



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109252145 B

(45) 授权公告日 2021.01.22

(21) 申请号 201811364487.6

(22) 申请日 2014.03.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109252145 A

(43) 申请公布日 2019.01.22

(30) 优先权数据
13/830,084 2013.03.14 US

(62) 分案原申请数据
201410092569.5 2014.03.13

(73) 专利权人 ASM IP 控股有限公司
地址 荷兰,阿尔梅勒

(72) 发明人 A·J·尼斯卡宁 S·陈 V·波雷

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 张全信 王占洋

(51) Int.Cl.
C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/513 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2005/0145177 A1, 2005.07.07
CN 101330014 A, 2008.12.24
US 2005/0181633 A1, 2005.08.18
JP 特开2012-138641 A, 2012.07.19
CN 1392288 A, 2003.01.22

审查员 刘艳

权利要求书4页 说明书22页 附图7页

(54) 发明名称

用于在低温下沉积SiN的Si前体

(57) 摘要

本发明的名称是用于在低温下沉积SiN的Si前体。提供用于通过原子层沉积 (ALD) 来沉积氮化硅膜的方法和前体。在一些实施方式中,硅前体包含碘配体。当沉积到如FinFET或其它类型的多栅极FET的三维结构上时,氮化硅膜在竖直与水平部分上均具有相对均匀的蚀刻速率。在一些实施方式中,本公开的各种氮化硅膜的蚀刻速率小于使用稀HF (0.5%) 的热氧化物移除速率的一半。

1. 一种在反应空间中的基板上的三维特征上沉积氮化硅薄膜的方法,包括:
 - (a) 将包括碘的气相硅反应物引入所述反应空间中,使得硅前体吸附到所述基板的表面上;
 - (b) 移除过量硅反应物和反应副产物;
 - (c) 使所吸附的硅前体与由来自氮前体的等离子体所产生的反应性物质接触;
 - (d) 移除过量反应性物质和反应副产物;其中重复步骤(a)到(d),直到在所述三维特征上形成期望厚度的氮化硅膜。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硅反应物所包含的前体具有如下式(1)到(4)中的一个中的化学式:
 - (1) $H_{2n+2-y-z}Si_nX_yA_z$, 其中 $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-z$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y$, X 是 I, 并且 A 是除 X 之外的卤素;
 - (2) $H_{2n+2-y-z}Si_nX_yA_z$, 其中所述式(2)化合物是环状化合物, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n-z$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y$, X 是 I, 并且 A 是除 X 之外的卤素;
 - (3) $H_{2n-y-z}Si_nI_yA_z$, 其中所述式(3)化合物是环状化合物, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n-z$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y$, 并且 A 是除 I 之外的卤素;
 - (4) $H_{2n+2-y}Si_nI_y$, 其中 $n=1-5$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2$ 。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应性物质包含氢气、氢原子、氢等离子体、氢自由基、 N^* 、 NH^* 或 NH_2^* 自由基。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应性物质直接在所述基板上方产生。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应性物质远离所述基板产生。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中远程等离子体发生器用于产生所述反应性物质。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硅反应物选自自由以下组成的组: $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 H_2SiI_4 、 H_4SiI_2 和 H_5SiI 。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述硅反应物是 H_2SiI_2 。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在介于 $100^{\circ}C$ 与 $450^{\circ}C$ 之间的温度下进行。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氮前体选自自由以下组成的组: N_2/H_2 混合物和 N_2 。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氮化硅薄膜展现至少80%的阶梯覆盖率和图案负载效应。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中在0.5%HF水溶液中所述氮化硅薄膜的蚀刻速率小于在0.5%HF水溶液中热氧化硅的蚀刻速率的一半。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中在0.5%HF水溶液中,所述氮化硅薄膜的蚀刻速率小于4nm/min。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述氮化硅薄膜在形成FinFET期间沉积。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述所吸附的硅前体不与由来自Ar的等离子体所产生的反应性物质接触。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应空间是喷头反应器的一部分并且包含喷头和基座。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中在所述喷头与基座之间存在0.5cm到5cm的间隙。

18. 一种沉积氮化硅薄膜的方法, 包括:

(a) 将具有至少一个三维特征的基板加载到反应空间中;

(b) 将包括碘的含硅前体引入所述反应空间中, 使得所述硅前体吸附到所述基板的表面上;

(c) 吹扫所述反应空间的过量含硅前体和反应副产物;

(d) 将由来自氮前体的等离子体产生的反应性物质引入所述反应空间中;

(e) 吹扫所述反应空间的过量氮前体和反应副产物; 和

重复步骤 (b) 到 (e) 以在至少一个三维特征上形成氮化硅薄膜。

19. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述氮化硅薄膜的阶梯覆盖率超过80%。

20. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述含硅前体具有如在下列通式 (9) 到 (18) 中的一个中的化学式:

(9) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_zR_w$, 其中 $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-w$, $w=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-z$, X 是 I, A 是除 X 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;

(10) $H_{2n-y-z-w}Si_nX_yA_zR_w$, 其中 $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y-w$, $w=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y-z$, X 是 I, A 是除 X 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;

(11) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nI_yA_zR_w$, 其中 $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-w$, $w=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-z$, A 是除 I 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;

(12) $H_{2n-y-z-w}Si_nI_yA_zR_w$, 其中 $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y-w$, $w=0$ 或 0 以上并且至多 $2n-y-z$, A 是除 I 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;

(13) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_zR^{II}_w$, 其中 $n=1-10$, $y=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-y-z$, X 是 I, A 是除 X 之外的卤素, R^{II} 是含有 I 或 Br 的有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 被 I 或 Br 取代的醇盐、烷基硅烷基、烷基、烷基胺和不饱和烃;

(14) $H_{2n-y-z-w}Si_nX_yA_zR^{II}_w$, 其中 $n=3-10$, $y=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-y-z$, X 是 I, A 是除 X 之外的卤素, R^{II} 是含有 I 或 Br 的有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 被 I 或 Br 取代的醇盐、烷基硅烷基、烷基、烷基胺和不饱和烃;

(15) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_z(NR_1R_2)_w$, 其中 $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至多 $2n+2-y-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-y-z$, X 是 I, A 是除 X 之外的卤素, N 是氮, 并且 R_1 和 R_2 可以独立地选自由以下组成的组: 氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;

(16) $(H_{3-y-z-w}X_yA_z(NR_1R_2)_wSi)_3-N$, 其中 $y=1$ 或 1 以上并且至多 $3-z-w$, $z=0$ 或 0 以上并且至

多 $3-y-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $3-y-z$, X 是 I , A 是除 X 之外的卤素, N 是氮, 并且 R_1 和 R_2 可以独立地选自由以下组成的组: 氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;

(17) $H_{2n+2-y-w}Si_nI_y(NR_1R_2)_w$, 其中 $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $2n+2-y$, N 是氮, 并且 R_1 和 R_2 可以独立地选自由以下组成的组: 氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;

(18) $(H_{3-y-w}I_y(NR_1R_2)_wSi)_3-N$, 其中 $y=1$ 或 1 以上并且至多 $3-w$, $w=1$ 或 1 以上并且至多 $3-y$, N 是氮, 并且 R_1 和 R_2 可以独立地选自由以下组成的组: 氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃。

21. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述含硅前体选自由以下组成的组: $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_4Si_2I_2$ 、 H_5Si_2I 、 $MeSiI_3$ 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $Me_2Si_2I_4$ 、 $Me_4Si_2I_2$ 、 $HMeSiI_2$ 、 $H_2Me_2Si_2I_2$ 、 $EtSiI_3$ 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 $Et_2Si_2I_4$ 、 $Et_4Si_2I_2$ 和 $HEtSiI_2$ 。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述含硅前体是 H_2SiI_2 。

23. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述方法在介于 100°C 与 450°C 之间的温度下进行。

24. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述氮化硅薄膜展现至少80%的阶梯覆盖率和图案负载效应。

25. 根据权利要求18所述的方法, 其中在0.5%HF水溶液中所述氮化硅薄膜在所述至少一个三维特征的侧壁中的蚀刻速率与在0.5%HF水溶液中所述氮化硅薄膜在所述至少一个三维特征的顶部表面上的蚀刻速率的比值小于2。

26. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述氮化硅薄膜的蚀刻速率在0.5%HF水溶液中小于 $3\text{nm}/\text{min}$ 。

27. 一种在基板上的三维特征上沉积氮化硅薄膜的方法, 包括:

(a) 将所述基板暴露于气相硅前体中, 使得所述硅前体吸附到所述基板的表面上;

(b) 将所述基板暴露于吹扫用气体和/或真空中, 以从所述基板表面移除过量硅前体和反应副产物;

(c) 使所吸附的硅前体与由含氮等离子体所产生的物质接触; 和

(d) 将所述基板暴露于吹扫用气体和/或真空中, 以从所述基板表面并从所述基板表面附近移除含氮等离子体物质和反应副产物;

其中重复步骤(a)到(d), 直到在所述三维特征上形成期望厚度的氮化硅膜; 并且

其中所述硅前体包括碘。

28. 一种在包含至少一个三维特征的基板上沉积氮化硅薄膜的方法, 包括:

(a) 将所述基板暴露于包括碘的气相硅反应物中, 使得所述硅反应物吸附到所述基板的表面上;

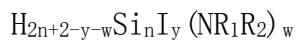
(b) 将所述基板暴露于吹扫用气体和/或真空中, 以从所述基板表面移除过量硅反应物和反应副产物;

(c) 使所吸附的硅反应物与氮前体接触;

(d) 将所述基板暴露于吹扫用气体和/或真空中, 以从所述基板表面并从所述基板表面附近移除过量氮前体;

重复步骤(a)到(d), 直到形成期望厚度的氮化硅薄膜。

29.一种用于在反应空间中的基板上的三维特征上形成氮化硅薄膜的原子层沉积(ALD)方法,所述方法包括多个循环,每一个循环包括交替或依序地使所述反应空间中的所述基板与硅反应物和包括氮前体的第二反应物的气相脉冲接触,其中所述硅反应物包含具有下式的前体:



其中, $n=1-10$, $y=1$ 或1以上并且至多 $2n+2-w$, $w=1$ 或1以上并且至多 $2n+2-y$,N是氮,并且 R_1 和 R_2 可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃。

30.根据权利要求29所述的方法,其中所述氮前体包含来自含氮等离子体的反应性物质。

用于在低温下沉积SiN的Si前体

[0001] 本申请是申请日为2014年3月13日、申请号为201410092569.5、题为“用于在低温下沉积SiN的Si前体”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明一般地涉及半导体器件制造的领域，并且更具体地说，涉及氮化硅膜的低温沉积和用于沉积氮化硅膜的前体。

背景技术

[0003] 隔片在半导体制造中广泛用作针对后续加工步骤进行保护的结构。举例来说，在栅电极旁边形成的氮化物隔片可以在掺杂或植入步骤期间用作保护下方源极/汲极区域的遮罩。

[0004] 随着半导体器件的物理几何结构缩小，栅电极隔片变得越来越小。隔片宽度受到可以在致密栅电极线上方保形沉积的氮化物厚度的限制。因此，氮化物隔片蚀刻工艺优选地具有高的隔片宽度与所沉积氮化物层厚度的比值。

[0005] 当沉积在三维结构如沟槽结构上时，当前PEALD氮化硅工艺一般遭受到各向异性蚀刻特性。换句话说，在沟槽或翅片或另一种三维特征的侧壁上沉积的膜显示与在所述特征顶部区上的膜相比较差的膜特性。膜质量对于沟槽顶部上或在结构化晶片的平坦区上的目标应用来说是足够的，但在侧壁或其它非水平或竖直表面上不够。

[0006] 图1A和1B图解氮化硅膜的一个典型实例，其可以用于隔片应用。除描述于本申请中的那些工艺之外，使用PEALD工艺在400℃下沉积膜。图1A图解在沉积在三维表面上之后但在用HF蚀刻之前的膜。随后通过将工件在0.5%HF中浸渍约60秒来进行蚀刻过程。图1B图解氮化硅膜的竖直部分所蚀刻的程度比所述膜水平部分的程度大。膜厚度以纳米表示。诸如此类的结构一般无法经受进一步加工，如在FinFET隔片应用中。

发明内容

[0007] 在一些方面中，提供形成氮化硅膜的原子层沉积(ALD)方法。该ALD方法可以是等离子体增强型ALD方法或热ALD方法。所述方法允许沉积具有期望质量如良好的阶梯覆盖率和图案负载效应以及期望蚀刻特性的氮化硅膜。根据一些实施方式，当沉积到3维结构上时，该氮化硅膜在竖直和水平部分中均具有相对均匀的蚀刻速率。此类三维结构可以包括例如但不限于FinFET或其它类型的多栅极FET。在一些实施方式中，本公开的各种氮化硅膜的蚀刻速率小于使用稀HF(0.5%)的每分钟约2-3nm的热氧化物移除速率的一半。

[0008] 在一些实施方式中，在反应室中的基板上沉积氮化硅膜的方法包含：将气相硅反应物引入反应空间中，使得硅前体吸附在基板表面上，移除过量硅反应物，使所吸附的硅反应物与由来自氮前体的等离子体所产生的反应性物质接触和移除过量反应性物质与反应副产物。重复这些步骤以获得期望厚度的氮化硅膜。

[0009] 在一些实施方式中，硅前体包含如本文所描述的式(1)-(8)的前体。在一些实施方

式中,硅前体选自由以下组成的组: HSiI_3 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{I}_4$ 、 $\text{H}_4\text{Si}_2\text{I}_2$ 和 $\text{H}_5\text{Si}_2\text{I}$ 。在一些实施方式中,硅前体是 H_2SiI_2 。反应性物质可以包含例如氢气、氢原子、氢等离子体、氢自由基、 N^* 、 NH^* 或 NH_2^* 自由基。

[0010] 在一些实施方式中,氮化硅膜沉积在三维结构上。在一些实施方式中,氮化硅膜展现至少约80%的阶梯覆盖率和图案负载效应。在一些实施方式中,结构包含侧壁和顶部区,并且在0.5% dHF 中,氮化硅膜的侧壁湿式蚀刻速率(WER)相对于顶部区WER小于约3。在一些实施方式中,在0.5% HF 水溶液中,氮化硅膜的蚀刻速率小于约0.4nm/min。

[0011] 在一些实施方式中,沉积氮化硅膜的方法包含:将包含至少一个三维特征的基板加载到反应空间中,将硅前体引入反应空间中,使得硅前体吸附在基板表面上,吹扫反应空间的过量硅前体,将氮前体引入反应空间中,吹扫反应空间的过量氮前体和重复所述步骤以产生期望厚度的膜。在一些实施方式中,膜在三维特征上的阶梯覆盖率超过约50%。在一些实施方式中,在5% HF 水溶液中,氮化硅膜的湿式蚀刻速率小于约5nm/min。在一些实施方式中,氮化硅膜在三维结构侧壁中的蚀刻速率与在顶部表面上的蚀刻速率的比值小于约4。在一些实施方式中,阶梯覆盖率是至少约80%或90%。

[0012] 在一些实施方式中,在基板上沉积氮化硅膜的方法包含:将基板暴露于气相硅前体中,使得硅前体吸附在基板表面上,将基板暴露于吹扫用气体和/或真空中,以从基板表面移除过量前体和反应副产物,使所吸附的硅前体与由氮等离子体所产生的物质接触,将基板暴露于吹扫用气体和/或真空中,以从基板表面并从基板表面附近移除含氮等离子体物质和反应副产物和重复所述步骤以产生期望厚度的膜。

[0013] 在一些实施方式中,在基板上沉积氮化硅膜的方法包含:将基板暴露于气相硅反应物中,使得硅反应物吸附在基板表面上,将基板暴露于吹扫用气体和/或真空中,以从基板表面移除过量前体和反应副产物,使所吸附的硅反应物与氮前体接触,将基板暴露于吹扫用气体和/或真空中以从基板表面并从基板表面附近移除过量氮前体和反应副产物和重复所述步骤以产生期望厚度的膜。

[0014] 在一些实施方式中,硅前体包含碘或溴。在一些实施方式中,膜的阶梯覆盖率超过约50%。在一些实施方式中,在0.5% HF 水溶液中,氮化硅的蚀刻速率小于约5nm/min。在一些实施方式中,氮化硅在三维结构侧壁上的蚀刻速率与在三维结构顶部表面上的蚀刻速率的比值小于约4。

附图说明

[0015] 由具体实施方式和附图将更好地理解本发明,所述附图意在说明而非限制本发明,并且其中:

[0016] 图1A和1B图解氮化硅膜上刻蚀过程的结果。

[0017] 图2是一般地图解根据本公开的一些实施方式通过ALD工艺来形成氮化硅膜的方法的流程图。

[0018] 图3是图解根据本公开的一些实施方式通过PEALD工艺来形成氮化硅薄膜的方法的流程图。

[0019] 图4是图解根据本公开的一些实施方式通过热ALD工艺来形成氮化硅薄膜的方法的流程图。

[0020] 图5A-5C图解根据本公开的一些实施方式所沉积的各种氮化硅膜的场发射扫描电子显微法 (FESEM) 图像。

[0021] 图6A-6C图解图5A-5B的氮化硅膜在暴露于2分钟dHF浸渍之后的FESEM图像。

具体实施方式

[0022] 如对熟练技工而言显而易见,氮化硅膜具有多种多样的应用,如用于平面逻辑、DRAM和NAND闪存器件。更具体地说,显示均匀蚀刻特性的保形氮化硅薄膜不仅在半导体工业中而且在半导体工业之外具有多种多样的应用。根据本公开的一些实施方式,提供各种氮化硅膜和用于通过原子层沉积 (ALD) 来沉积那些膜的前体和方法。重要的是,在一些实施方式中,当沉积到3维结构上时,氮化硅膜在竖直和水平部分中均具有相对均匀的蚀刻速率。这些三维结构可以包括例如但不限于FinFET或其它类型的多栅极FET。在一些实施方式中,本公开的各种氮化硅膜的蚀刻速率小于使用稀HF (0.5%) 的每分钟约2-3nm的热氧化物移除速率的一半。

[0023] 可以通过等离子体增强型原子层沉积 (PEALD) 型工艺或通过热ALD工艺来沉积包含氮化硅的薄膜层。在一些实施方式中,通过PEALD在基板上沉积氮化硅薄膜。在一些实施方式中,通过热ALD工艺在基板上沉积氮化硅薄膜。在一些实施方式中,氮化硅薄膜沉积在三维结构如在形成finFET器件中的翅片上方。

[0024] 为方便和简单起见,氮化硅的化学式在本文中一般以SiN形式提及。然而,熟练技工将理解,氮化硅的实际化学式——呈现膜中Si:N比值并且排除氢或其它杂质——可以SiN_x表示,其中x在约0.5到约2.0间变化,只要形成一些Si-N键即可。在一些情况下,x可以在约0.9到约1.7、约1.0到约1.5或约1.2到约1.4间变化。在一些实施方式中,所形成氮化硅中的Si具有+IV的氧化态,并且材料中氮化物的量可能变化。

[0025] ALD型工艺是基于受控的、通常自限制的表面反应。通常通过使基板交替和依序与反应物接触来避免气相反应。气相反应物例如通过在反应物脉冲之间移除过量反应物和/或反应物副产物而在反应室中彼此分离。可以借助吹扫用气体和/或真空从基板表面附近移除反应物。在一些实施方式中,通过例如用惰性气体吹扫从反应空间中移除过量反应物和/或反应物副产物。

[0026] 本文所呈现的方法提供SiN薄膜在基板表面上的沉积。归因于ALD型工艺的性质,几何学上具有挑战性的应用也是可能的。根据一些实施方式,使用ALD型工艺在如集成电路工件的基板上形成SiN薄膜,并且在一些实施方式中,在基板上的三维结构上形成SiN薄膜。

[0027] 图2是一般地图解根据一些实施方式可以用于沉积氮化硅薄膜的氮化硅ALD沉积循环的流程图。根据某些实施方式,通过包含多个氮化硅沉积循环的ALD型工艺在基板上形成氮化硅薄膜,每一个氮化硅沉积循环200均包含:

[0028] (1) 使基板与硅前体接触210,使得硅前体吸附在基板表面上;

[0029] (2) 使基板与氮前体接触220;和

[0030] (3) 重复步骤210和220多次,次数与获得具有期望厚度与组成的薄膜所需的次数一样多。

[0031] 在每一个接触步骤之后,可以例如通过用惰性气体从反应空间吹扫来从基板附近移除过量反应物。以下论述更详细地阐述这些步骤中的每一步。

[0032] PEALD工艺

[0033] 在一些实施方式中,使用等离子体增强型ALD (PEALD) 工艺来沉积SiN膜。简言之,将基板或工件放置在反应室中,并且使之经受交替重复的表面反应。在一些实施方式中,通过重复自限制ALD循环来形成薄SiN膜。优选地,对形成SiN膜而言,每一个ALD循环均包含至少两个不同的阶段。向反应空间中提供反应物并将其移除可以视为一个阶段。在第一阶段中,提供包含硅的第一反应物,并且在基板表面上形成不超过约一个单层。此反应物在本文中也称为“硅前体”、“含硅前体”或“硅反应物”,并且可以是例如 H_2SiI_2 。

[0034] 在第二阶段中,提供包含反应性物质的第二反应物,并且其可以将所吸附的硅转化成氮化硅。在一些实施方式中,第二反应物包含氮前体。在一些实施方式中,反应性物质包含受激的物质。在一些实施方式中,第二反应物包含来自含氮等离子体的物质。在一些实施方式中,第二反应物包含氮自由基、氮原子和/或氮等离子体。第二反应物可以包含不是氮前体的其它物质。在一些实施方式中,第二反应物可以包含呈一种形式或另一种形式的氢等离子体、氢自由基或原子氢。在一些实施方式中,第二反应物可以包含例如呈自由基形式、呈等离子体形式或呈元素形式的来自惰性气体如He、Ne、Ar、Kr或Xe、优选地是Ar或He的物质。这些来自惰性气体的反应性物质不一定为所沉积的膜提供材料,但在一些情况下有助于膜生长以及有助于等离子体的形成和点火。在一些实施方式中,用于形成等离子体的气体可以在整个沉积过程中持续流动,但仅间歇地被活化。在一些实施方式中,第二反应物不包含来自惰性气体如Ar的物质。因此,在一些实施方式中,所吸附的硅前体不与由来自Ar的等离子体所产生的反应性物质接触。

[0035] 视需要可以添加其它阶段并且可以去除阶段以调节最终膜的组成。

[0036] 可以借助载气如Ar或He来提供反应物中的一种或多种。在一些实施方式中,借助载气来提供硅前体和第二反应物。

[0037] 在一些实施方式中,可以将所述阶段中的两者重叠或组合。举例来说,可以在部分或完全重叠的脉冲中同时提供硅前体和第二反应物。另外,尽管称为第一与第二阶段和第一与第二反应物,但阶段的次序可以变化,并且ALD循环可以从任一阶段开始。也就是说,除非另外指明,否则可以按任何次序提供反应物,并且所述工艺可以从任一反应物开始。

[0038] 如下文更详细论述,在用于沉积氮化硅膜的一些实施方式中,一个或一个以上沉积循环从提供硅前体开始,继而是提供第二前体。在其它实施方式中,沉积可以从提供第二前体开始,继而是提供硅前体。

[0039] 在一些实施方式中,将上面需要进行沉积的基板如半导体工件加载到反应器中。反应器可以是在形成集成电路中进行多种不同工艺的群集工具的一部分。在一些实施方式中,利用流动型反应器。在一些实施方式中,利用喷头型反应器。在一些实施方式中,利用空间分隔反应器。在一些实施方式中,使用能够大量制造的单晶片ALD反应器。在其它实施方式中,使用包含多个基板的分批反应器。对于使用分批ALD反应器的实施方式,基板数量优选地在10到200范围内,更优选地在50到150范围内,并且最优选地在100到130范围内。

[0040] 专门被设计成用于增强ALD工艺的例示性单晶片反应器可以商品名称 **Pulsar**[®] 2000和 **Pulsar**[®] 3000购自亚利桑那州菲尼克斯ASM美国公司 (ASM America, Inc. (Phoenix, AZ)) 和以商品名称 **Eagle**[®] XP、XP8和 **Dragon**[®]购自日本东京ASM日本株式会社 (ASM Japan

K.K(日本东京))。专门被设计成用于增强ALD工艺的例示性分批ALD反应器可购自和以商品名称A400TM和A412TM购自荷兰阿尔梅勒ASM欧洲公司(ASM Europe B.V(荷兰Almere))。

[0041] 在一些实施方式中,必要时可以预处理工件的暴露表面,以提供用以与ALD工艺第一阶段物质反应的反应性位点。在一些实施方式中,不需要单独的预处理步骤。在一些实施方式中,预处理基板以提供所需表面终止状态。在一些实施方式中,用等离子体预处理基板。

[0042] 在反应物脉冲之间,从基板附近,并且尤其从基板表面移除过量反应物和反应副产物,若存在的话。在一些实施方式中,在反应物脉冲之间如通过用惰性气体吹扫来吹扫反应室。每一种反应物的流动速率和时间均是可调的,移除步骤也是可调的,从而允许控制膜的质量和各种特性。

[0043] 如上文所提及,在一些实施方式中,在每一个沉积循环期间或在整个ALD工艺期间连续地向反应室中提供气体,并且在反应室中或在反应室上游处通过在气体中产生等离子体来提供反应性物质。在一些实施方式中,气体包含氮气。在一些实施方式中,气体是氮气。在其它实施方式中,气体可以包含氦气或氩气。在一些实施方式中,气体是氦气或氮气。流动气体还可以充当用于第一和/或第二反应物(或反应性物质)的吹扫用气体。举例来说,流动氮气可以充当第一硅前体的吹扫用气体,并且还充当第二反应物(充当反应性物质的来源)。在一些实施方式中,氮气、氩气或氦气可以充当用于第一前体的吹扫用气体和用于将硅前体转化成氮化硅膜的受激物质的来源。在一些实施方式中,产生等离子体的气体不包含氩气,并且所吸附的硅前体不与由来自Ar的等离子体所产生的反应性物质接触。

[0044] 重复循环,直到获得具有期望厚度和组成的膜。在一些实施方式中,在ALD工艺期间的一个或一个以上沉积循环中,可以改变沉积参数,如流动速率、流动时间、吹扫时间和/或反应物本身,以获得具有所需特性的膜。在一些实施方式中,在沉积循环中或在沉积过程中不提供氢气和/或氢等离子体。

[0045] 术语“脉冲”可以理解为包含将反应物送到反应室中,持续预定量的时间。术语“脉冲”不限制脉冲的长度或持续时间,并且脉冲可以是任何时间长度。

[0046] 在一些实施方式中,首先提供硅反应物。在初始表面终止状态之后,若必要或需要,将第一硅反应物脉冲供应到工件上。根据一些实施方式,第一反应物脉冲包含载气流和与所关注工件表面具有反应性的挥发性硅物质,如 H_2SiI_2 。因此,硅反应物吸附在这些工件表面上。第一反应物脉冲使工件表面自饱和,使得第一反应物脉冲的任何过量成分不进一步与通过此工艺形成的分子层反应。

[0047] 第一硅反应物脉冲优选地以气态形式供应。出于本发明描述的目的,如果硅前体气体在工艺条件下展现的蒸气压足以使物质以足以使暴露表面饱和的浓度传输到工件上,那么所述物质被视为“挥发性的”。

[0048] 在一些实施方式中,硅反应物脉冲是约0.05秒到约5.0秒、约0.1秒到约3秒或约0.2秒到约1.0秒。熟练技工可以基于具体情况容易地确定最佳脉冲时间。

[0049] 在一些实施方式中,选择硅反应物消耗速率以向反应空间中提供所需剂量的前体。反应物消耗是指从反应物来源如反应物来源瓶消耗的反应物的量,并且可以通过在某一数目的沉积循环前后对反应物来源进行称重并用质量差除以循环数目来加以测定。在一些实施方式中,硅反应物消耗超过约0.1毫克/循环。在一些实施方式中,硅反应物消耗是约

0.1毫克/循环到约50毫克/循环、约0.5毫克/循环到约30毫克/循环或约2毫克/循环到约20毫克/循环。在一些实施方式中,最小优选硅反应物消耗可以至少部分地由反应器尺寸如被加热的反应器表面积限定。在一些实施方式中,在被设计成用于300mm硅晶片的喷头反应器中,硅反应物消耗超过约0.5毫克/循环,或超过约2.0毫克/循环。在一些实施方式中,在被设计成用于300mm硅晶片的喷头反应器中,硅反应物消耗超过约5毫克/循环。在一些实施方式中,在被设计成用于300mm硅晶片的喷头反应器中,在低于400℃的反应温度下,硅反应物消耗超过约1毫克/循环,优选地超过5毫克/循环。

[0050] 在足以使分子层吸附在基板表面上的时间之后,随后从反应空间中移除过量第一硅反应物。在一些实施方式中,通过停止第一化学流同时使载气或吹扫用气体继续流动足以从反应空间中扩散或吹扫过量反应物和反应物副产物(若存在)的时间来吹扫过量第一反应物。在一些实施方式中,借助在整个ALD循环中流动的惰性气体如氮气或氩气吹扫过量第一前体。

[0051] 在一些实施方式中,吹扫第一反应物约0.1秒到约10秒、约0.3秒到约5秒或约0.3秒到约1秒。硅反应物的提供和移除可以被视为ALD循环的第一阶段或硅阶段。

[0052] 在第二阶段中,向工件提供包含反应性物质如氮等离子体的第二反应物。在一些实施方式中,在每一个ALD循环期间,氮气(N₂)连续地流到反应室中。可以通过在反应室中或在反应室上游处例如通过使氮气流经远程等离子体发生器在氮气中产生等离子体来形成氮等离子体。

[0053] 在一些实施方式中,在流动的H₂和N₂气体中产生等离子体。在一些实施方式中,向反应室中提供H₂和N₂,随后将等离子体点燃或形成氮和氢原子或自由基。不受任何理论束缚,认为氢气对配体移除步骤可能具有有益影响,即其可以移除一些残余配体或对膜质量具有其它有益影响。在一些实施方式中,向反应室中连续地提供H₂和N₂,并且在需要时产生或供应含有氮和氢的等离子体、原子或自由基。

[0054] 通常提供例如包含氮等离子体的第二反应物约0.1秒到约10秒。在一些实施方式中,提供第二反应物如氮等离子体约0.1秒到约10秒、0.5秒到约5秒或0.5秒到约2.0秒。然而,视反应器类型、基板类型和其表面积而定,第二反应物脉冲时间可以甚至高于约10秒。在一些实施方式中,脉冲时间可以是约数分钟。熟练技工可以基于具体情况容易地确定最佳脉冲时间。

[0055] 在一些实施方式中,在两个或两个以上不同的脉冲中提供第二反应物,而不在所述两个或两个以上脉冲中的任何两者之间引入另一种反应物。举例来说,在一些实施方式中,在两个或两个以上、优选地在两个依序脉冲中提供氮等离子体,而不在依序脉冲之间引入Si前体。在一些实施方式中,在提供氮等离子体期间,如下产生两个或两个以上依序等离子体脉冲:提供等离子体放电持续第一段时间,停止等离子体放电持续第二段时间,例如约0.1秒到约10秒、约0.5秒到约5秒或约1.0秒到约4.0秒,并且再次激发等离子体放电持续第三段时间,随后引入另一种前体或进行移除步骤,如随后引入Si前体或进行吹扫步骤。可以用相同方式引入其它等离子体脉冲。在一些实施方式中,在每一个脉冲中,点火等离子体持续相等的时间。

[0056] 在一些实施方式中,可以通过施加约10W到约2000W、优选地约50W到约1000W、更优选地约100W到约500W的射频功率(RF power)来产生氮等离子体。在一些实施方式中,射频

功率密度可以是约 $0.02\text{W}/\text{cm}^2$ 到约 $2.0\text{W}/\text{cm}^2$,优选地是约 $0.05\text{W}/\text{cm}^2$ 到约 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 。可以将射频功率施加到在氮等离子体脉冲时间期间流动、连续流经反应室和/或流经远程等离子体发生器的氮气上。因此,在一些实施方式中,原位产生等离子体,而在其它实施方式中远程产生等离子体。在一些实施方式中,利用喷头反应器并且在基座(基板定位在其顶部)与喷头板之间产生等离子体。在一些实施方式中,基座与喷头板之间的间隙是约 0.1cm 到约 20cm 、约 0.5cm 到约 5cm 或约 0.8cm 到约 3.0cm 。

[0057] 在足以使预先吸附的分子层完全饱和并且与氮等离子体脉冲完全反应的时间之后,从反应空间中移除任何过量的反应物和反应副产物。如同第一反应物的移除,此步骤可以包含停止产生反应性物质和继续使惰性气体如氮气或氩气流动足以使过量反应性物质和挥发性反应副产物从反应空间中扩散出来和吹扫掉的时间。在其它实施方式中,可以使用单独的吹扫用气体。在一些实施方式中,吹扫可以是约 0.1 秒到约 10 秒、约 0.1 秒到约 4 秒或约 0.1 秒到约 0.5 秒。氮等离子体提供与移除一起表示氮化硅原子层沉积循环的第二反应性物质阶段。

[0058] 两个阶段一起代表一个ALD循环,重复所述循环以形成期望厚度的氮化硅薄膜。虽然本文中提及的ALD循环一般从硅阶段开始,但考虑在其它实施方式中循环可以从反应性物质阶段开始。所属领域的技术人员将认识到,第一前体阶段物质一般与前一个循环中最后一个阶段留下的终止状态物质反应。因此,虽然如果反应性物质阶段是第一ALD循环中的第一阶段,那么可以没有反应物预先吸附在基板表面上或存在于反应空间中,但在后续循环中,反应性物质阶段将有效地跟随硅阶段。在一些实施方式中,在沉积过程中提供一个或一个以上不同的ALD循环。

[0059] 根据本公开的一些实施方式,PEALD反应可以在约 25°C 到约 700°C 、优选地约 50°C 到约 600°C 、更优选地约 100°C 到约 450°C 并且最优选地约 200°C 到约 400°C 范围内的温度下进行。在一些实施方式中,最佳反应器温度可以受最大允许热预算限制。因此,在一些实施方式中,反应温度是约 300°C 到约 400°C 。在一些应用中,最大温度在约 400°C 附近,并且因此,PEALD工艺在此反应温度下进行。

[0060] 根据本公开的一些实施方式,在加工期间,反应室的压力维持在约 0.01 托到约 50 托,优选地约 0.1 托到约 10 托。

[0061] Si前体

[0062] 多种适合的硅前体可以用于当前公开的PEALD工艺。适合的前体中的至少一些可以具有以下通式:

[0063] (1) $\text{H}_{2n+2-y-z}\text{Si}_n\text{X}_y\text{A}_z$

[0064] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上(并且至多 $2n+2-z$), $z=0$ 或 0 以上(并且至多 $2n+2-y$), X 是 I 或 Br ,并且 A 是除 X 之外的卤素,优选地 $n=1-5$ 并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地 $1-2$ 。

[0065] 根据一些实施方式,硅前体可以包含一种或一种以上环状化合物。此类前体可以具有以下通式:

[0066] (2) $\text{H}_{2n-y-z}\text{Si}_n\text{X}_y\text{A}_z$

[0067] 其中式(2)化合物是环状化合物, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上(并且至多 $2n-z$), $z=0$ 或 0 以上(并且至多 $2n-y$), X 是 I 或 Br ,并且 A 是除 X 之外的卤素,优选地 $n=3-6$ 。

[0068] 根据一些实施方式,硅前体可以包含一种或一种以上碘硅烷。此类前体可以具有

以下通式：

[0069] (3) $H_{2n+2-y-z}Si_nI_yA_z$

[0070] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n+2-z$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y$), 并且 A 是除 I 之外的卤素, 优选地 $n=1-5$ 并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地 1-2。

[0071] 根据一些实施方式, 一些硅前体可以包含一种或一种以上环状碘硅烷。此类前体可以具有以下通式：

[0072] (4) $H_{2n-y-z}Si_nI_yA_z$

[0073] 其中式 (4) 化合物是环状化合物, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n-z$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y$), 并且 A 是除 I 之外的卤素, 优选地 $n=3-6$ 。

[0074] 根据一些实施方式, 一些硅前体可以包含一种或一种以上溴硅烷。此类前体可以具有以下通式：

[0075] (5) $H_{2n+2-y-z}Si_nBr_yA_z$

[0076] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n+2-z$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y$), 并且 A 是除 Br 之外的卤素, 优选地 $n=1-5$ 并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地 1-2。

[0077] 根据一些实施方式, 一些硅前体可以包含一种或一种以上环状溴硅烷。此类前体可以具有以下通式：

[0078] (6) $H_{2n-y-z}Si_nBr_yA_z$

[0079] 其中式 (6) 化合物是环状化合物, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n-z$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y$), 并且 A 是除 Br 之外的卤素, 优选地 $n=3-6$ 。

[0080] 根据一些实施方式, 优选的硅前体包含一种或一种以上碘硅烷。此类前体可以具有以下通式：

[0081] (7) $H_{2n+2-y}Si_nI_y$

[0082] 其中 $n=1-5$, $y=1$ 或 1 以上 (至多 $2n+2$), 优选地 $n=1-3$ 并且更优选地 $n=1-2$ 。

[0083] 根据一些实施方式, 优选的硅前体包含一种或一种以上溴硅烷。此类前体可以具有以下通式：

[0084] (8) $H_{2n+2-y}Si_nBr_y$

[0085] 其中 $n=1-5$, $y=1$ 或 1 以上 (至多 $2n+2$), 优选地 $n=1-3$ 并且更优选地 $n=1-2$ 。

[0086] 根据 PEALD 工艺的一些实施方式, 适合的硅前体可以至少包括具有通式 (1) 到 (8) 中任一个的化合物。在通式 (1) 到 (8) 中, 卤化物/卤素可以包括 F、Cl、Br 和 I。在一些实施方式中, 硅前体包含 SiI_4 、 $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 Si_2I_6 、 HSi_2I_5 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_3Si_2I_3$ 、 $H_4Si_2I_2$ 、 H_5Si_2I 或 Si_3I_8 。在一些实施方式中, 硅前体包含 $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_4Si_2I_2$ 和 H_5Si_2I 中的一个。在一些实施方式中, 硅前体包含 $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_4Si_2I_2$ 和 H_5Si_2I 中的两个、三个、四个、五个或六个, 包括其任何组合。

[0087] 在某些实施方式中, Si 前体是 H_2SiI_2 。

[0088] 在一些实施方式中, PEALD 工艺中可以使用以下式 (9) - (28) 的 Si 前体。

[0089] N 前体

[0090] 如上文所论述, 在根据本发明的 PEALD 工艺中第二反应物可以包含氮前体, 所述氮前体可以包含反应性物质。适合的等离子体组合物包括呈一种形式或另一种形式的氮等离子体、氮自由基或氮原子。在一些实施方式中, 还提供呈一种形式或另一种形式的氢等离子

体、氢自由基或氢原子。并且在一些实施方式中，等离子体还可以含有呈等离子体形式、呈自由基形式或呈原子形式的惰性气体，如He、Ne、Ar、Kr和Xe，优选地Ar或He。在一些实施方式中，第二反应物不包含来自惰性气体如Ar的任何物质。因此，在一些实施方式中，在包含惰性气体的气体中不产生等离子体。

[0091] 因此，在一些实施方式中，第二反应物可以包含由具有N与H的化合物如NH₃和N₂H₄、N₂/H₂混合物或具有N-H键的其它前体形成的等离子体。在一些实施方式中，可以至少部分地由N₂形成第二反应物。在一些实施方式中，可以至少部分地由N₂和H₂形成第二反应物，其中所提供的N₂和H₂的流量比(N₂/H₂)是约20:1到约1:20，优选地是约10:1到约1:10，更优选地是约5:1到约1:5，并且最优选地是约1:2到约4:1，并且在一些情况下是1:1。

[0092] 在一些实施方式中，可以远离基板或反应空间通过等离子体放电来远程地形成第二反应物(“远程等离子体”)。在一些实施方式中，可以在基板附近或直接在基板上形成第二反应物(“直接等离子体”)。

[0093] 图3是一般地图解根据一些实施方式可以用于沉积氮化硅薄膜的氮化硅PEALD沉积循环的流程图。根据某些实施方式，通过包含多个氮化硅沉积循环的PEALD型工艺在基板上形成氮化硅薄膜，每一个氮化硅沉积循环300均包含：

[0094] (1) 使基板与气化硅前体接触310，使得硅化合物吸附在基板表面上；

[0095] (2) 将氮前体引入反应空间中320；

[0096] (3) 由氮前体产生反应性物质330；和

[0097] (4) 使基板与反应性物质接触340，由此将所吸附的硅化合物转化成氮化硅。

[0098] 氮气可以在整个循环中连续地流动，并且在适当时间形成氮等离子体以将所吸附的硅化合物转化成氮化硅。

[0099] 如上文所提及，在一些实施方式中，基板可以同时与硅化合物和反应性物质接触，而在其它实施方式中，单独地提供这些反应物。

[0100] 重复接触步骤350，直到获得具有期望厚度和组成的薄膜。可以在每一个接触步骤即步骤310和340之后从反应空间中吹扫过量反应物。

[0101] 根据一些实施方式，使用PEALD工艺在具有三维特征的基板上如在FinFET应用中沉积氮化硅薄膜。所述工艺可以包含以下步骤：

[0102] (1) 在反应空间中提供包含三维结构的基板；

[0103] (2) 将含硅前体如SiI₂H₂引入反应空间中，使得所述含硅前体吸附到基板的表面上；

[0104] (3) 从反应空间中移除过量含硅前体和反应副产物；

[0105] (4) 将含氮前体如N₂、NH₃、N₂H₄或N₂和H₂引入反应空间中；

[0106] (5) 由氮前体产生反应性物质；

[0107] (6) 使基板与反应性物质接触；和

[0108] (7) 移除过量氮原子、等离子体或自由基和反应副产物；

[0109] 可以重复步骤(2)到(7)，直到形成期望厚度的氮化硅膜。

[0110] 在一些实施方式中，步骤(5)和(6)由以下步骤代替：远程形成氮原子、等离子体或自由基并将其提供到反应空间中。

[0111] 在一些实施方式中，在介于约200℃到约400℃之间、约300℃与约400℃之间或在

约400℃下的温度下进行PEALD工艺。

[0112] 热ALD工艺

[0113] 本文所呈现的方法还允许通过热ALD工艺在基板表面上沉积氮化硅膜。使用这些热工艺,几何学上具有挑战性的应用如3维结构也是可能的。根据一些实施方式,热原子层沉积(ALD)型工艺用于在如集成电路工件的基板上形成氮化硅膜。

[0114] 将基板或工件放置在反应室中,并且使之经受交替重复的自限制表面反应。优选地,对形成氮化硅膜而言,每一个热ALD循环均包含至少两个不同的阶段。向反应空间中提供反应物和将其移除可以被视为一个阶段。在第一阶段中,提供包含硅的第一反应物,并且在基板表面上形成不超过约一个单层。此反应物在本文中也称为“硅前体”或“硅反应物”,并且可以是例如 H_2SiI_2 。在第二阶段中,提供包含含氮化合物的第二反应物,并且使之与所吸附的硅前体反应以形成 SiN 。此第二反应物也可以称为“氮前体”或“氮反应物”。第二反应物可以包含 NH_3 或另一种适合的含氮化合物。视需要可以添加其它阶段并且可以去除阶段以调节最终膜的组成。

[0115] 可以借助载气如Ar或He来提供所述反应物中的一个或一个以上。在一些实施方式中,借助载气来提供硅前体和氮前体。

[0116] 在一些实施方式中,可以将所述阶段中的两者重叠或组合。举例来说,可以在部分或完全重叠的脉冲中同时提供硅前体和氮前体。另外,尽管称为第一与第二阶段和第一与第二反应物,但阶段的次序和提供反应物的次序可以变化,并且ALD循环可以从任一阶段或任一反应物开始。也就是说,除非另外指明,否则可以按任何次序提供反应物,并且所述工艺可以从任一反应物开始。

[0117] 如下文更详细论述,在用于沉积氮化硅膜的一些实施方式中,一个或一个以上沉积循环通常从提供硅前体开始,继而是提供氮前体。在一些实施方式中,一个或一个以上沉积循环从提供氮前体开始,继而是提供硅前体。

[0118] 再次,可以借助载气如Ar或He来提供所述反应物中的一个或一个以上。在一些实施方式中,借助载气来提供氮前体。在一些实施方式中,尽管称为第一阶段与第二阶段和第一与第二反应物,但阶段的次序可以变化,并且因此提供反应物的次序可以变化,并且ALD循环可以从任一阶段开始。

[0119] 在一些实施方式中,将上面需要进行沉积的基板如半导体工件加载到反应器中。反应器可以是在形成集成电路中进行多个不同工艺的群集工具的一部分。在一些实施方式中,利用流动型反应器。在一些实施方式中,利用喷头型反应器。在一些实施方式中,利用空间分隔反应器。在一些实施方式中,使用能够大量制造的单晶片ALD反应器。在其它实施方式中,使用包含多个基板的分批反应器。对于使用分批ALD反应器的实施方式而言,基板数目优选地在10到200范围内,更优选地在50到150范围内,并且最优选地在100到130范围内。

[0120] 专门被设计成用于增强ALD工艺的例示性单晶片反应器可以商品名称 **Pulsar[®]** 2000和**Pulsar[®]** 3000购自ASM美国公司(亚利桑那州菲尼克斯)和以商品名称 **Eagle[®]** XP、XP8和**Dragon[®]**购自ASM日本株式会社(日本东京)。专门被设计成用于增强ALD工艺的例示性分批ALD反应器可购自和以商品名称A400[™]和A412[™]购自ASM欧洲公司(荷兰阿尔梅勒)。

[0121] 在一些实施方式中,必要时可以预处理工件的暴露表面,以提供用以与ALD工艺第

一阶段物质反应的反应性位点。在一些实施方式中,不需要单独的预处理步骤。在一些实施方式中,预处理基板以提供所需表面终止状态。

[0122] 在一些实施方式中,在反应物脉冲之间,从前体附近,如从基板表面移除过量反应物和反应副产物(若存在)。在一些实施方式中,在反应物脉冲之间通过例如用惰性气体吹扫来从反应室中移除过量反应物和反应副产物。每一种反应物的流动速率和时间均是可调的,吹扫步骤也是可调的,从而允许控制膜的质量和特性。在一些实施方式中,移除过量反应物和/或反应副产物包含移动基板。

[0123] 如上文所提及,在一些实施方式中,在每一个沉积循环期间或在整个ALD工艺期间连续地向反应室提供气体。在其它实施方式中,气体可以是氮气、氦气或氩气。

[0124] 重复ALD循环,直到获得具有期望厚度和组成的膜。在一些实施方式中,在ALD工艺期间的一个或一个以上沉积循环中,可以改变沉积参数,如流动速率、流动时间、吹扫时间和/或前体本身,以获得具有所需特性的膜。

[0125] 术语“脉冲”可以理解为包含将反应物送到反应室中,持续预定量的时间。术语“脉冲”不限制脉冲的长度或持续时间,并且脉冲可以是任何长度的时间。

[0126] 在一些实施方式中,首先提供硅前体。在初始表面终止状态之后,若必要或需要,将第一硅前体脉冲供应到工件上。根据一些实施方式,第一前体脉冲包含载气流和与所关注工件表面具有反应性的挥发性硅物质,如 H_2SiI_2 。因此,硅前体吸附在工件表面上。第一前体脉冲使工件表面自饱和,使得第一前体脉冲的任何过量成分实质上不进一步与由此工艺形成的分子层反应。

[0127] 第一硅前体脉冲优选地以气态形式供应。出于本发明描述的目的,如果硅前体气体在工艺条件下所展现的蒸气压足以使物质以足以使暴露表面饱和的浓度传输到工件上,那么所述物质被视为“挥发性的”。

[0128] 在一些实施方式中,硅前体脉冲是约0.05秒到约5.0秒、约0.1秒到约3秒、或约0.2秒到约1.0秒。在分批法中,如可以由熟练技工在考虑到特定情况所确定,硅前体脉冲可以实质上更久。

[0129] 在足以使分子层吸附在基板表面上的时间之后,随后从反应空间中移除过量第一前体。在一些实施方式中,通过停止第一前体流同时使载气或吹扫用气体继续流动足以从反应空间中扩散或吹扫过量反应物和反应物副产物(若存在)的时间来吹扫过量第一前体。

[0130] 在一些实施方式中,吹扫第一前体约0.1秒到约10秒、约0.3秒到约5秒或约0.3秒到约1秒。硅前体的提供和移除可以视为ALD循环的第一阶段或硅阶段。在分批法中,如可以由熟练技工考虑到特定情况所确定,第一前体吹扫可以实质上更久。

[0131] 使第二氮前体以脉冲方式进入反应空间中以接触基板表面。可以借助载气来提供氮前体。氮前体可以是例如 NH_3 或 N_2H_4 。氮前体脉冲也优选地以气态形式供应。出于本发明描述的目的,如果氮前体在工艺条件下所展现的蒸气压足以使物质以足以使暴露表面饱和的浓度传输到工件上,那么所述物质被视为“挥发性的”。

[0132] 在一些实施方式中,氮前体脉冲是约0.05秒到约5.0秒、约0.1秒到约3.0秒或约0.2秒到约1.0秒。在分批法中,如可以由熟练技工考虑到特定情况所确定,氮前体脉冲可以实质上更久。

[0133] 在足以使分子层在可用结合位点处吸附在基板表面上的时间之后,随后从反应空

间中移除第二氮前体。在一些实施方式中,停止第二氮前体流同时使载气继续流动足以从反应空间中扩散或吹扫过量反应物和反应物副产物(若存在)的时间,优选地用大于约两个反应室体积的吹扫用气体,更优选地用大于约三个腔室体积。氮前体的提供和移除可以视为ALD循环的第二阶段或氮阶段。

[0134] 在一些实施方式中,吹扫氮前体约0.1秒到约10.0秒、约0.3秒到约5.0秒或约0.3秒到约1.0秒。在分批法中,如可以由熟练技工考虑到特定情况所确定,第一前体吹扫可以实质上更久。

[0135] 氮前体脉冲的流动速率和时间以及氮阶段的移除或吹扫步骤是可调的,以在氮化硅膜中获得所需组成。尽管归因于有限数目的结合位点,氮前体在基板表面上的吸附通常是自限制的,但可以调节脉冲参数以使得在一个或一个以上循环中吸附小于单层的氮。

[0136] 两个阶段一起代表一个ALD循环,重复所述循环以形成期望厚度的硅氮薄膜。虽然本文中提及的ALD循环一般从硅阶段开始,但考虑在其它实施方式中循环可以从氮阶段开始。熟练技工将认识到,第一前体阶段物质一般与前一个循环中最后一个阶段留下的终止状态物质反应。在一些实施方式中,在沉积过程中提供一个或一个以上不同的ALD循环。

[0137] 根据本公开的一些实施方式,ALD反应可以在约25°C到约1000°C、优选地约100°C到约800°C、更优选地约200°C到约650°C并且最优选地约300°C到约500°C范围内的温度下进行。在一些实施方式中,最佳反应器温度可以受最大允许热预算限制。因此,反应温度可以是约300°C到约400°C。在一些应用中,最大温度在约400°C附近,并且因此,所述工艺在此反应温度下进行。

[0138] Si前体

[0139] 多种适合的硅前体可以用于当前公开的热工艺,如热ALD工艺。在一些实施方式中,这些前体还可以用于沉积具有所需质量(下文所描述的所需WER、WERR、图案负载效应或/和阶梯覆盖率特征中的至少一个)的膜的等离子体ALD工艺。

[0140] 根据一些实施方式,一些硅前体包含碘,并且通过使用此前体沉积的膜具有至少一种所需特性,例如下文所描述的所需WER、WERR、图案负载效应或/和阶梯覆盖率特征中的至少一个。

[0141] 根据一些实施方式,一些硅前体包含溴,并且通过使用此前体沉积的膜具有至少一种所需特性,例如下文所描述的所需WER、WERR、图案负载效应或/和阶梯覆盖率特征中的至少一个。

[0142] 适合的前体中的至少一些可以具有以下通式:

[0143] (9) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_zR_w$

[0144] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-w$), $w=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-z$), X 是I或Br, A 是除 X 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自以下组成的组:醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;优选地 $n=1-5$,并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地1-2。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0145] 根据一些实施方式,一些硅前体包含一种或一种以上环状化合物。此类前体可以具有以下通式:

[0146] (10) $H_{2n-y-z-w}Si_nX_yA_zR_w$

[0147] 其中, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-z$), X 是 I 或 Br, A 是除 X 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃; 优选地 $n=3-6$ 。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0148] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上碘硅烷。此类前体可以具有以下通式:

[0149] (11) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nI_yA_zR_w$

[0150] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y-z$), A 是除 I 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃; 优选地 $n=1-5$, 并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地 1-2。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0151] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上环状碘硅烷。此类前体可以具有以下通式:

[0152] (12) $H_{2n-y-z-w}Si_nI_yA_zR_w$

[0153] 其中, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-z$), A 是除 I 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃; 优选地 $n=3-6$ 。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0154] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上溴硅烷。此类前体可以具有以下通式:

[0155] (13) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nBr_yA_zR_w$

[0156] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-y-z$), A 是除 Br 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃; 优选地 $n=1-5$, 并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地 1-2。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0157] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上环状溴硅烷。此类前体可以具有以下通式:

[0158] (14) $H_{2n-y-z-w}Si_nBr_yA_zR_w$

[0159] 其中, $n=3-10$, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $2n-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n-y-z$), A 是除 Br 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃; 优选地 $n=3-6$ 。优选地, R 是 C_1-C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

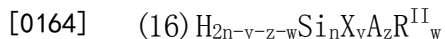
[0160] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上在化合物中碘或溴不与硅键合的碘硅烷或溴硅烷。因此, 一些适合的化合物可以具有被碘/溴取代的烷基。此类前体可以具有以下通式:

[0161] (15) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_zR_w^{II}$

[0162] 其中, $n=1-10$, $y=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $2n+2-$

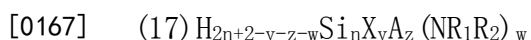
y-w), w=1或1以上(并且至多2n+2-y-z), X是I或Br, A是除X之外的卤素, R^{II}是含有I或Br的有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组:被I或Br取代的醇盐、烷基硅烷基、烷基、烷基胺和不饱和烃;优选地n=1-5, 并且更优选地n=1-3并且最优选地1-2。优选地, R^{II}是被碘取代的C₁-C₃烷基配体。

[0163] 根据一些实施方式, 一些硅前体包含一种或一种以上环状碘硅烷或溴硅烷。因此, 一些适合的环状化合物可以具有被碘/溴取代的烷基。此类前体可以具有以下通式:

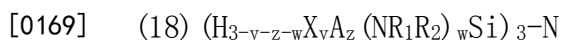


[0165] 其中, n=3-10, y=0或0以上(并且至多2n+2-z-w), z=0或0以上(并且至多2n+2-y-w), w=1或1以上(并且至多2n+2-y-z), X是I或Br, A是除X之外的卤素, R^{II}是含有I或Br的有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组:被I或Br取代的醇盐、烷基硅烷基、烷基、烷基胺和不饱和烃;优选地n=3-6。优选地, R是被碘取代的C₁-C₃烷基配体。

[0166] 根据一些实施方式, 一些适合的硅前体可以具有以下通式中的至少一个:

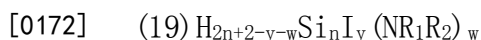


[0168] 其中, n=1-10, y=1或1以上(并且至多2n+2-z-w), z=0或0以上(并且至多2n+2-y-w), w=1或1以上(并且至多2n+2-y-z), X是I或Br, A是除X之外的卤素, N是氮, 并且R₁和R₂可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地n=1-5, 并且更优选地n=1-3并且最优选地1-2。优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₄烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₃烷基, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。(NR₁R₂)_w配体中的每一个均可彼此独立地选择。

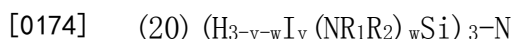


[0170] 其中, y=1或1以上(并且至多3-z-w), z=0或0以上(并且至多3-y-w), w=1或1以上(并且至多3-y-z), X是I或Br, A是除X之外的卤素, N是氮, 并且R₁和R₂可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃。优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₄烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₃烷基, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。(NR₁R₂)_w配体中的每一个均可彼此独立地选择。三种H_{3-y-z-w}X_yA_z(NR₁R₂)_wSi配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0171] 在一些实施方式中, 一些适合的前体可以具有以下更特定化学式中的至少一个:



[0173] 其中, n=1-10, y=1或1以上(并且至多2n+2-w), w=1或1以上(并且至多2n+2-y), N是氮, 并且R₁和R₂可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地n=1-5, 并且更优选地n=1-3并且最优选地1-2。优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₄烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₃烷基, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。(NR₁R₂)_w配体中的每一个均可彼此独立地选择。



[0175] 其中, y=1或1以上(并且至多3-w), w=1或1以上(并且至多3-y), N是氮, 并且R₁和R₂可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃。优选地, R₁和R₂是氢或C₁-C₄烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基

和正丁基。更优选地, R_1 和 R_2 是氢或 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。三种 $H_{3-y-w}I_y(NR_1R_2)_wSi$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0176] 根据一些实施方式,一些适合的硅前体可以具有以下通式中的至少一个:

[0177] (21) $H_{2n+2-y-z-w}Si_nX_yA_z(NR_1R_2)_w$

[0178] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-w$), $w=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-y-z$), X 是I或Br, A 是除 X 之外的卤素, N 是氮, R_1 可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃,并且 R_2 可以独立地选自由以下组成的组:烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地 $n=1-5$,并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地1-2。优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。优选地, R_2 是 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_2 是 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。 $(NR_1R_2)_w$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0179] (22) $(H_{3-y-z-w}X_yA_z(NR_1R_2)_wSi)_3-N$

[0180] 其中, $y=1$ 或1以上(并且至多 $3-z-w$), $z=0$ 或0以上(并且至多 $3-y-w$), $w=1$ 或1以上(并且至多 $3-y-z$), X 是I或Br, A 是除 X 之外的卤素, N 是氮, R_1 可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃,并且 R_2 可以独立地选自由以下组成的组:烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地 $n=1-5$,并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地1-2。优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。优选地, R_2 是 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_2 是 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。 $(NR_1R_2)_w$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0181] 在一些实施方式中,一些适合的前体可以具有以下更特定化学式中的至少一个:

[0182] (23) $H_{2n+2-y-w}Si_nI_y(NR_1R_2)_w$

[0183] 其中, $n=1-10$, $y=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-w$), $w=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-y$), N 是氮, R_1 可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃,并且 R_2 可以独立地选自由以下组成的组:烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地 $n=1-5$,并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地1-2。优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。优选地, R_2 是 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_2 是 C_1 - C_3 烷基,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。 $(NR_1R_2)_w$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0184] (24) $(H_{3-y-w}I_y(NR_1R_2)_wSi)_3-N$

[0185] 其中, $y=1$ 或1以上(并且至多 $3-w$), $w=1$ 或1以上(并且至多 $3-y$), N 是氮, R_1 可以独立地选自由以下组成的组:氢、烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃,并且 R_2 可以独立地选自由以下组成的组:烷基、被取代的烷基、硅烷基、烷基硅烷基和不饱和烃;优选地 $n=1-5$,并且更优选地 $n=1-3$ 并且最优选地1-2。优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_4 烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_1 是氢或 C_1 - C_3 烷基,

如甲基、乙基、正丙基或异丙基。优选地, R_2 是 C_1 - C_4 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、异丁基、仲丁基和正丁基。更优选地, R_2 是 C_1 - C_3 烷基, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。 $(NR_1R_2)_w$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0186] 根据热ALD工艺的一些实施方式, 适合的硅前体可以至少包括具有通式 (9) 到 (24) 中任一个的化合物。在通式 (9) 到 (18) 中以及在通式 (21) 和 (22) 中, 卤化物/卤素可以包括 F、Cl、Br 和 I。

[0187] 在一些实施方式中, 硅前体包含以下中的一个或一个以上: SiI_4 、 $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 Si_2I_6 、 HSi_2I_5 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_3Si_2I_3$ 、 $H_4Si_2I_2$ 、 H_5Si_2I 、 Si_3I_8 、 HSi_3I_7 、 $H_2Si_3I_6$ 、 $H_3Si_3I_5$ 、 $H_4Si_3I_4$ 、 $H_5Si_3I_3$ 、 $MeSiI_3$ 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $Me_2Si_2I_5$ 、 $Me_2Si_2I_4$ 、 $Me_3Si_2I_3$ 、 $Me_4Si_2I_2$ 、 Me_5Si_2I 、 $HMeSiI_2$ 、 HMe_2SiI 、 $HMe_2Si_2I_4$ 、 $HMe_2Si_2I_3$ 、 $HMe_3Si_2I_2$ 、 HMe_4Si_2I 、 H_2MeSiI 、 $H_2MeSi_2I_3$ 、 $H_2Me_2Si_2I_2$ 、 $H_2Me_3Si_2I$ 、 $H_3MeSi_2I_2$ 、 $H_3Me_2Si_2I$ 、 H_4MeSi_2I 、 $EtSiI_3$ 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 $Et_2Si_2I_5$ 、 $Et_2Si_2I_4$ 、 $Et_3Si_2I_3$ 、 $Et_4Si_2I_2$ 、 Et_5Si_2I 、 $HEtSiI_2$ 、 HEt_2SiI 、 $HEtSi_2I_4$ 、 $HEt_2Si_2I_3$ 、 $HEt_3Si_2I_2$ 、 HEt_4Si_2I 、 H_2EtSiI 、 $H_2EtSi_2I_3$ 、 $H_2Et_2Si_2I_2$ 、 $H_2Et_3Si_2I$ 、 $H_3EtSi_2I_2$ 、 $H_3Et_2Si_2I$ 和 H_4EtSi_2I 。

[0188] 在一些实施方式中, 硅前体包含以下中的一个或一个以上: $EtMeSiI_2$ 、 Et_2MeSiI 、 $EtMe_2SiI$ 、 $EtMeSi_2I_4$ 、 $Et_2MeSi_2I_3$ 、 $EtMe_2Si_2I_3$ 、 $Et_3MeSi_2I_2$ 、 $Et_2Me_2Si_2I_2$ 、 $EtMe_3Si_2I_2$ 、 Et_4MeSi_2I 、 $Et_3Me_2Si_2I$ 、 $Et_2Me_3Si_2I$ 、 $EtMe_4Si_2I$ 、 $HEtMeSiI$ 、 $HEtMeSi_2I_3$ 、 $HEt_2MeSi_2I_2$ 、 $HEtMe_2Si_2I_2$ 、 HEt_3MeSi_2I 、 $HEt_2Me_2Si_2I$ 、 $HEtMe_3Si_2I$ 、 $H_2EtMeSi_2I_2$ 、 $H_2Et_2MeSi_2I$ 、 $H_2EtMe_2Si_2I$ 、 $H_3EtMeSi_2I$ 。

[0189] 在一些实施方式中, 硅前体包含以下中的一个或一个以上: $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_4Si_2I_2$ 、 H_5Si_2I 、 $MeSiI_3$ 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $Me_2Si_2I_4$ 、 $Me_4Si_2I_2$ 、 $HMeSiI_2$ 、 $H_2Me_2Si_2I_2$ 、 $EtSiI_3$ 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 $Et_2Si_2I_4$ 、 $Et_4Si_2I_2$ 和 $HEtSiI_2$ 。在一些实施方式中, 硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种、十六种、十七种、十八种、十九种或十九种以上选自以下的化合物: $HSiI_3$ 、 H_2SiI_2 、 H_3SiI 、 $H_2Si_2I_4$ 、 $H_4Si_2I_2$ 、 H_5Si_2I 、 $MeSiI_3$ 、 Me_2SiI_2 、 Me_3SiI 、 $Me_2Si_2I_4$ 、 $Me_4Si_2I_2$ 、 $HMeSiI_2$ 、 $H_2Me_2Si_2I_2$ 、 $EtSiI_3$ 、 Et_2SiI_2 、 Et_3SiI 、 $Et_2Si_2I_4$ 、 $Et_4Si_2I_2$ 和 $HEtSiI_2$, 包括其任何组合。在某些实施方式中, 硅前体是 H_2SiI_2 。

[0190] 在一些实施方式中, 硅前体包含与硅键合的三个碘和一个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中, 硅前体包含以下中的一个或一个以上: $(SiI_3)NH_2$ 、 $(SiI_3)NHMe$ 、 $(SiI_3)NHEt$ 、 $(SiI_3)NH^iPr$ 、 $(SiI_3)NH^tBu$ 、 $(SiI_3)NMe_2$ 、 $(SiI_3)NMeEt$ 、 $(SiI_3)NMe^iPr$ 、 $(SiI_3)NMe^tBu$ 、 $(SiI_3)NEt_2$ 、 $(SiI_3)NEt^iPr$ 、 $(SiI_3)NEt^tBu$ 、 $(SiI_3)N^iPr_2$ 、 $(SiI_3)N^iPr^tBu$ 和 $(SiI_3)N^tBu_2$ 。在一些实施方式中, 硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化合物: $(SiI_3)NH_2$ 、 $(SiI_3)NHMe$ 、 $(SiI_3)NHEt$ 、 $(SiI_3)NH^iPr$ 、 $(SiI_3)NH^tBu$ 、 $(SiI_3)NMe_2$ 、 $(SiI_3)NMeEt$ 、 $(SiI_3)NMe^iPr$ 、 $(SiI_3)NMe^tBu$ 、 $(SiI_3)NEt_2$ 、 $(SiI_3)NEt^iPr$ 、 $(SiI_3)NEt^tBu$ 、 $(SiI_3)N^iPr_2$ 、 $(SiI_3)N^iPr^tBu$ 、 $(SiI_3)N^tBu_2$ 和其组合。在一些实施方式中, 硅前体包含与硅键合的两个碘和两个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中, 硅前体包含以下中的一个或一个以上: $(SiI_2)(NH_2)_2$ 、 $(SiI_2)(NHMe)_2$ 、 $(SiI_2)(NHEt)_2$ 、 $(SiI_2)(NH^iPr)_2$ 、 $(SiI_2)(NH^tBu)_2$ 、 $(SiI_2)(NMe_2)_2$ 、 $(SiI_2)(NMeEt)_2$ 、 $(SiI_2)(NMe^iPr)_2$ 、 $(SiI_2)(NMe^tBu)_2$ 、 $(SiI_2)(NEt_2)_2$ 、 $(SiI_2)(NEt^iPr)_2$ 、 $(SiI_2)(NEt^tBu)_2$ 、 $(SiI_2)(N^iPr_2)_2$ 、 $(SiI_2)(N^iPr^tBu)_2$ 和 $(SiI_2)(N^tBu)_2$ 。在一些实施方式中, 硅前体包含两种、三种、四

种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化合物： $(\text{SiI}_2)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMeEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 和其组合。

[0191] 在一些实施方式中，硅前体包含与硅键合的两个碘、一个氢和一个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中，硅前体包含以下中的一个或一个以上： $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 和 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^t\text{Bu}_2$ 。在一些实施方式中，硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化合物： $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{N}^t\text{Bu}_2$ 和其组合。

[0192] 在一些实施方式中，硅前体包含与硅键合的一个碘、一个氢和两个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中，硅前体包含以下中的一个或一个以上： $(\text{SiIH})(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMeEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 和 $(\text{SiIH})(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 。在一些实施方式中，硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化合物： $(\text{SiIH})(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMeEt})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NMe}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^i\text{Pr})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{NEt}^t\text{Bu})_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$ 、 $(\text{SiIH})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_2$ 和 $(\text{SiIH})(\text{N}^t\text{Bu})_2$ 和其组合。

[0193] 在一些实施方式中，硅前体包含与硅键合的一个碘、两个氢和一个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中，硅前体包含以下中的一个或一个以上： $(\text{SiIH}_2)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 和 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^t\text{Bu}_2$ 。在一些实施方式中，硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化合物： $(\text{SiIH}_2)\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NH}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NH}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NMe}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^i\text{Pr}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{NEt}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}_2$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu}$ 、 $(\text{SiIH}_2)\text{N}^t\text{Bu}_2$ 和其组合。

[0194] 在一些实施方式中，硅前体包含与硅键合的一个碘和三个胺或烷基胺配体。在一些实施方式中，硅前体包含以下中的一个或一个以上： $(\text{SiI})(\text{NH}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NHMe})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NHEt})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NH}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NH}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMeEt})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_3$ 和 $(\text{SiI})(\text{N}^t\text{Bu})_3$ 。在一些实施方式中，硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种、十三种、十四种、十五种或十五种以上选自以下的化

合物: $(\text{SiI})(\text{NH}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NHMe})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NHEt})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NH}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NH}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMeEt})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NMe}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}^i\text{Pr})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{NEt}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{N}^i\text{Pr}^t\text{Bu})_3$ 、 $(\text{SiI})(\text{N}^t\text{Bu})_3$ 和其组合。

[0195] 在某些实施方式中,硅前体包含与硅键合的两个碘、氢和一个胺或烷基胺配体,或与硅键合的两个碘和两个烷基胺配体,并且其中胺或烷基胺配体选自:胺 NH_2 -、甲胺 MeNH -、二甲胺 Me_2N -、乙基甲胺 EtMeN -、乙胺 EtNH -和二乙胺 Et_2N -。在一些实施方式中,硅前体包含以下中的一个或一个以上: $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMeEt})_2$ 和 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}_2)_2$ 。在一些实施方式中,硅前体包含两种、三种、四种、五种、六种、七种、八种、九种、十种、十一种、十二种或十二种以上选自以下的化合物: $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NH}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHMe}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NHEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMe}_2$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NMeEt}$ 、 $(\text{SiI}_2\text{H})\text{NEt}_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHMe})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NHEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMe}_2)_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NMeEt})_2$ 、 $(\text{SiI}_2)(\text{NEt}_2)_2$ 和其组合。

[0196] 含有I或Br的其它类型Si前体

[0197] 多种适合的含氮硅前体如被碘或溴取代的硅氮烷或含硫硅前体可以用于当前公开的热ALD工艺和等离子体ALD工艺。在一些实施方式中,含氮硅前体如被碘或溴取代的硅氮烷可以用于当前公开的有待于沉积具有所需质量(例如下文所描述的所需WER、WERR、图案负载效应或/和阶梯覆盖率特征中的至少一个)的膜的热ALD工艺和等离子体ALD工艺。

[0198] 适合的被碘或溴取代的硅前体中的至少一些可以具有以下通式:

[0199] $(25) \text{H}_{2n+2-y-z-w}\text{Si}_n(\text{EH})_{n-1}\text{X}_y\text{A}_z\text{R}_w$

[0200] 其中, $n=2-10$, $y=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-w$), $w=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-z$),X是I或Br,E是N或S(优选地是N),A是除X之外的卤素,R是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组:醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;优选地 $n=2-5$,并且更优选地 $n=2-3$ 并且最优选地1-2。优选地,R是 C_1-C_3 烷基配体,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0201] 适合的被碘或溴取代的硅氮烷前体中的至少一些可以具有以下通式:

[0202] $(26) \text{H}_{2n+2-y-z-w}\text{Si}_n(\text{NH})_{n-1}\text{X}_y\text{A}_z\text{R}_w$

[0203] 其中, $n=2-10$, $y=1$ 或1以上(并且至多 $2n+2-z-w$), $z=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-w$), $w=0$ 或0以上(并且至多 $2n+2-y-z$),X是I或Br,A是除X之外的卤素,R是有机配体并且可以独立地选自由以下组成的组:醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃;优选地 $n=2-5$,并且更优选地 $n=2-3$ 并且最优选地2。优选地,R是 C_1-C_3 烷基配体,如甲基、乙基、正丙基或异丙基。

[0204] 在一些实施方式中,硅前体包含含有I或Br的Si化合物,如杂环Si化合物。此类环状前体可以包含以下子结构:

[0205] $(27) -\text{Si}-\text{E}-\text{Si}-$

[0206] 其中,E是N或S,优选地N。

[0207] 在一些实施方式中,硅前体包含根据式(27)的子结构,并且此类化合物的实例是例如被碘或溴取代的环硅氮烷,如被碘或溴取代的环三硅氮烷。

[0208] 在一些实施方式中,硅前体包含含有I或Br的Si化合物,如基于硅烷胺的化合物。此类基于硅烷胺的Si前体可以具有以下通式:

[0209] (28) $(\text{H}_{3-y-z-w}\text{X}_y\text{A}_z\text{R}_w\text{Si})_{3-\text{N}}$

[0210] 其中, $y=1$ 或 1 以上 (并且至多 $3-z-w$), $z=0$ 或 0 以上 (并且至多 $3-y-w$), $w=0$ 或 0 以上 (并且至多 $3-y-z$), X 是 I 或 Br , A 是除 X 之外的卤素, R 是有机配体并且可以独立地选自以下组成的组: 醇盐、烷基硅烷基、烷基、被取代的烷基、烷基胺和不饱和烃。优选地, R 是 C_1 - C_3 烷基配体, 如甲基、乙基、正丙基或异丙基。三种 $\text{H}_{3-y-z-w}\text{X}_y\text{A}_z\text{R}_w\text{Si}$ 配体中的每一个均可彼此独立地选择。

[0211] N前体

[0212] 根据一些实施方式, 热ALD工艺中的第二反应物或氮前体可以是 NH_3 、 N_2H_4 或许多其它适合的具有 N-H 键的氮化合物。

[0213] 图4是一般地图解根据一些实施方式可以用于沉积氮化硅薄膜的氮化硅热ALD沉积循环的流程图。根据某些实施方式, 通过包含多个氮化硅沉积循环的ALD型工艺来在基板上形成氮化硅薄膜, 每一个氮化硅沉积循环400均包含:

[0214] (1) 使基板与气化硅前体接触410, 使得硅化合物吸附在基板表面上;

[0215] (2) 移除过量硅前体和任何副产物420;

[0216] (3) 使基板与氮前体接触430; 和

[0217] (4) 移除过量氮前体和反应副产物440。

[0218] 重复接触步骤450, 直到获得具有期望厚度和组成的薄膜。如上文所提及, 在一些实施方式中, 基板可以同时与硅化合物和氮前体接触, 而在其它实施方式中, 单独地提供这些反应物。

[0219] 根据一些实施方式, 使用热ALD工艺在具有三维特征的基板上如在FinFET应用中沉积氮化硅薄膜。所述工艺可以包含以下步骤, 不必以此次序进行:

[0220] (1) 将基板加载到反应空间中;

[0221] (2) 将含硅前体如 H_2SiI_2 引入反应空间中, 使得含硅前体吸附到基板的表面上;

[0222] (3) 如通过吹扫移除过量含硅前体, 并且移除反应副产物;

[0223] (4) 将含氮前体如 NH_3 或 N_2H_4 引入反应空间中, 以与基板上的含硅前体反应;

[0224] (5) 如通过吹扫移除过量含氮前体和反应副产物; 和

[0225] (6) 可以重复步骤(2)到(5), 直到形成期望厚度的氮化硅膜。

[0226] 在一些实施方式中, 在介于约 100°C 到约 800°C 之间或介于约 200°C 与约 600°C 之间或介于约 300°C 到约 500°C 之间的温度下进行ALD工艺。在一些应用中, 反应温度是约 400°C 。

[0227] SiN膜特性

[0228] 根据本文所论述的一些实施方式而沉积的氮化硅薄膜 (不论硅前体是否含有溴或碘) 可以实现约 3at% 以下、优选地约 1at% 以下、更优选地约 0.5at% 以下并且最优选地约 0.1at% 以下的杂质含量或浓度。在一些薄膜中, 除氢外的总杂质含量可以在约 5at% 以下, 优选地在约 2at% 以下, 更优选地在约 1at% 以下, 并且最优选地在约 0.2at% 以下。并且在一些薄膜中, 氢含量可以在约 30at% 以下, 优选地在 20at% 以下, 更优选地在约 15at% 以下, 并且最优选地在 10at% 以下。

[0229] 在一些实施方式中, 所沉积的SiN膜不包含可感知量的碳。然而, 在一些实施方式中, 沉积包含碳的SiN膜。举例来说, 在一些实施方式中, 使用包含碳的硅前体来进行ALD反应, 并且沉积包含碳的薄氮化硅膜。在一些实施方式中, 使用包含烷基或其它含碳配体的前

体来沉积包含碳的SiN膜。在一些实施方式中,在如上文所述的PEALD或热ALD工艺中使用具有式(9)–(28)中的一个并且包含烷基的硅前体来沉积包含碳的SiN膜。因为反应机理不同,所以不同的烷基如Me或Et或其它含碳配体可以在膜中产生不同的碳浓度。因此,可以选择不同前体来在所沉积的SiN膜中产生不同的碳浓度。在一些实施方式中,包含碳的薄SiN膜可以用作例如低k隔片。在一些实施方式中,薄膜不包含氩。

[0230] 图5A–5B显示根据本发明沉积的各种氮化硅薄膜的FESEM图像。在膜沉积之后,对其进行HF浸渍2分钟。图6A–6C显示在dHF滴落工艺之后的相同氮化硅膜。可以看到均匀蚀刻。

[0231] 根据一些实施方式,氮化硅薄膜可以展现大于约50%、优选地大于约80%、更优选地大于约90%并且最优选地大于约95%的阶梯覆盖率和图案负载效应。在一些情况下,阶梯覆盖率和图案负载效应可以大于约98%,并且在某种情况下约100%(在测量工具或方法的精度内)。在超过2的纵横比、优选地超过3的纵横比、更优选地超过5的纵横比并且最优选地超过8的纵横比情况下可以实现这些值。

[0232] 如本文所用,“图案负载效应”根据其在此领域中的普通含义加以使用。虽然图案负载效应可以被视为与杂质含量、密度、电学特性和蚀刻速率有关,但除非另外指明,否则在用于本文中时术语图案负载效应是指基板中存在结构的区域中的膜厚度变化。因此,图案负载效应可以表示为三维结构内部特征的侧壁或底部中的膜厚度相对于三维结构/特征中面向开放区域的侧壁或底部上的膜厚度的比值。如本文所用,100%图案负载效应(或比值1)将表示关于在整个基板中完全均匀的膜特性(无论什么特征),即换句话说,不存在图案负载效应(特征中的特定膜特性如厚度与开放区域相比的差异)。

[0233] 在一些实施方式中,沉积氮化硅膜达到约3nm到约50nm、优选地约5nm到约30nm、更优选地约5nm到约20nm的厚度。可以获得这些厚度的特征尺寸(宽度)在约100nm以下,优选地是约50nm,更优选地在约30nm以下,最优选地在约20nm以下,并且在一些情况下在约15nm以下。根据一些实施方式,在三维结构上沉积SiN膜,并且侧壁处的厚度可以甚至稍微超过10nm。

[0234] 根据一些实施方式,可以沉积具有各种湿式蚀刻速率(WER)的氮化硅膜。当在0.5%稀HF中使用毯覆式WER(nm/min)时,氮化硅膜的WER值可以小于约5,优选地小于约4,更优选地小于约2,并且最优选地小于约1。在一些实施方式中,其可以小于约0.3。

[0235] 0.5%稀HF中的毯覆式WER(nm/min)相对于热氧化物WER的比值可以小于约3,优选地小于约2,更优选地小于约1,并且最优选地小于约0.5。

[0236] 并且在一些实施方式中,三维特征(如翅片或沟槽)的侧壁WER相对于三维特征(如翅片或沟槽)的顶部区WER的比值可以小于约4,优选地小于约3,更优选地小于约2,最优选地是约1。

[0237] 已经发现在使用本发明的氮化硅薄膜时,顶部与侧面之间的厚度差对一些应用而言可能不是关键的,这归因于改进的膜质量和蚀刻特性。尽管如此,在一些实施方式中,沿侧壁的厚度梯度对于后续应用或工艺可能非常重要。

[0238] 在一些实施方式中,在0.5%HF浸渍工艺中,根据本公开的氮化硅膜的蚀刻量可以是关于热SiO₂(TOX)所观测到的蚀刻量的约一倍或二分之一(举例而言,在移除约2到约3nm TOX的工艺中,当根据本文公开的方法沉积SiN时移除一倍或二分之一的SiN)。优选氮化硅

膜的WER可以小于先前技术热氧化物膜的WER。

[0239] 使用SiN膜的特定情形

[0240] 本文所描述的方法和材料不仅可以为具有水平源极/汲极(S/D)和栅极表面的传统横向晶体管设计提供质量提高并且蚀刻特性得到改进的膜,并且可以提供用于非水平(例如竖直)表面上和复杂三维(3D)结构上的改进的SiN膜。在某些实施方式中,在集成电路制造期间通过所揭示的方法在三维结构上沉积SiN膜。三维晶体管可以包括例如双栅极场效应晶体管(DG FET)和其它类型的多栅极FET,包括FinFET。举例来说,本发明的氮化硅薄膜可以适用于非平面多栅极晶体管(如FinFET),其中除栅极、源极和汲极区的顶部之外,还可能需要在竖直壁上形成硅化物。

[0241] 本文所教导的SiN沉积技术尤其适用的另一种3D结构是如席夫兰(Shifren)等人的美国专利公开第2009/0315120A1号中所教导的抬高的3D源极/汲极结构,其公开内容以全文引用的方式并入本文中。席夫兰等人教导了包括竖直侧壁的抬高的源极/汲极结构。

[0242] 实施例1

[0243] 在400℃下,根据本发明通过PEALD工艺使用 H_2SiI_2 作为硅烷前体和 H_2+N_2 等离子体作为氮前体来沉积氮化硅薄膜。此膜展现两种ALD反应类型的一些最佳质量的组合:PEALD SiN膜的典型高质量和热ALD膜的各向同性蚀刻特征。虽然这些结果未得到充分理解,但膜特性和蚀刻特征仍然在高质量隔片层应用的规格内。

[0244] 对此应用而言,纵横比为2的沟槽结构上的阶梯覆盖率和图案负载效应应在95%以上,湿式蚀刻速率(WER)应小于热氧化硅(SiO_2 , TOX)的WER的50%,并且蚀刻速率在沟槽结构的水平和竖直壁上应大致相同。最后,生长速率应在0.5nm/min以上,并且杂质含量尽可能低。

[0245] 在400℃下,膜生长速率是0.52 Å/循环,并且厚度不均匀性是6.2% (1-σ)。不均匀性是0.7% (1-σ)情况下的折射率是2.04。每分钟生长速率未优化,并且是0.13nm/min。

[0246] 平面膜的湿式蚀刻速率是1.13纳米/分钟,其是Tox的WER (2.43nm/min) 的46.7%。在沟槽结构上,随着沉积进行(在蚀刻之前),膜保形性是约91.0%到约93.1%,并且图案负载效应是约95.7%到约99.3%。在2分钟(0.5%)稀HF蚀刻之后,保形性值是约91.5%到约94.6%,并且图案负载效应是约97.4%到约99.5%。沟槽顶部区的湿式蚀刻速率是A4.32nm/min,在沟槽侧壁上B2.98nm/min,并且在沟槽底部上是C 3.03nm/min。场区域显示D 2.63nm/min蚀刻速率。

[0247] 不受任何特定理论束缚,认为在等离子体放电之前完成碘或溴的配体移除步骤是有益的。这可以避免剩余配体分解并作为杂质再进入膜中,并且在卤化物的情况下,还避免形成等离子体活化的卤化物。

[0248] 通过HFS-RBS分析根据本发明沉积的氮化硅薄膜的组成。结果显示在下表1中。另外,获得相同膜的XRR数据。测得膜的厚度是约117nm。测得质量密度是 $2.63 (\pm 0.1) \text{ g/cm}^3$ 。并且测得表面RMS粗糙度是 $1.76 (\pm 0.1) \text{ nm}$ 。

[0249] 表1:通过HFS-RBS测量的膜组成

	元素	量/原子%	不确定性/原子%
[0250]	Si	32.7	1
	N	48.9	3
	H	18.3	2
	组合的杂质	约 0.15	0.15
	个别杂质最大值	0.1	0.1

[0251] 实施例2

[0252] 根据本发明,在直接等离子体ALD喷头反应器中通过PEALD工艺来沉积蚀刻特性和杂质含量得到改进(与实施例1相比)的氮化硅薄膜。使用200℃和400℃的基座温度。使用 H_2SiI_2 作为硅前体,并且使用 H_2+N_2 等离子体作为氮前体。等离子体功率是约200W到约220W,并且喷头板与基座之间的间隙(即产生等离子体的空间)是10mm。等离子体不含Ar。使用氮气作为载气,并且使之在整个沉积过程中流动。 H_2SiI_2 消耗是约9.0毫克/循环。

[0253] 在400℃下,膜生长速率是0.7 Å/循环,并且所沉积的膜是保形的。折射率是1.92-1.93。平面膜在100:1稀HF中的湿式蚀刻速率(WER)是热氧化物(SiO_2)的WER的约20%到30%。在沟槽结构上,沟槽侧壁与沟槽顶部的膜湿式蚀刻速率比值在约0.8到约1.0之间变化。

[0254] 通过TXRF分析在200℃下沉积的氮化硅薄膜的杂质含量。膜含有每平方厘米 8.43×10^{12} 个碘原子,其稍微小于除 H_2+N_2 等离子体之外还使用含Ar等离子体所沉积的膜的杂质含量(每平方厘米 1.418×10^{13} 个碘原子)。另外,通过TXRF分析证明,在400℃下使用含Ar等离子体沉积的膜具有作为杂质的Ar(每平方厘米 8.067×10^{13} 个氩原子)。在不受任何特定理论束缚的情况下,相信氩气可以截留在膜内部,并且通过使用不含氩的等离子体可以避免此现象。

[0255] 所属领域的技术人员应了解,可以在不背离本发明的精神的情况下作出许多和各种修改。所描述的特征、结构、特性和前体可以任何适合的方式组合。因此,应清楚地了解,本发明的形式仅是说明性的,并且并不意在限制本发明的范围。所有修改和改变均意在属于如由所附权利要求书限定的本发明范围内。

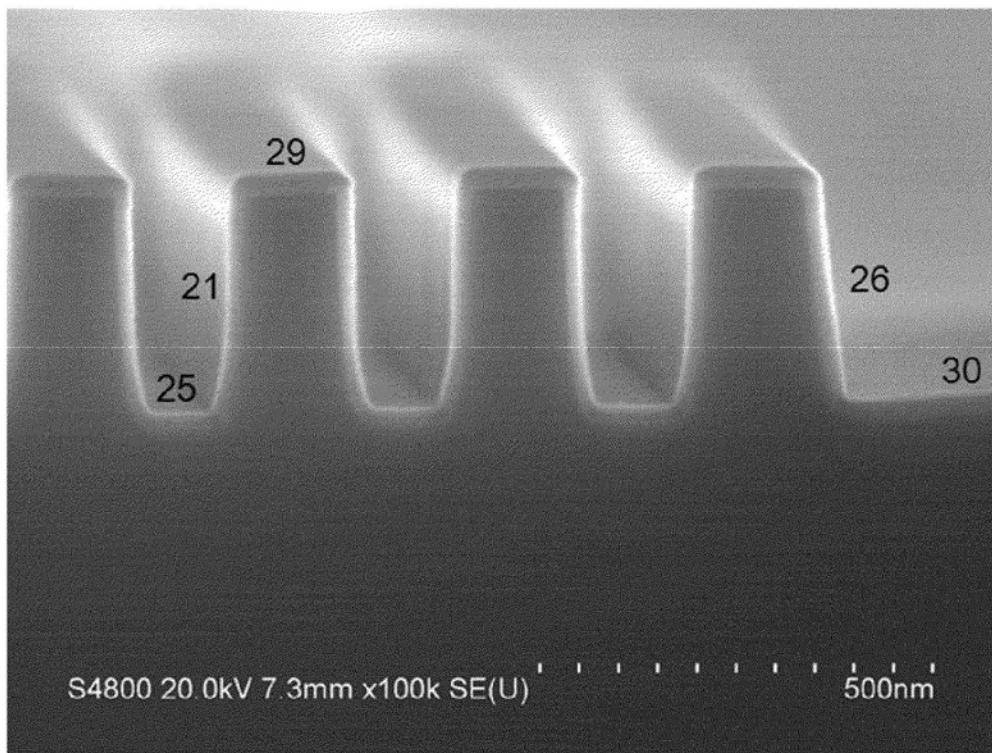


图1A

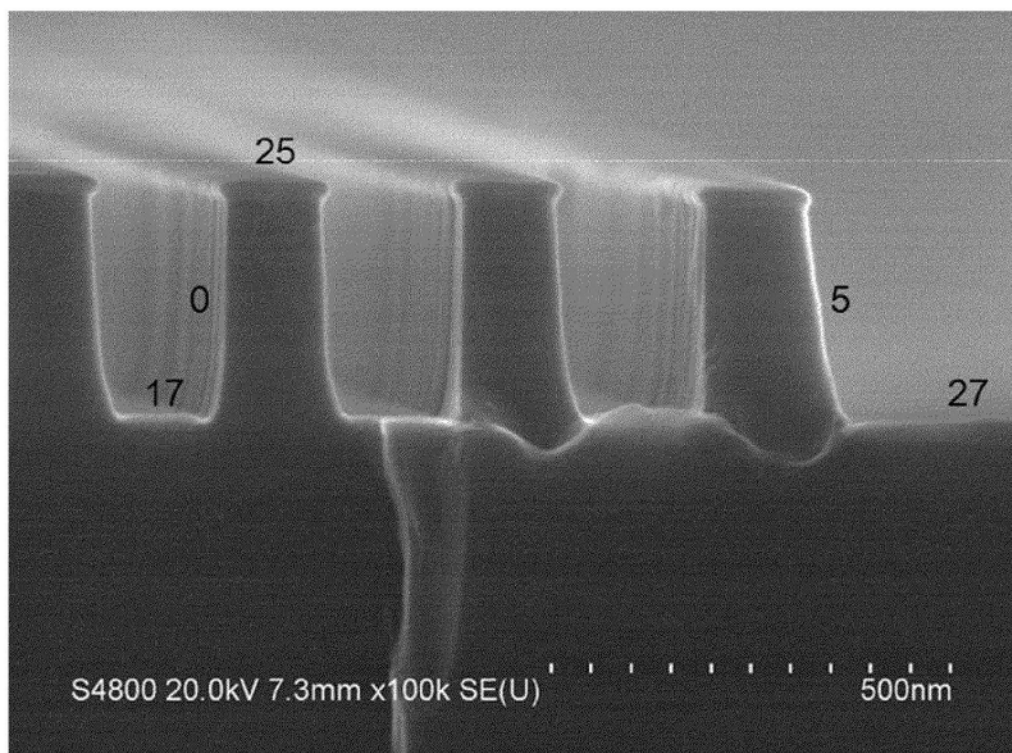


图1B

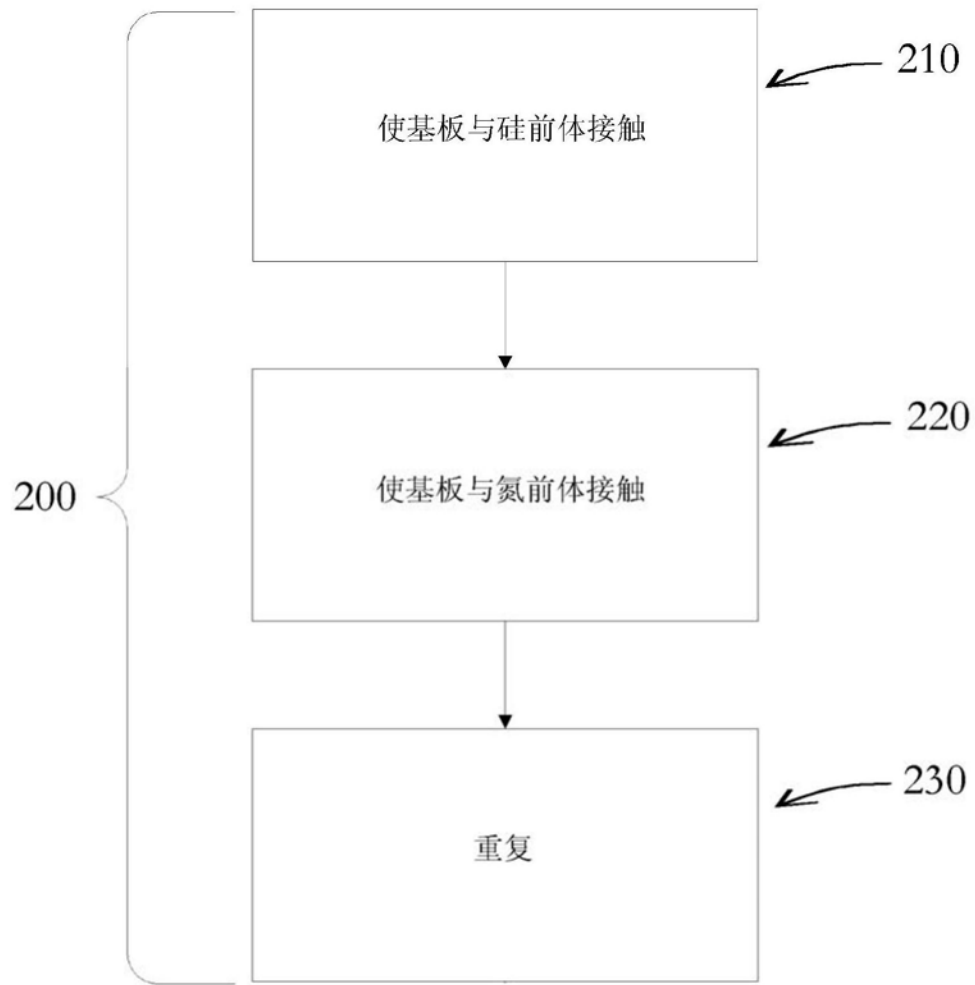


图2

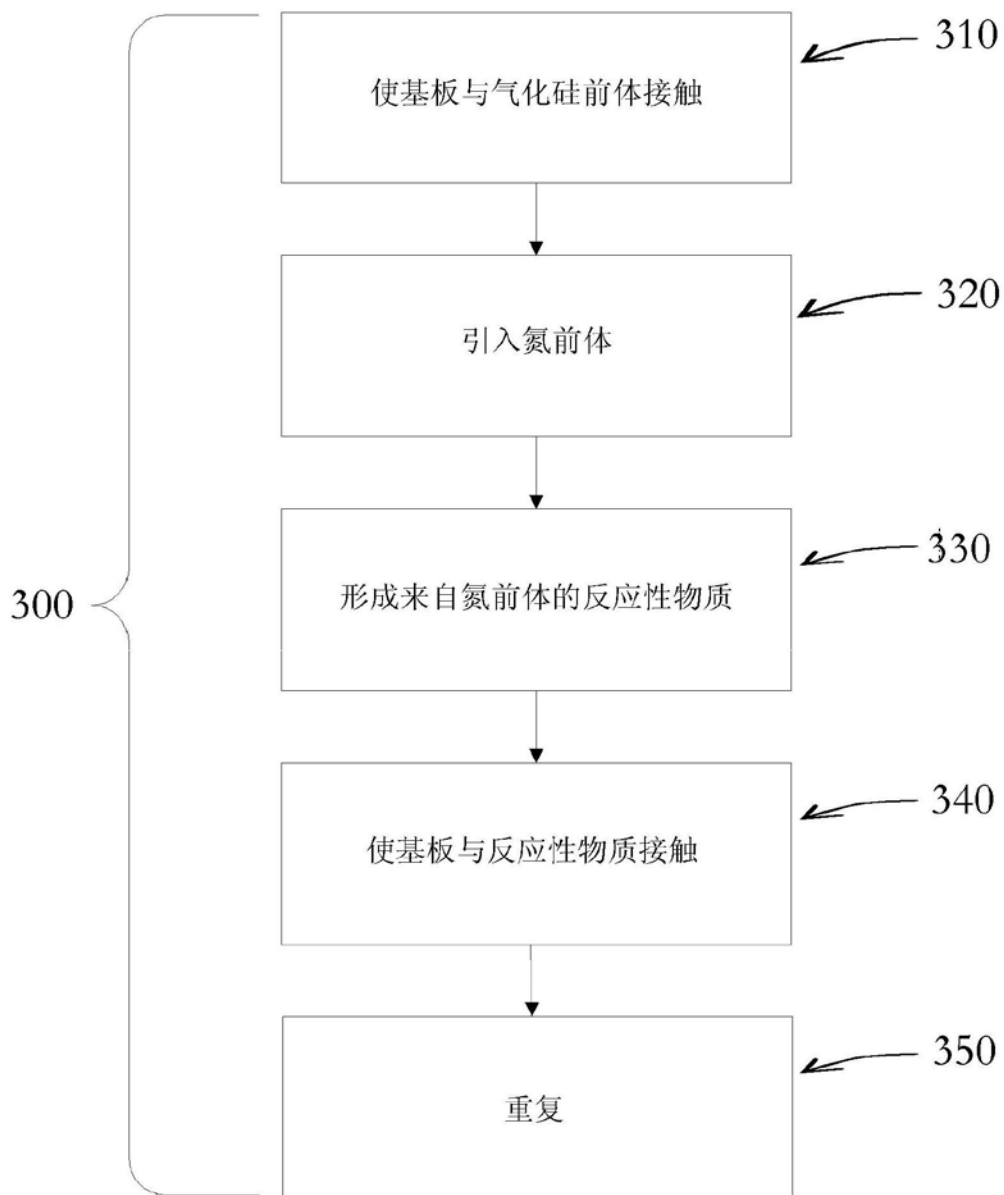


图3

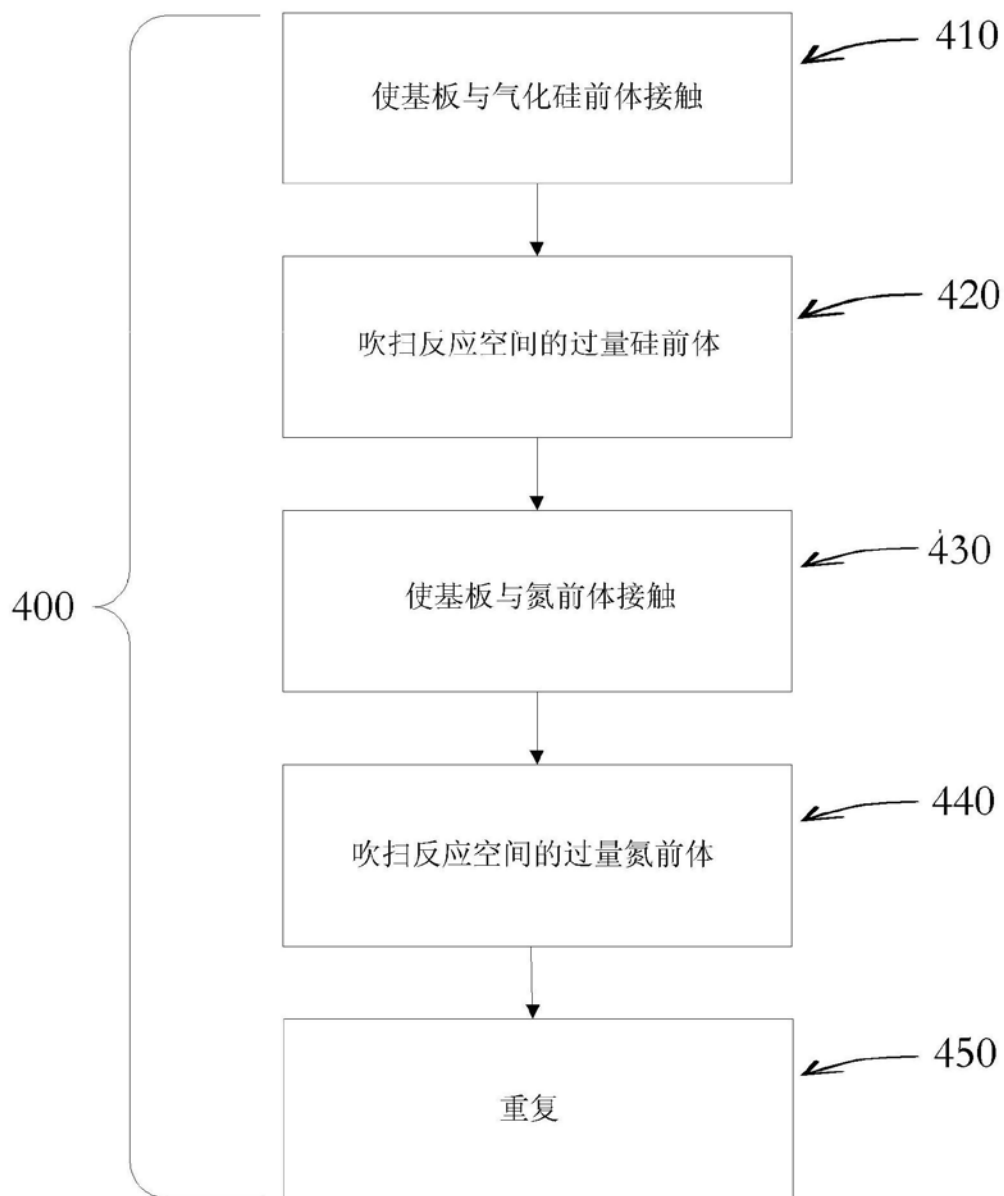


图4

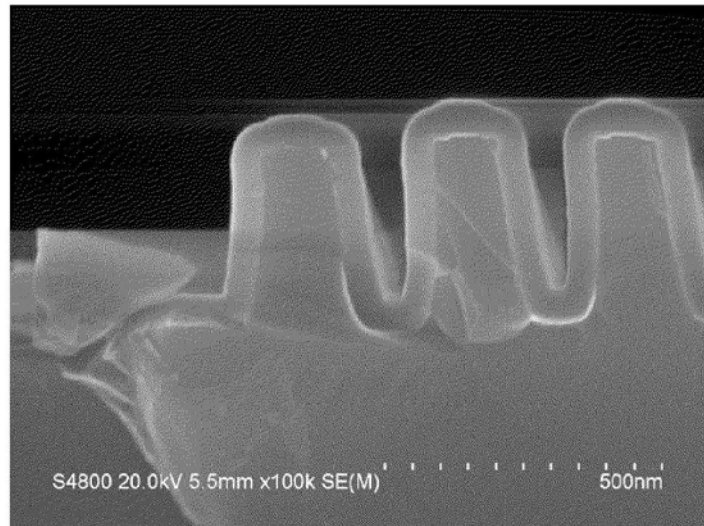


图5A

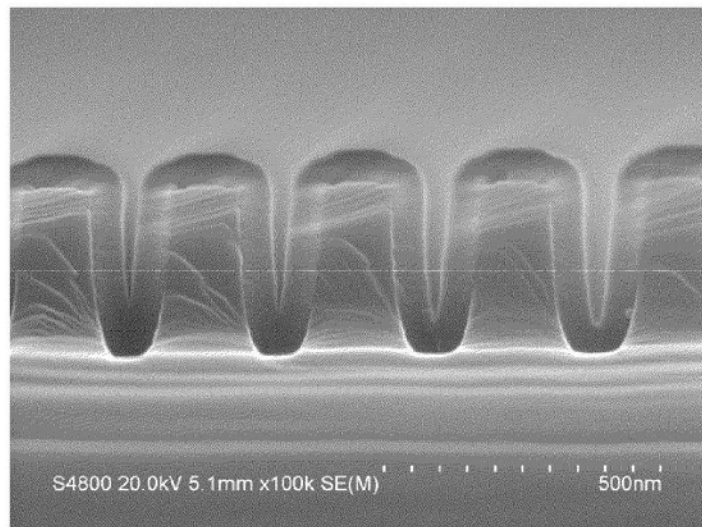


图5B

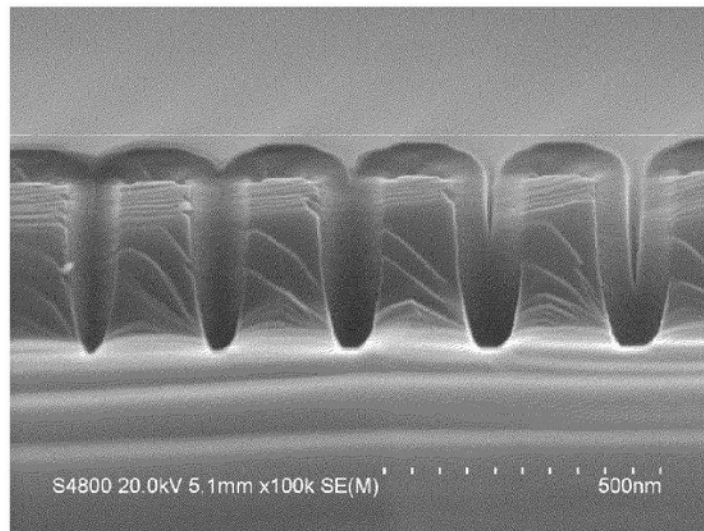


图5C

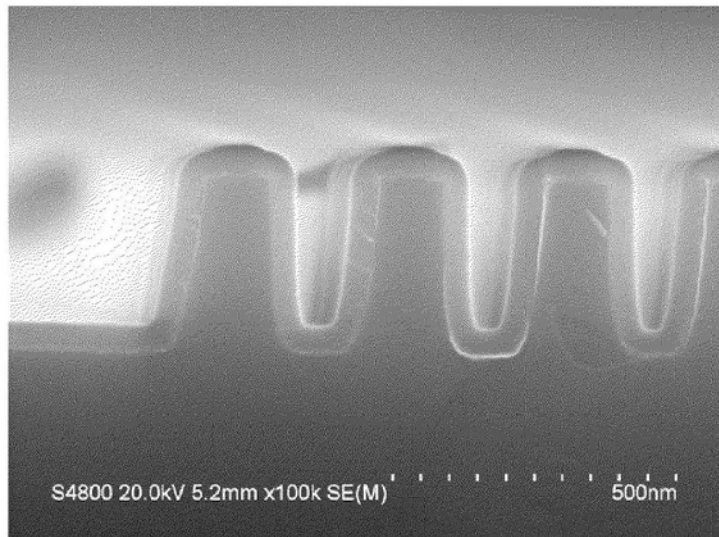


图6A

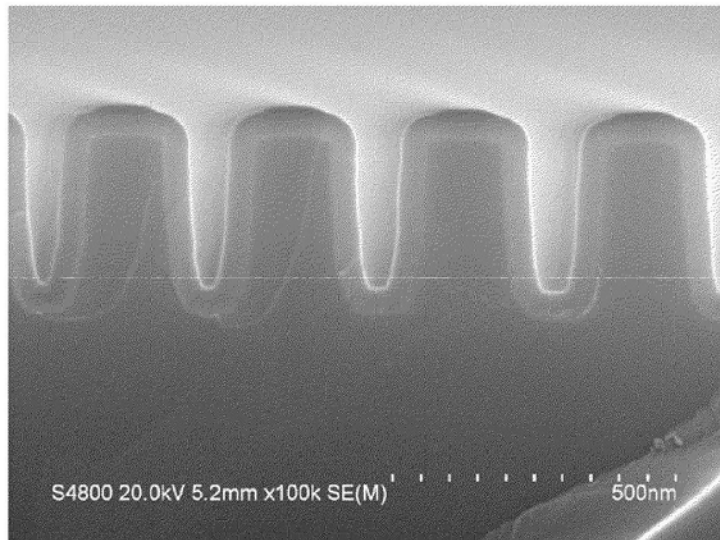


图6B

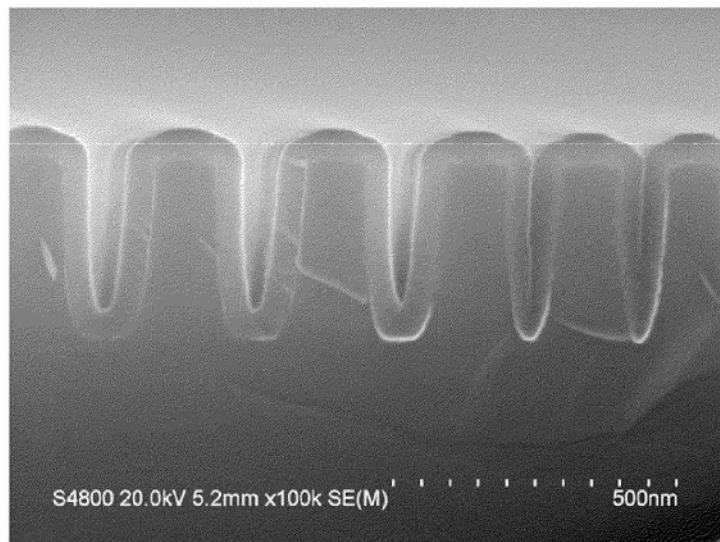


图6C