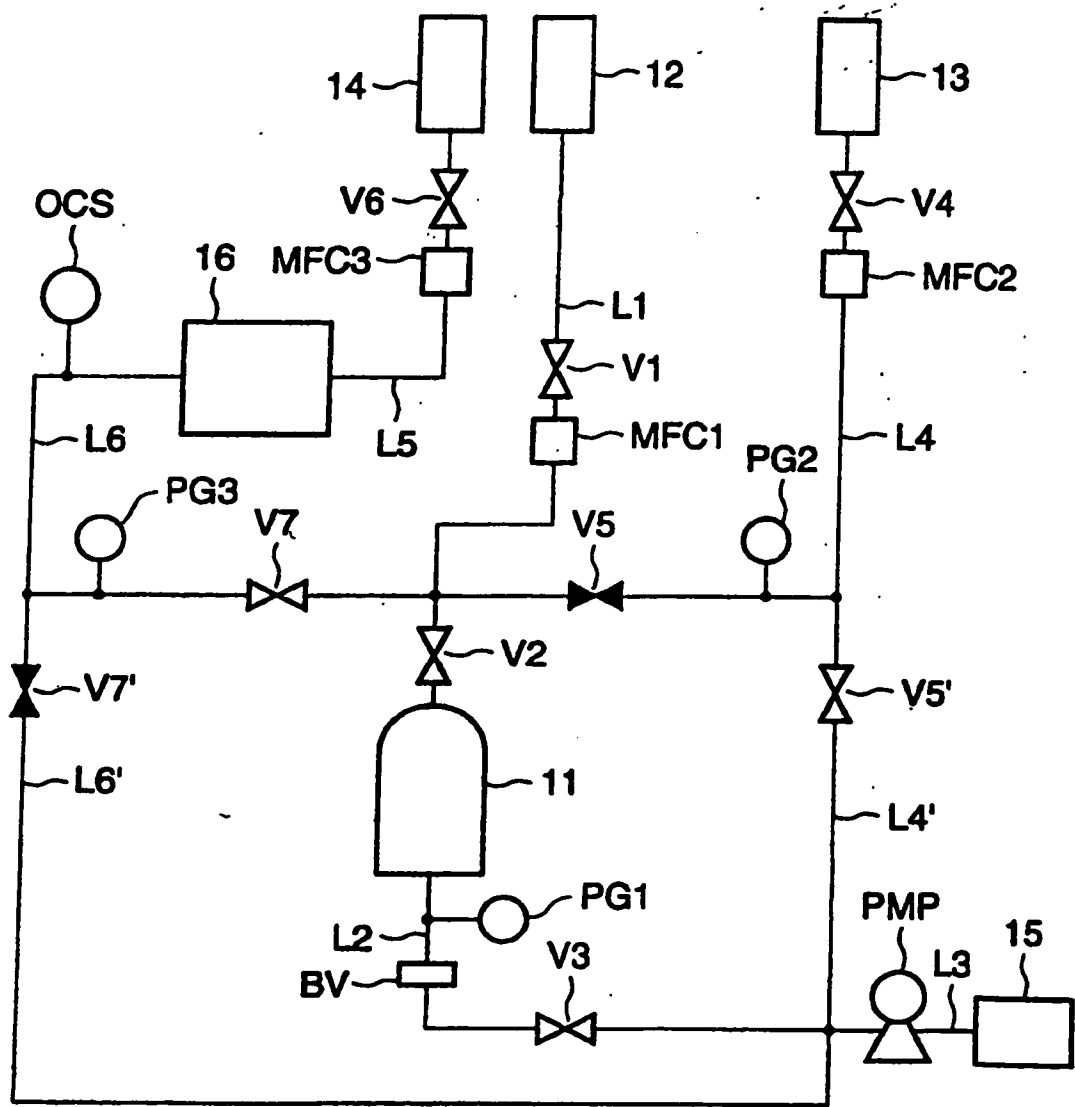


圖 4

