



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102108497 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201010615668. 9

(22) 申请日 2010. 12. 24

(30) 优先权数据

0922647. 3 2009. 12. 24 GB

(73) 专利权人 SPP 处理技术系统英国有限公司

地址 英国格温特郡

(72) 发明人 凯瑟琳·贾尔斯 安德鲁·普赖斯

斯蒂芬·罗伯特·伯吉斯

丹尼尔·托马斯·阿尔卡德

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 程金山

(51) Int. Cl.

C23C 16/40(2006. 01)

C23C 16/44(2006. 01)

C23C 16/455(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5356722 A, 1994. 10. 18, 说明书第 3 栏 59 行-第 5 栏 19 行.

US 7247252 B2, 2007. 07. 24, 说明书第 3 栏 35-57 行、说明书第 4 栏 35-39 行.

Jae-Keun Kim 等.Characterization and preparation of SiO₂ and SiOF films using an

RF PECVD technique from TEOS/O₂ and TEOS/O₂/CF₄ precursors. 《JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS》. 2004, 第 37 卷 (第 17 期), 第 2 页左栏第 2 段-第 5 页左栏第 1 段.

Jae-Keun Kim 等.Characterization and preparation of SiO₂ and SiOF films using an RF PECVD technique from TEOS/O₂ and TEOS/O₂/CF₄ precursors. 《JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS》. 2004, 第 37 卷 (第 17 期), 第 2 页左栏第 2 段-第 5 页左栏第 1 段.

审查员 王滨

权利要求书1页 说明书4页 附图14页

(54) 发明名称

沉积 SiO₂ 膜的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在以下条件下沉积无机 SiO₂ 膜的方法:温度低于 250℃,使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD),在包括供应正硅酸四乙酯 (TEOS) 和 O₂,或其来源,以作为前体的室中,其中 O₂/TEOS 比率介于 15 : 1 至 25 : 1 之间。

1. 一种在以下条件下沉积无机 SiO_2 膜的方法 : 温度低于 250°C , 使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD), 在包括供应正硅酸四乙酯 (TEOS) 和 O_2 作为前体的室中, 其中 O_2/TEOS 的比率介于 15 : 1 至 25 : 1 之间 ;

其中所述前体是使用 RF 驱动的喷头沉积的, 其中所述喷头使用高频成分和低频成分驱动, 并且所述高频成分处于 13.56MHz, 而所述低频成分为 350kHz 至 2MHz。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中以高频供应的功率近似为低频成分的功率的两倍。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 所述方法还包括对沉积的膜进行 H_2 等离子体处理, 其中所述 H_2 等离子体处理温度为 200°C 以下。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中 H_2 等离子体处理在真空中断后进行。

5. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述 H_2 等离子体处理在膜的表面上形成或重新形成 Si-H 键。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述膜是在 150°C - 200°C 的范围内的温度沉积的。

7. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中将单一 RF 频率用于 H_2 等离子体。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述单一 RF 频率为 13.56MHz。

9. 一种等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) SiO_2 膜的方法, 所述方法使用 TEOS 前体和含氧的前体, 所述方法包括对沉积的膜进行 H_2 等离子体处理, 其中所述 H_2 等离子体处理温度为 200°C 以下。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中所述 H_2 等离子体处理仅使用 H_2 气体。

11. 根据权利要求 9 的方法, 其中所述 SiO_2 膜沉积在晶片载体上, 并且在所述沉积的膜的所述 H_2 等离子体处理期间, 所述晶片载体是未加偏压的。

12. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述前体通过 RF 驱动的喷头沉积, 并且其中所述喷头使用高频成分和低频成分驱动。

13. 根据权利要求 9 的方法, 其中所述膜是在 150°C - 200°C 的范围内的温度沉积的。

14. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中将单一 RF 频率用于 H_2 等离子体。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述单一 RF 频率为 13.56MHz。

沉积 SiO₂膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种沉积 SiO₂膜的方法,具体地涉及使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在低于 250℃ 沉积这样的膜。

背景技术

[0002] 硅通孔 (TSV),其可以例如是在硅中的蚀刻通孔或沟道,其在金属层沉积之前需要电介质衬里。非常期望的是,这些膜是良好的保形膜,原因在于它们的厚度最小,介电性能必需足够良好,以避免在正常使用中的电流泄漏。在沉积步骤之后还必须限制水分吸收(如果有的话),特别是通常下一个步骤在真空中断 (vacuum break) 后进行时。还期望的是,它们可以在低温沉积,优选在甚至低于 200℃ 的温度沉积,同时是保形的和不吸收的。

[0003] 使用 TEOS/O₂前体的 PECVD 已经被考虑,因为它们通常具有良好的阶梯覆盖率 (step coverage),并且该前体的成本较低。但是,当沉积温度降低至低于 200℃ -250℃ 时,介电性能(泄漏和最终的击穿)变得劣化。在 Kim 等的文中题目为使用 RF PECVD 技术由 TEOS₂和 TEOS/O₂/CF₄前体制备和表征 SiO₂和 SiOF 膜 (Characterisation and Preparation SiO₂ and SiOF films using RF PECVD technique from TEOS₂ and TEOS/O₂/CF₄ Precursors), J. Phys. D :Appl. Phys. 37 (2004) 2425-2431 的文章中,作者们描述了使用不同的前体流量的比率由 TEOS/O₂前体形成的膜。应注意,在该文章的图 1a 中,在 200℃ 的沉积速率急剧下降,并且在更低的 O₂/TEOS 比率的情况下,作者们报道了将乙氧基结合到该膜中。它们没有提供关于膜的电击穿特性的信息。特别是应注意到,它们报道随着使用更低的沉积温度,当膜在沉积后暴露于空气中时,向膜中的 O-H 吸收增加。

发明内容

[0004] 一个方面,本发明是一种在以下条件下沉积 SiO₂膜的方法:温度低于 250℃,使用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD),在包括供应正硅酸四乙酯 (TEOS) 和 O₂或其来源作为前体的室中,O₂/TEOS 比率介于 15 : 1 至 25 : 1 之间。

[0005] 优选地,前体使用 RF 驱动的喷头进行沉积,并且优选喷头是使用高频成分和低频成分驱动的。在高频成分优选为 13.56MHz 而低频成分优选为 350kHz 至 2MHz 的情况下,以高频供应的功率可以近似为低频成分的功率的两倍。

[0006] 在任何上述情况下,所述方法可以包括对沉积膜进行 H₂等离子体处理。该处理可以在真空中断后进行。优选 H₂等离子体处理足以在膜的表面上重新形成 Si-H 键。

[0007] 另一个方面,本发明是一种 SiO₂膜的 PECVD 方法,该方法使用 TEOS 前体和含 O₂的前体,所述方法包括对沉积的膜进行 H₂等离子体处理。

[0008] 前体可以通过 RF 驱动的喷头沉积,并且喷头可以使用如上所述的高频成分和低频成分驱动。

[0009] 在又一个方面中,本发明可以包括在低于 250℃ 的温度使用 TOS 和含 O₂的前体通过 RF 驱动的喷头沉积 SiO₂膜的 PECVD 方法,其中喷头是使用高频成分和低频成分驱动的。

这些成分可以如上所述。

[0010] 在任何上述方法中,可以在 150℃至 200℃的范围的温度沉积膜。

[0011] 尽管本发明是如上定义的,但是它包括上面或在下面的说明中设定的特征的任何发明组合。

附图说明

[0012] 本发明可以以各种方式进行,并且现在将通过参考附图描述作为实例的具体实施方案,其中:

[0013] 图 1 显示了使用混频 SiH_4 PECVD 沉积和混频 TEOS PECVD 沉积,在使用和不使用 60s H_2 等离子体处理情况下形成的三个相同的厚度的沉积的 SiO_2 的电特性。使用方法 4。(6 : 1 O_2 /TEOS@200℃)。

[0014] 图 2 显示了使用混频 TEOS PECVD 沉积,在使用和不使用 60s H_2 等离子体处理情况下形成的三个相同的厚度的沉积的 SiO_2 的电特性。使用方法 2。(22.7 : 1 O_2 /TEOS@150℃) ;

[0015] 图 3 显示了在 H_2 等离子体处理之前,在不同的真空中断长度条件下相同的 TEOS/ O_2 沉积膜随施加的场强度的电泄漏。使用方法 4(6 : 1 O_2 /TEOS@200℃) ;

[0016] 图 4 显示了在 H_2 等离子体处理(60,120 和 180 秒)之前和之后的 TEOS/ O_2 膜的 FTIR 光谱。光谱是在目视辅助下叠加的。注意宽峰 3100-3500 cm^{-1} 和平坦区域 900-1000 cm^{-1} ,两者均归因于在沉积的膜中的 O-H 键的存在。使用方法 4(6 : 1 O_2 /TEOS@200℃) ;

[0017] 图 5 显示了对于各种等离子体和热的沉积后处理的 TEOS 膜随场电压的电泄漏。所有沉积是在 200℃平台处进行的。所有沉积后处理是原位进行的,除了 400℃热退火处理在单独的组件中进行的(没有真空中断)之外;

[0018] 图 6 显示了对于各种等离子体和热的沉积后处理的 TEOS 膜的 FTIR 数据。所有沉积是在 200℃平台处进行的。所有沉积后处理是原位进行的,除了 400℃热退火处理在单独的组件(没有真空中断)中进行的。光谱为了清楚起见进行了补偿。对于 H_2 等离子体和 400℃ H_2 退火,注意在 2340 cm^{-1} 的弱峰;

[0019] 图 7 显示了表现出随时间 OH 含量增加的 150℃ TEOS 膜(6 : 1 O_2 /TEOS)的 FTIR 数据。

[0020] 图 8a 和 8b 显示了对于两种 TEOS 方法的阶梯覆盖率随着温度的变化(使用相同的氢等离子体处理)方法 1(15 : 1 O_2 /TEOS)和方法 2(22.7 : 1 O_2 /TEOS)。阶梯覆盖率随着更高的 O_2 /TEOS 比率而改善;

[0021] 图 9 显示了在暴露于气氛中 24 小时后在 150-250℃(O_2 /TEOS 6 : 1)的平台温度沉积的未改性的 TEOS 方法的电特性;

[0022] 图 10 显示了对于在 175℃的 22.7 : 1 O_2 /TEOS 方法的作为 O_2 /TEOS 比率的函数的沉积速率。对于全部条件,折射率(RI)保持在 1.461-1.469 之间;

[0023] 图 11 显示了如通过在 3300 cm^{-1} 和 980 cm^{-1} FTIR 峰的变化测量的水分再吸收;

[0024] 图 12 显示了通过使用混频与高频改善泄漏;

[0025] 图 13 显示了在 175℃(左)和 200℃的 24 小时再吸收后的标准(方法 4) TEOS(6 : 1 O_2 /TEOS)膜电响应;

[0026] 图 14 显示了在 175℃ 和 200℃ 的 24 小时再吸收后的方法 1TEOS(15 : 1O₂/TEOS) 膜电响应；

[0027] 图 15 显示了在 175℃ (左) 和 200℃ 的 24 小时再吸收后的方法 2TEOS(22.7 : 1O₂/TEOS) 膜电响应；

[0028] 图 16 显示了方法 2TEOS(22.7 : 1O₂/TEOS, 175℃) 膜 FTIR 光谱, 在 5 天后 980cm⁻¹ 区域没有变化。表示没有水分吸收。

[0029] 图 17 是用于沉积的设备的示意图。

[0030] 在图 17 中, 总体上以 10 表示用于进行本发明的实施方案的示意性设备。其包括室 11、喷头 12、波形转换器载体 (waversupport) 13 和相应的高和低频源 14 和 15。喷头 12 被安置成接收两种前体 (TEOS 和 O₂)。安置匹配单元 16 和 7, 它们分别用于高频和低频源 14 和 15, 并且安置用于除去过剩反应气体的泵送出口 18。

[0031] 使用设备并且使用下列工艺条件进行一系列试验：

[0032] 方法 1-DEP : 2400mT, 1500sccm O₂, 1000sccm He, 1.0ccm TEOS, 666W HF, 334W LF, 14mm ES(15 : 1)

[0033] PLAS : 2000mT, 1000sccm H₂, 1000W HF, 20mm ES

[0034] 方法 2-DEP : 2000mT, 1500sccm O₂, 1000sccm He, 0.66ccm TEOS, 666W HF, 334W LF, 14mm ES(22.7 : 1)

[0035] PLAS : 2000mT, 1000sccm H₂, 1000W HF, 20mm ES

[0036] 方法 3-DEP : 2800mT, 500sccm O₂, 1000sccm He, 1.25ccm TEOS, 900W HF, 11mm ES(4 : 1)

[0037] 方法 4-DEP : 3500mT, 750sccm O₂, 1000sccm He, 1.25ccm TEOS, 666W HF, 334W HF, 14mm ES(6 : 1)

[0038] PLAS : 如所述的或 2000mT, 1000sccm H₂, 1000W HF, 20mm ES

[0039] 在工艺压力是以 mT 测量的情况下, O₂, TEOS 和 He 载气流量以 sccm 计, RF 功率以瓦特测量, 其中 HF 为 13.56MHz 并且 LF 在 375kHz, 并且电极 (喷头) 与基板的间隔 ES 以 mm 计。

[0040] 在上述方法中所述的条件在最初的沉积工艺 (DEP) 和后续的等离子体处理 (PLAS) 之间区分。给定的压力为室压力。使用氦气作为工艺载气。在括号中给出的比率为 O₂ 与 TEOS 的比率。图 1 显示了 H₂ 等离子体处理对低温 (200℃) 沉积膜的影响。泄漏击穿通常被认为在 1.00E-07 至 1.00E-06 之间的某处发生, 并且观察到氢等离子体处理膜显著地改善了击穿特性。

[0041] 图 2 说明了对在 150℃ 沉积的膜的没有等离子体处理和等离子体处理之间的关系, 并且再次观察到改善了击穿特性。图 3 类似地说明了依赖于等离子体处理发生时的这些特性, 并且观察到有效的是, 即使真空中断相当长, 但是似乎有利的是具有至少不超过 24 小时的真空中断。

[0042] 图 4 显示了具有不同长度的等离子体处理的多个膜的 FTIR 光谱。当与没有等离子体处理的膜比较时, 观察到等离子体处理消除了在 ~ 3300 和 980cm⁻¹ 的 OH 峰。在 2340cm⁻¹ 还有很小的峰, 这表明在膜表面附近不再存在 Si-H 键, 这使得膜疏水, 并且降低水蒸气在其主体具有较少的 OH 的膜的表面上或通过该表面的吸收。

[0043] 图 5 和 6 说明了不同类型的退火的影响,并且观察到 H_2 等离子体处理显著好于防止再吸收。图 7 显示随时间的再吸收。

[0044] 因此,从这些图可以看出, H_2 等离子体处理降低膜中的水分,并且降低了向膜中的再吸收的速率,优选地,至少部分地,由于形成疏水表面。即使在 150°C 的沉积温度,结果也是优异的。因此,可能可以在低于该温度的温度获得有用的膜。可以在真空中断后进行处理,并且它们可能通过这种中断得到增强。

[0045] 优选地, H_2 等离子体处理温度低,例如 200°C 乃至更低,约 125°C 或 150°C 。

[0046] 还注意到,使用氦和 NH_3 等离子体处理和 H_2 烘箱退火没有提供相同的结果。

[0047] 图 8a 和 8b 显示了阶梯覆盖率与平台 13 的载体的温度。阶梯覆盖率随着温度增加并且随着 $O_2/TEOS$ 比率增加而改善。但是,可以在历时观点看的低温实现可接受的阶梯覆盖率。

[0048] 图 9 显示了沉积温度对等离子体处理膜的泄漏电流的影响,并且观察到在高温的结果更好,但是等离子体可接受的结果可以在非常低的温度实现。

[0049] 图 10 说明了沉积速率与 $O_2/TEOS$ 比率的关系,并且观察到沉积速率随着该比率增加而下降。

[0050] 如上述已经解释的,喷头优选在混频下供电,并且典型的布置为 13.56MHz 的高频和 375kHz 的低频。但是,据认为可以以至少达到不超过 2MHz 的频率增加低频成分。已经确定的是,低频成分的引入不改变沉积速率,因此不认为通过离子轰击增大膜的密度。图 11 显示了引入低频分量对再吸收的影响。用于该实验的沉积条件如方法 4 中所述,服从于图中所示的 RF 成分的变化。当采用与单一的 13.56MHz RF 源相反的混频时,显然有更少的再吸收。在 SiO_2 膜的沉积速率或折射率没有显著变化的情况下,可能 LF 成分改变等离子体中的气体物种。图 12 比较了仅有高频和混频之间泄漏电流的差别。所使用的虚线 (dot) 1、虚线 2 和虚线 3 表示在波形转换器 (waver) 上的不同的点的测量。观察到在泄漏特性方面有显著的改善。通常,可以得到出结论:低频功率的存在提供更少的 OH 再吸收和更高的击穿电压。

[0051] 图 14 和 16 有效地比较了对于不同的 $O_2/TEOS$ 比率在 175°C 和 200°C 再吸收 24 小时后的电响应。观察到在 6 : 1 的低比率时,在 175°C 有显著的再吸收,但是当比率增加时,劣化程度和性能下降。

[0052] 图 16 说明了方法 2 膜的良好吸收性能。从上面可以看出,在低于 200°C 的温度沉积的具有良好泄漏特性和良好阶梯覆盖率的膜可以使用混频 RF 功率和理想的 H_2 等离子体处理步骤以较高的 $O_2/TEOS$ 比率如约 22 : 1 实现。但是,该数据还显示了可以使用这些标准的选择实现改善的膜。

[0053] 设想的是,膜可以在低至 125°C 的温度沉积。

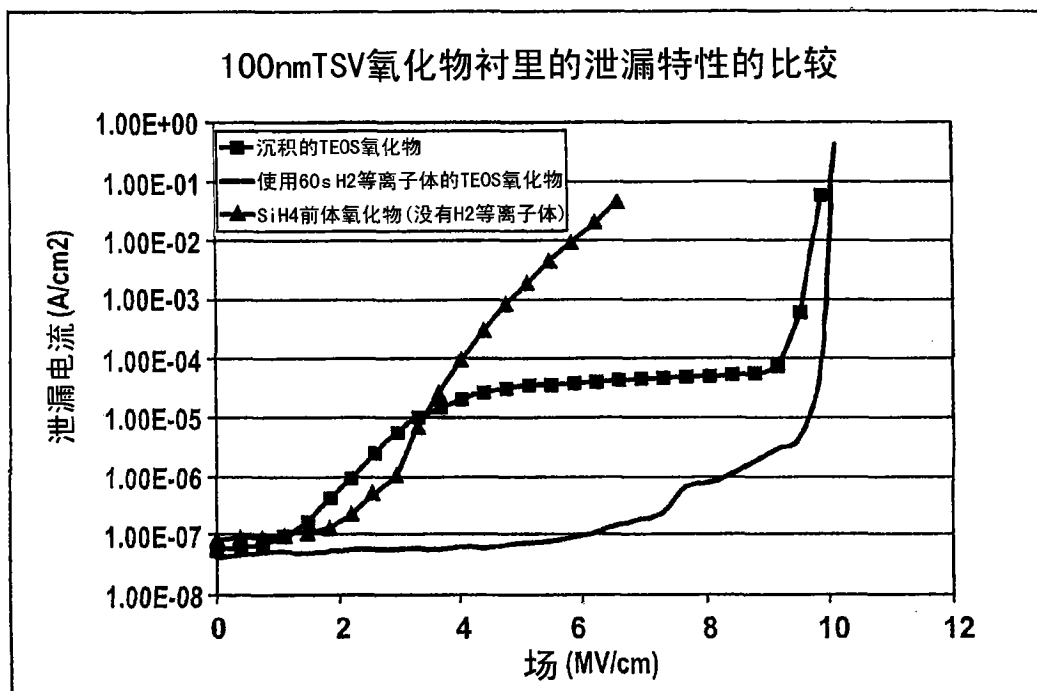


图 1

使用混频SiH₄ PECVD沉积和混频TEOS PECVD沉积,在使用和不使用60s H₂等离子体处理情况下形成的三个相同厚度的沉积SiO₂的电特性。使用方法4(6 : 1 O₂/TEOS@200℃.)

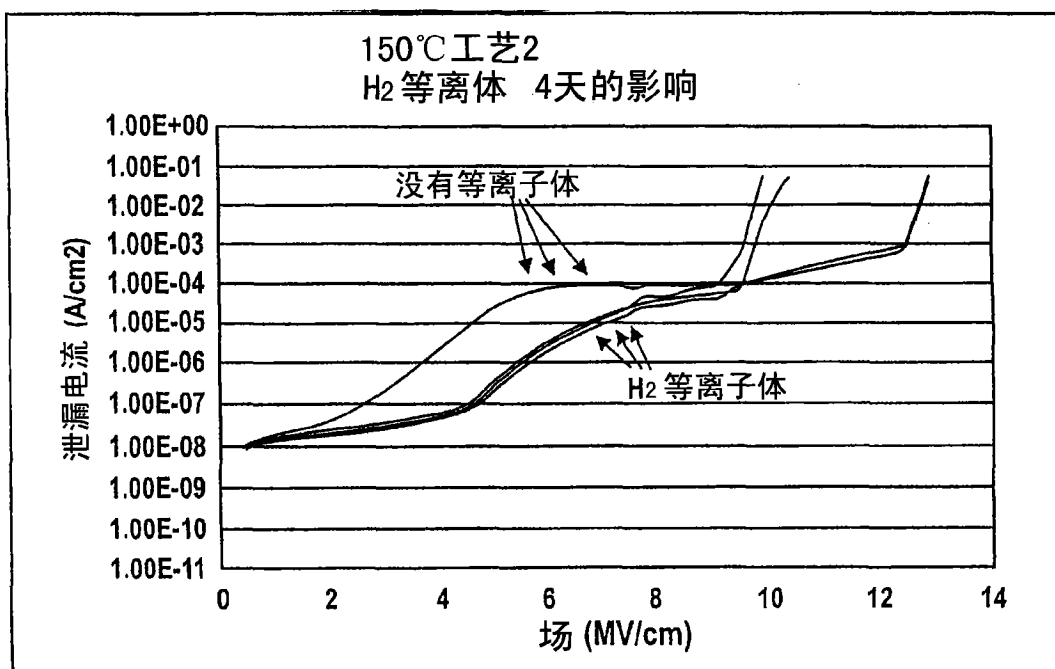


图 2

使用混频 TEOS PECVD 沉积,在使用和不使用 60s H_2 等离子体处理情况下形成的三个相同厚度的沉积 SiO_2 的电特性。使用方法 2(22.7 : 1 O_2 /TEOS@150°C.)

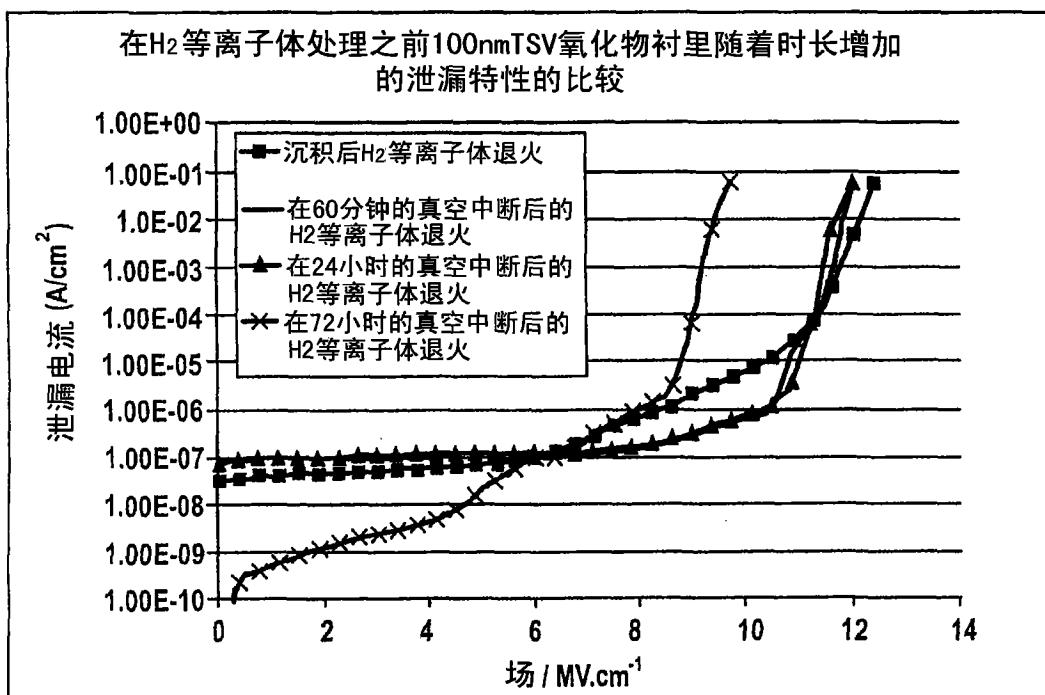


图 3

在 H_2 等离子体处理之前,在不同的真空中断长度条件下,对于相同的 TEOS/ O_2 沉积膜随施加的场强度的电泄漏。使用方法 4(6 : 1 O_2 /TEOS@200°C.)

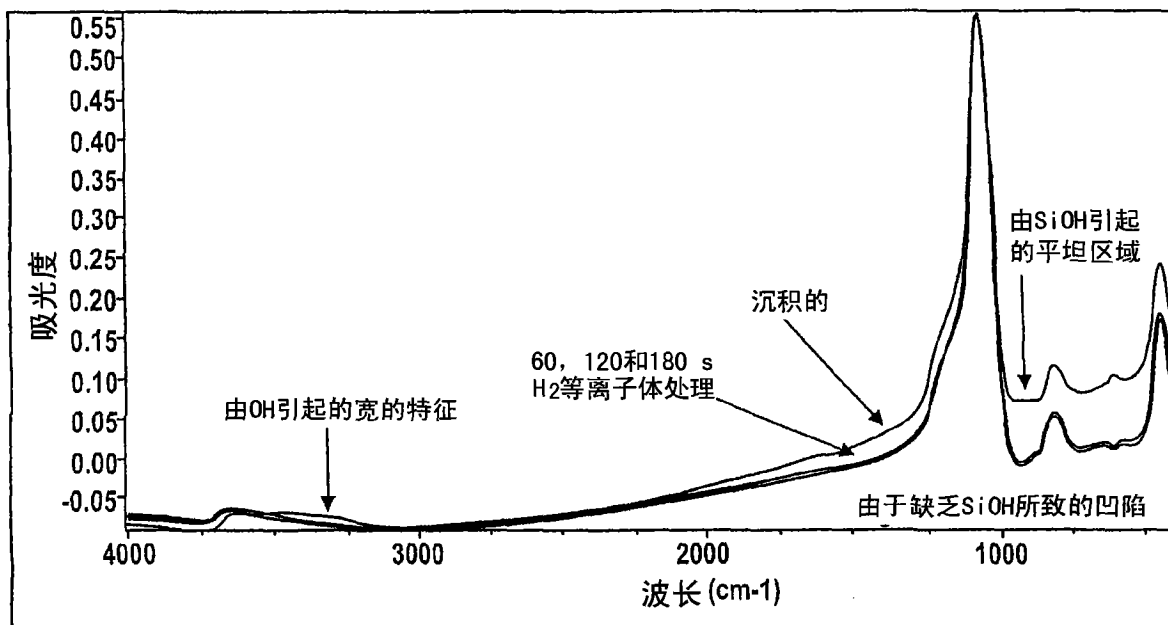


图 4

在 H_2 等离子体处理 (60, 120 和 180s) 之前和之后的 TEOS/ O_2 膜的 FTIR 光谱。光谱是在目视辅助下叠加的。注意宽峰 $3100-3500\text{cm}^{-1}$ 和平坦区域 $900-1000\text{cm}^{-1}$, 两者均归因于在沉积的膜中的 O-H 键的存在。使用方法 4 (6 : $10_2/\text{TEOS}@200^\circ\text{C}$)

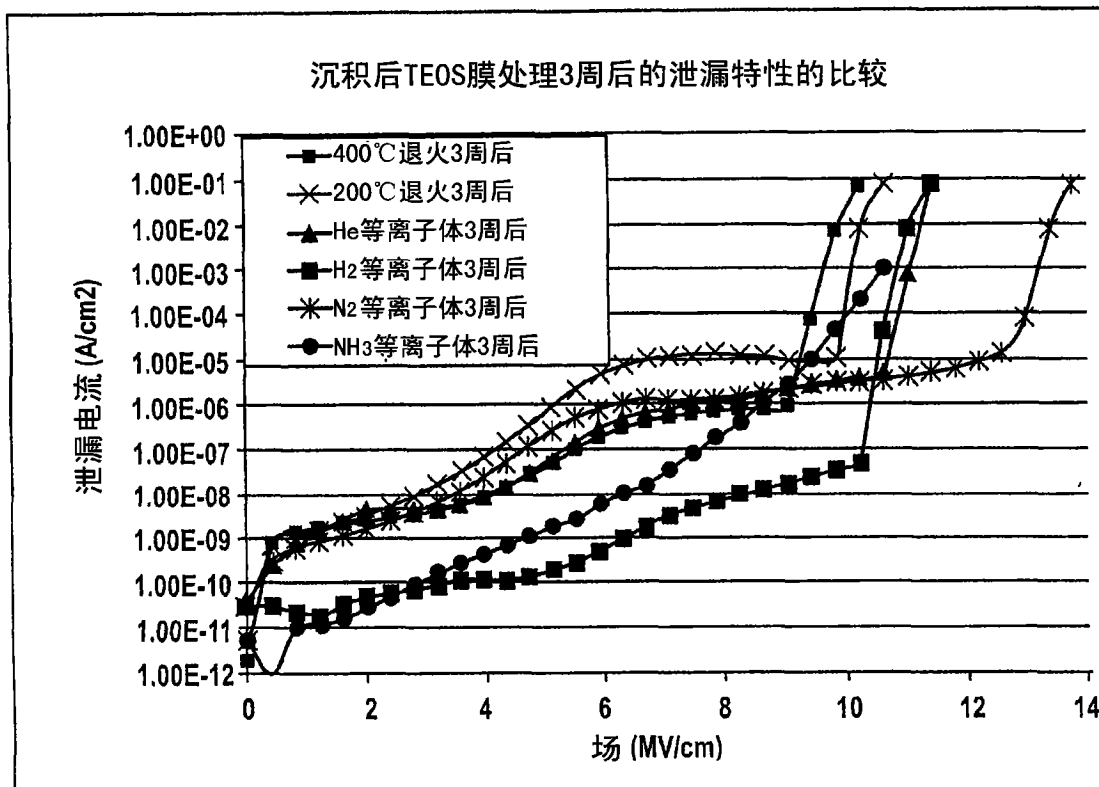


图 5

各种等离子体和热的沉积后处理的 TEOS 膜随场电压的电泄漏。所有沉积是在 200°C 平台处进行的。所有沉积后处理是原位进行的, 除了 400°C 热退火处理在单独的组件中进行的 (没有真空中断)。

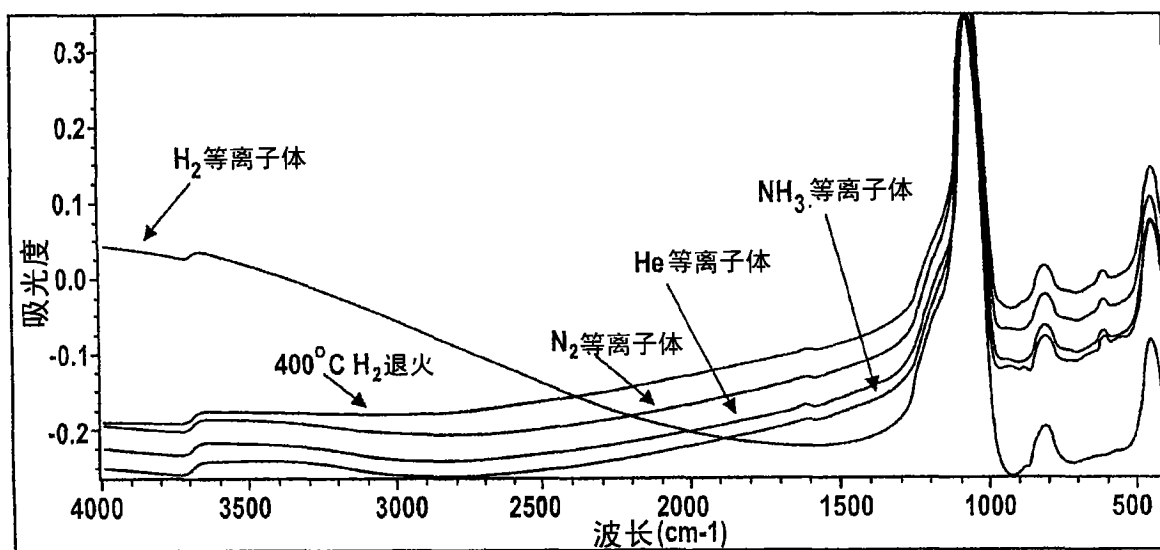
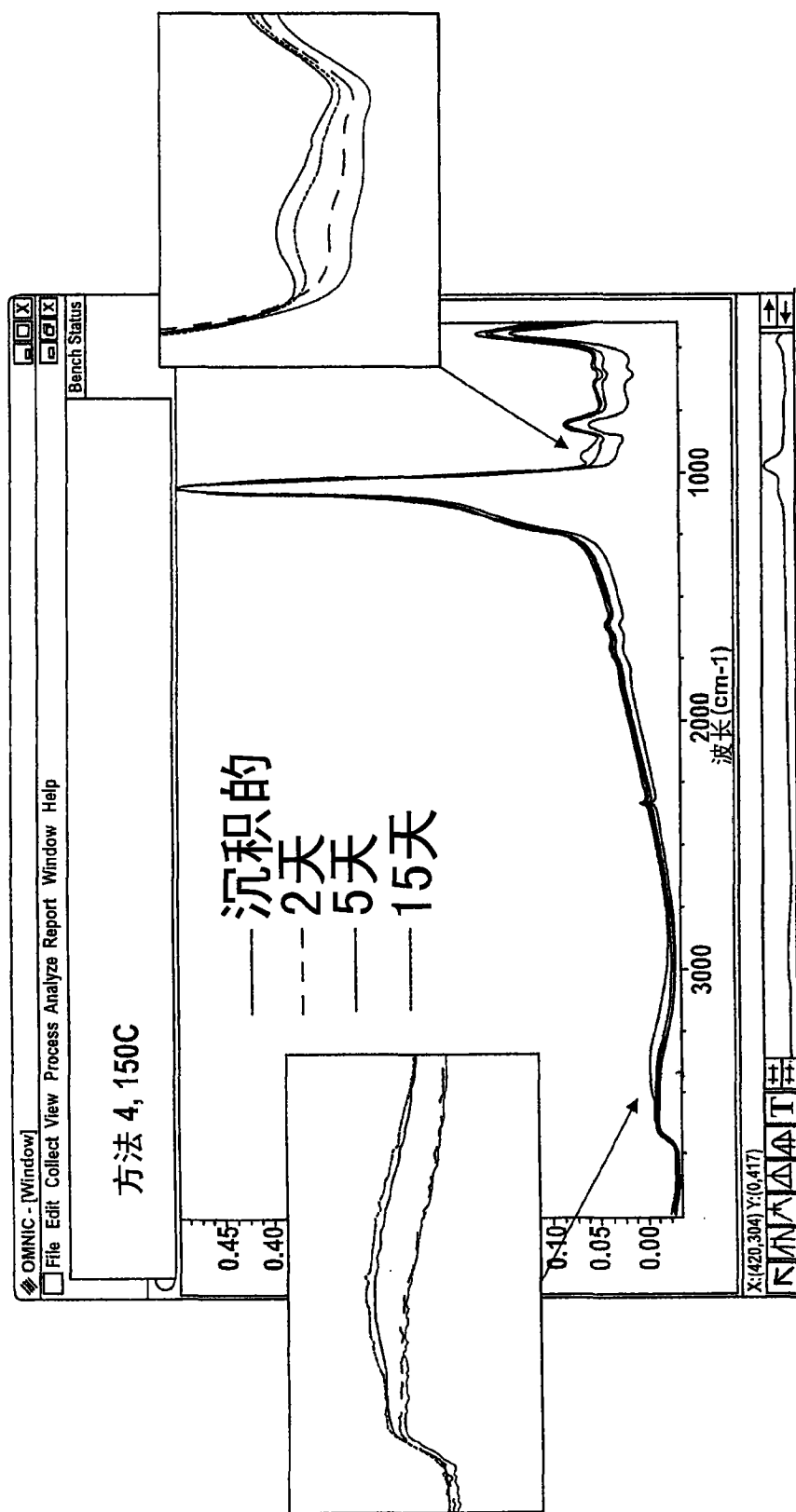


图 6

来自各种等离子体和热的沉积后处理的 TEOS 膜的 FTIR 数据。所有沉积是在 200°C 平台处进行的。所有沉积后处理是原位进行的,除了 400°C 热退火处理在单独的组件中进行的(没有真空中断)。光谱为了清楚起见进行了补偿。对于 H_2 等离子体和 400°C H_2 退火,注意在 2340cm^{-1} 的弱峰。



表现出OH含量随时间增加的150℃ TEOS膜 (6:1 O₂/TEOS) 的FTIR数据

图 7

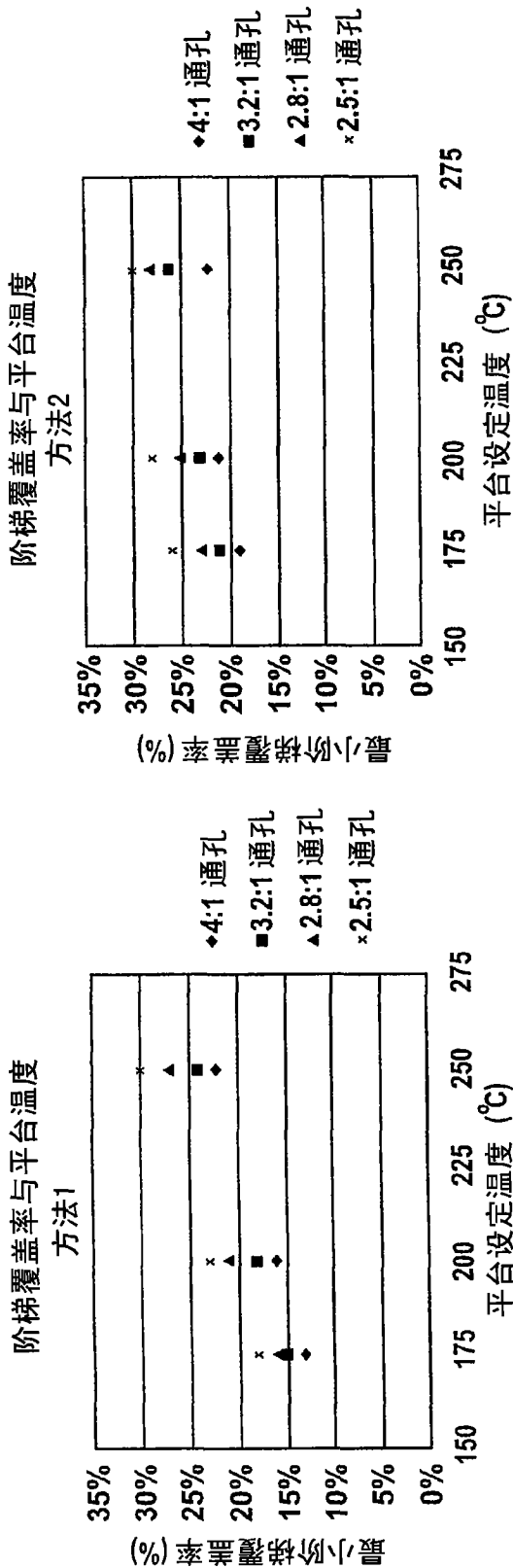


图8a

图8b

对于两种TEOS方法 (使用相同的氢等离子体处理), 即, 方法1 (15:1 O₂/TEOS) 方法2 (22.7:1 O₂/TEOS), 阶梯覆盖率随着温度的变化。阶梯覆盖率随着更高的 O₂/TEOS比率而改善。

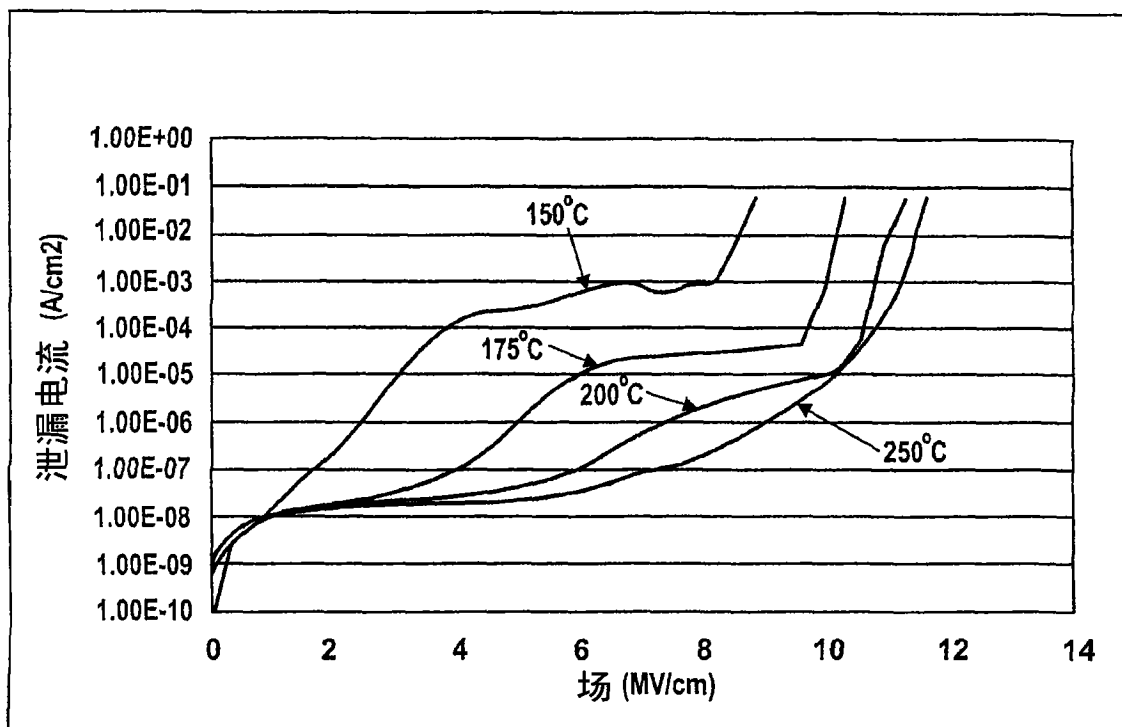


图 9

在暴露于气氛中 24 小时后在 150-250°C (O_2 /TEOS 6 : 1) 的平台温度沉积的未改性的 TEOS 方法的电特性

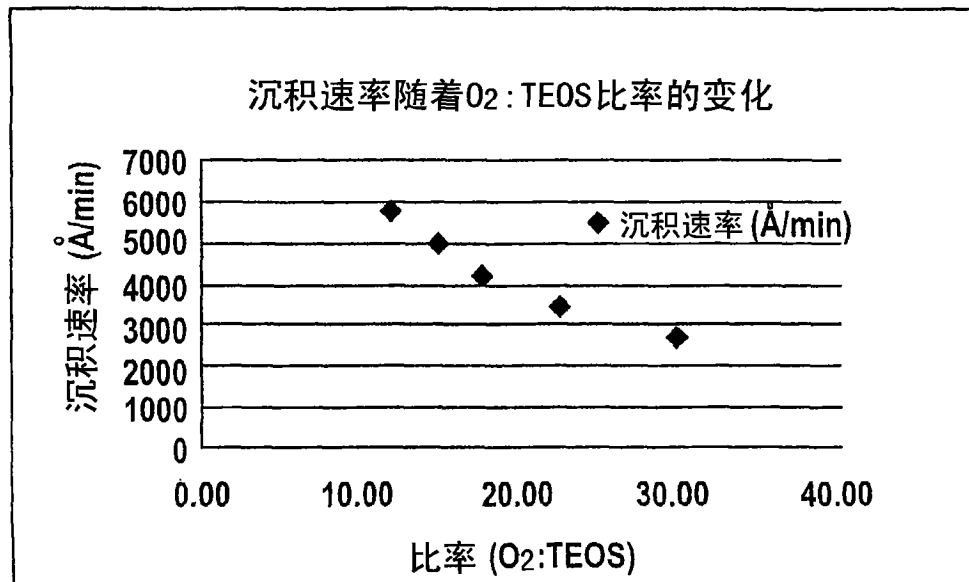
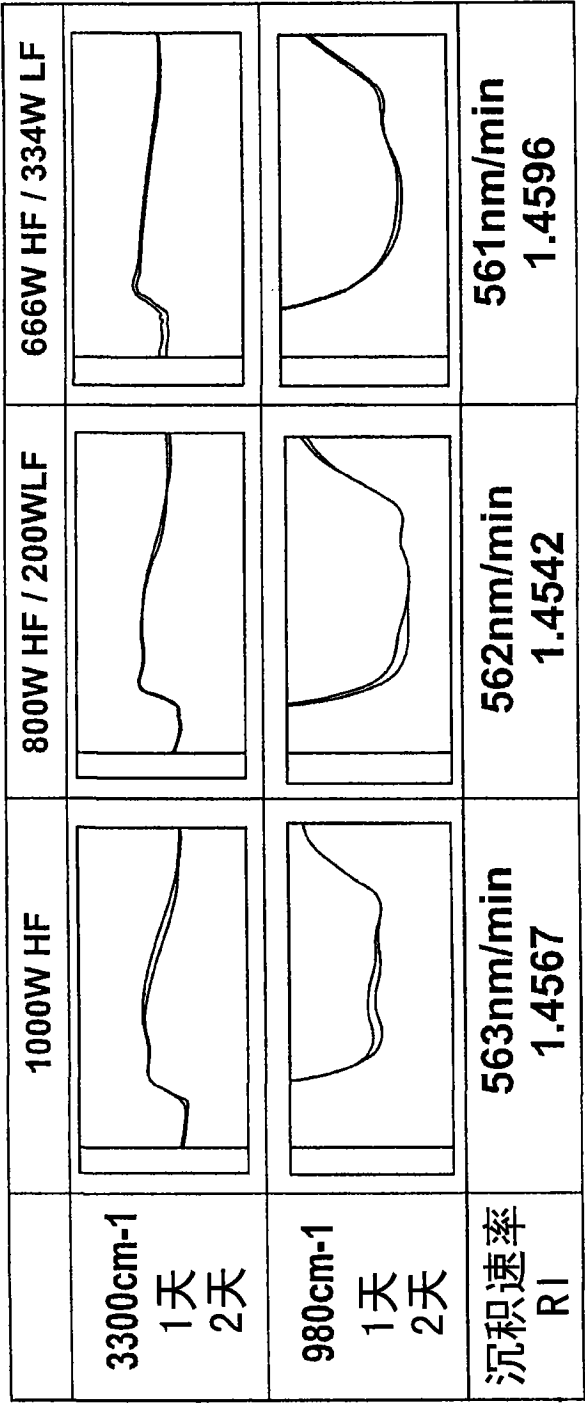


图 10

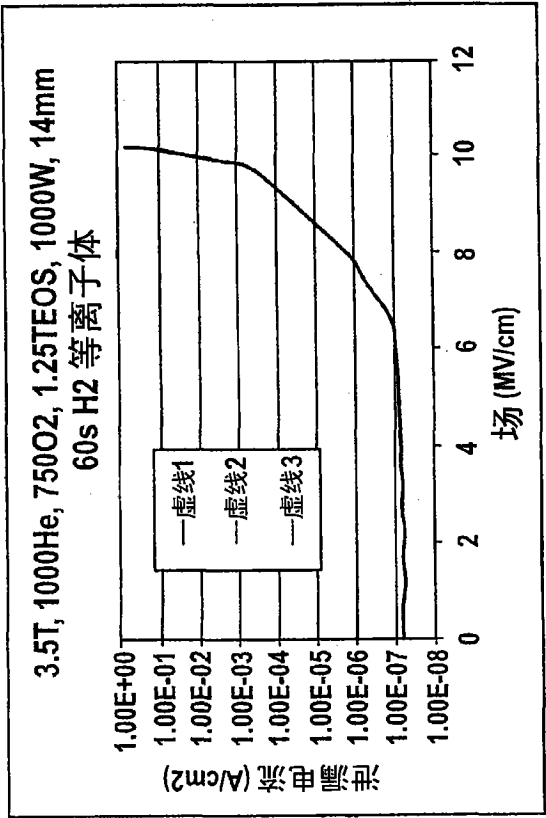
对于在 175℃的 22.7 : 1 O₂/TEOS 方法的作为 O₂/TEOS 比率的函数的沉积速率。对于全部条件, RI 保持在 1.461-1.469 之间。



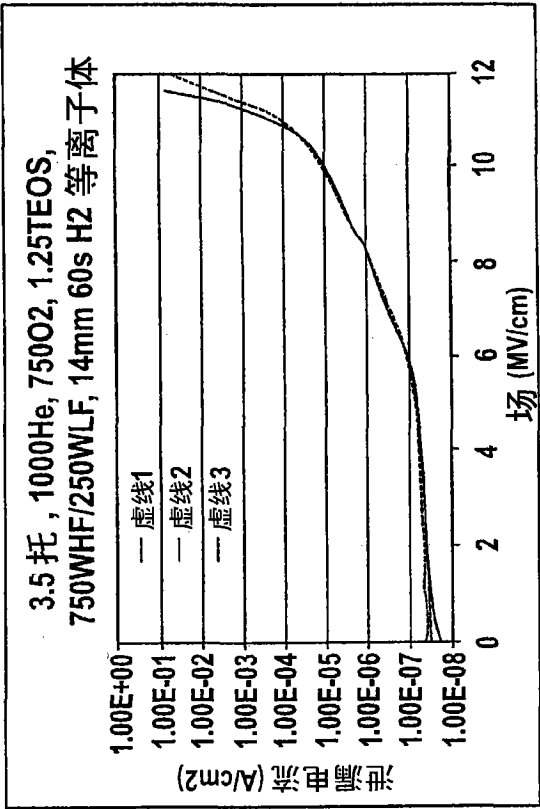
如通过过在3300cm⁻¹和980cm⁻¹ FTIR峰的变化测量的水分再吸收

图 11

仅有高频

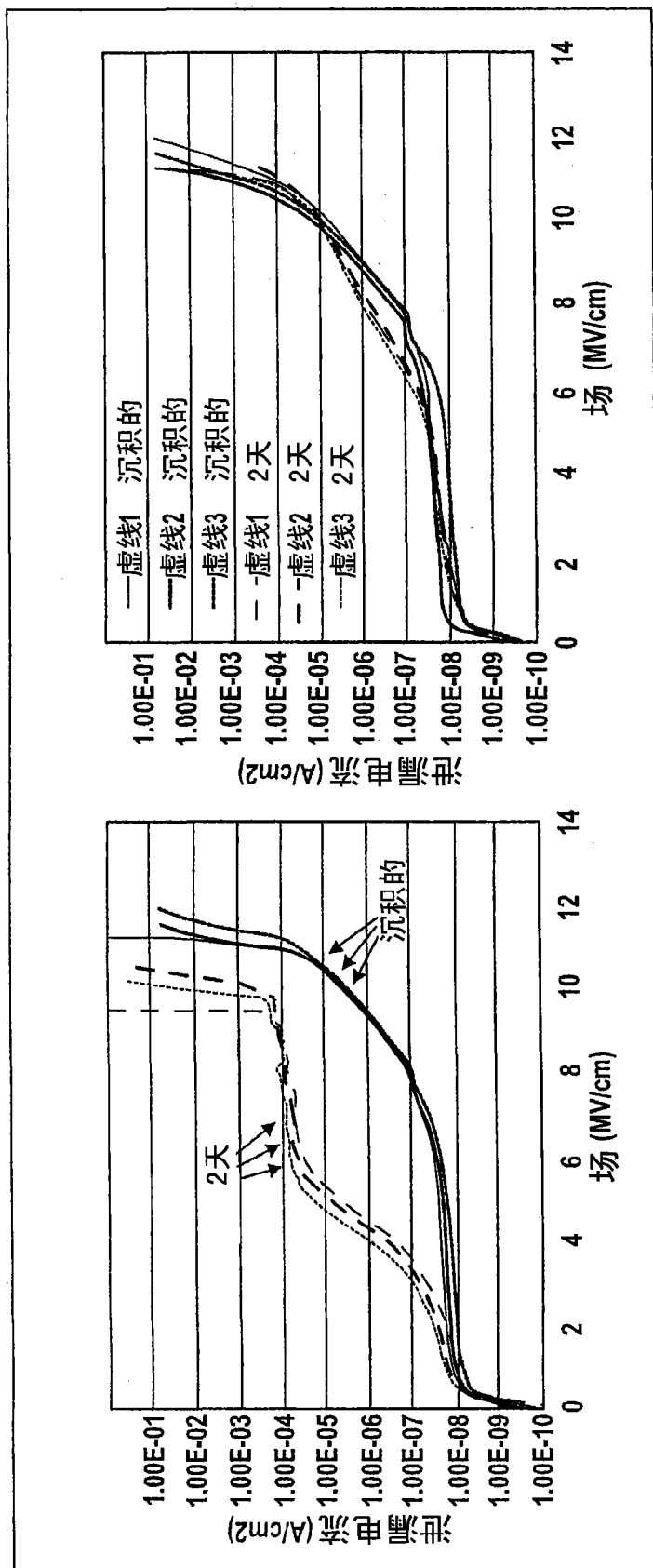


混频



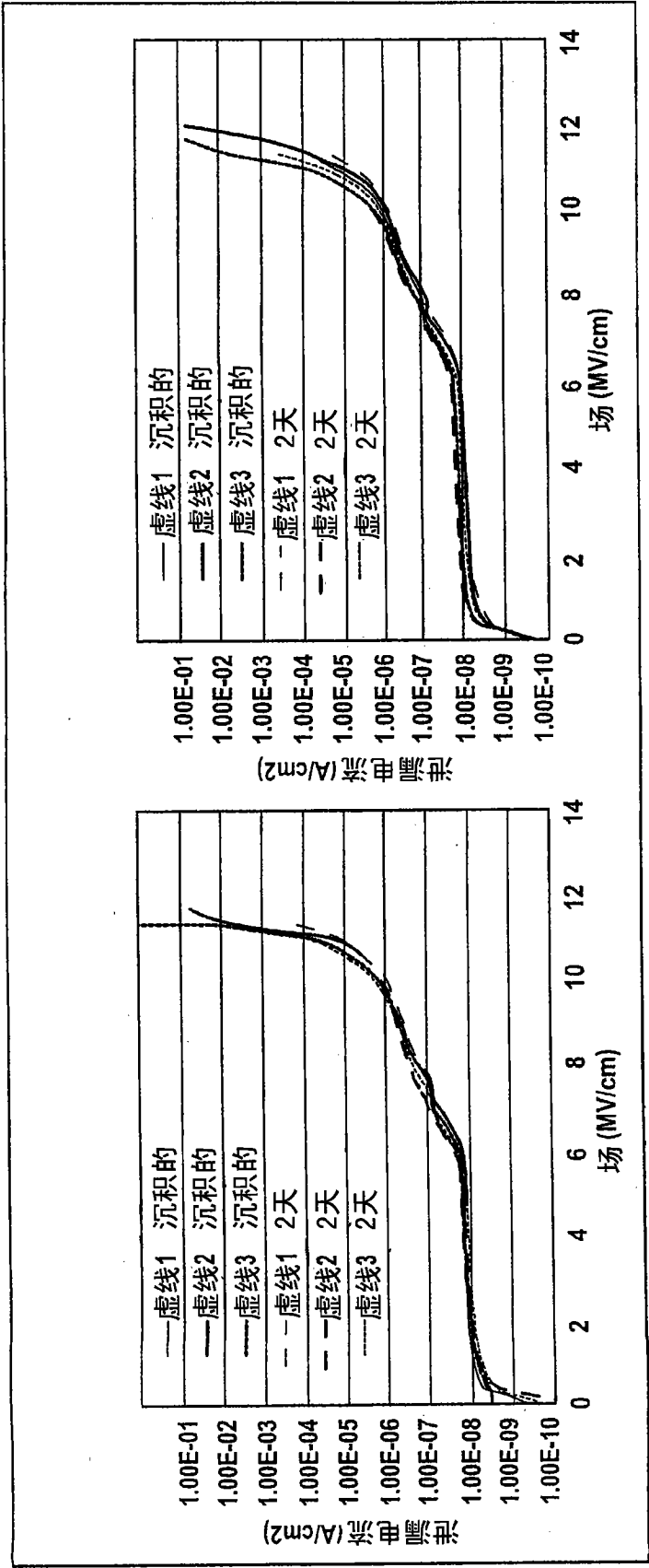
通过使用混频与高频改善泄漏

图 12



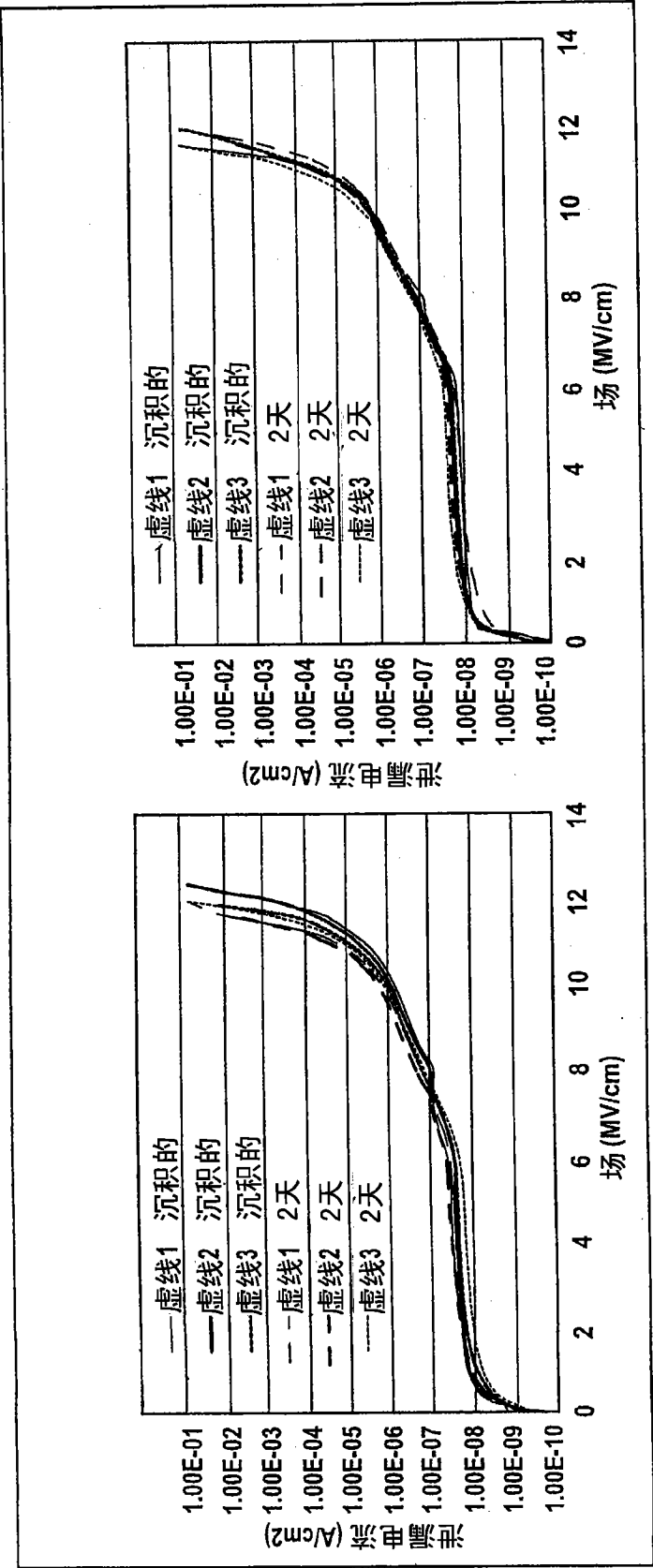
在175°C (左)和200°C的24小时再吸收后的标准(方法4)TEOS (6:1 O₂/TEOS)膜电响应

图 13



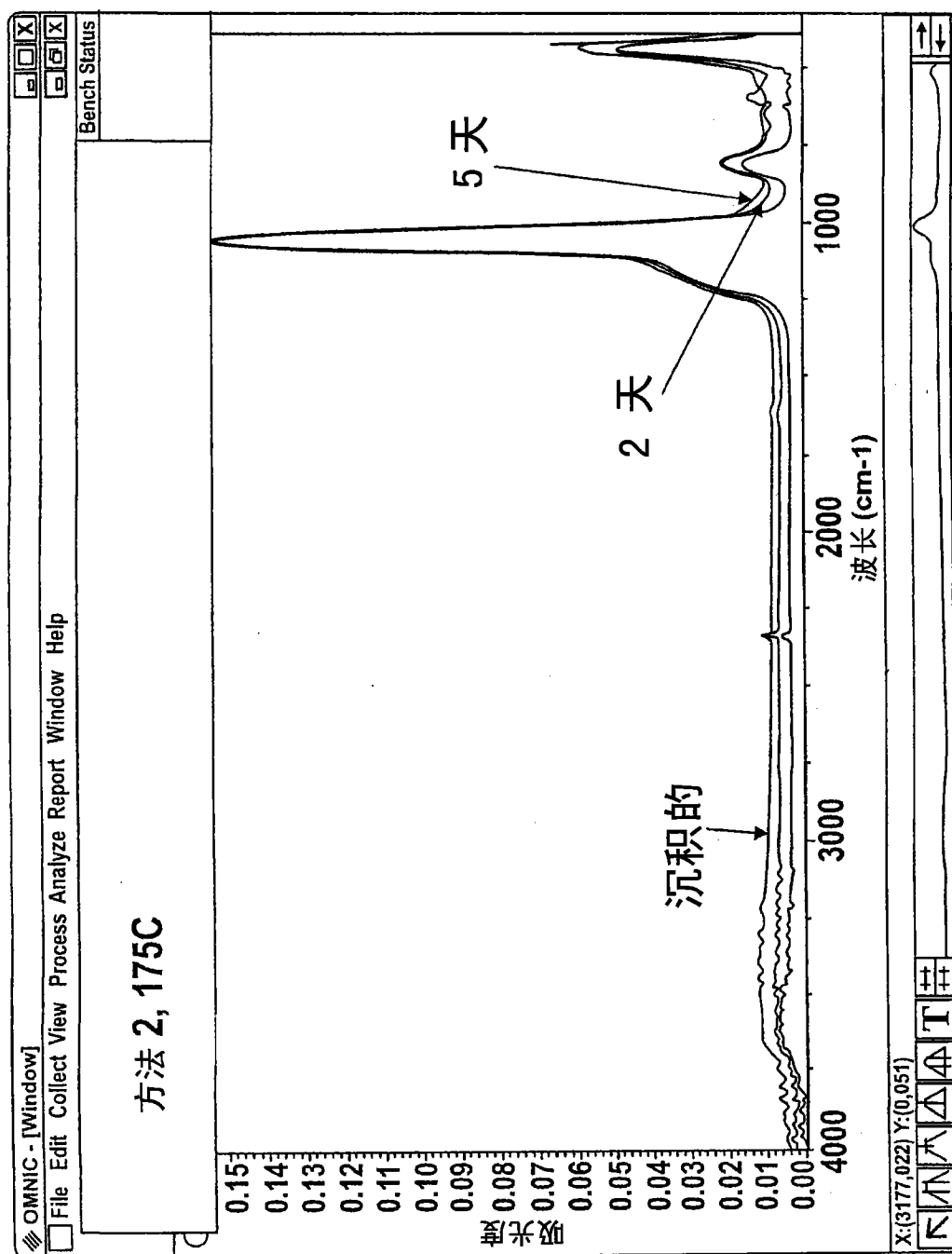
在175℃和200℃的24小时再吸收后的方法1 TEOS (15:1 O₂/TEOS) 膜电响应

图 14



在175℃ (左) 和200℃ 的24小时再吸收后的方法2 TEOS (22.7:1 O₂/TEOS) 膜电响应

图 15



方法2 TEOS (22. 7:1 O₂/TEOS, 175℃膜FTIR光谱, 在5天后980cm⁻¹ 区域没有变化。表示没有水分吸收

图 16

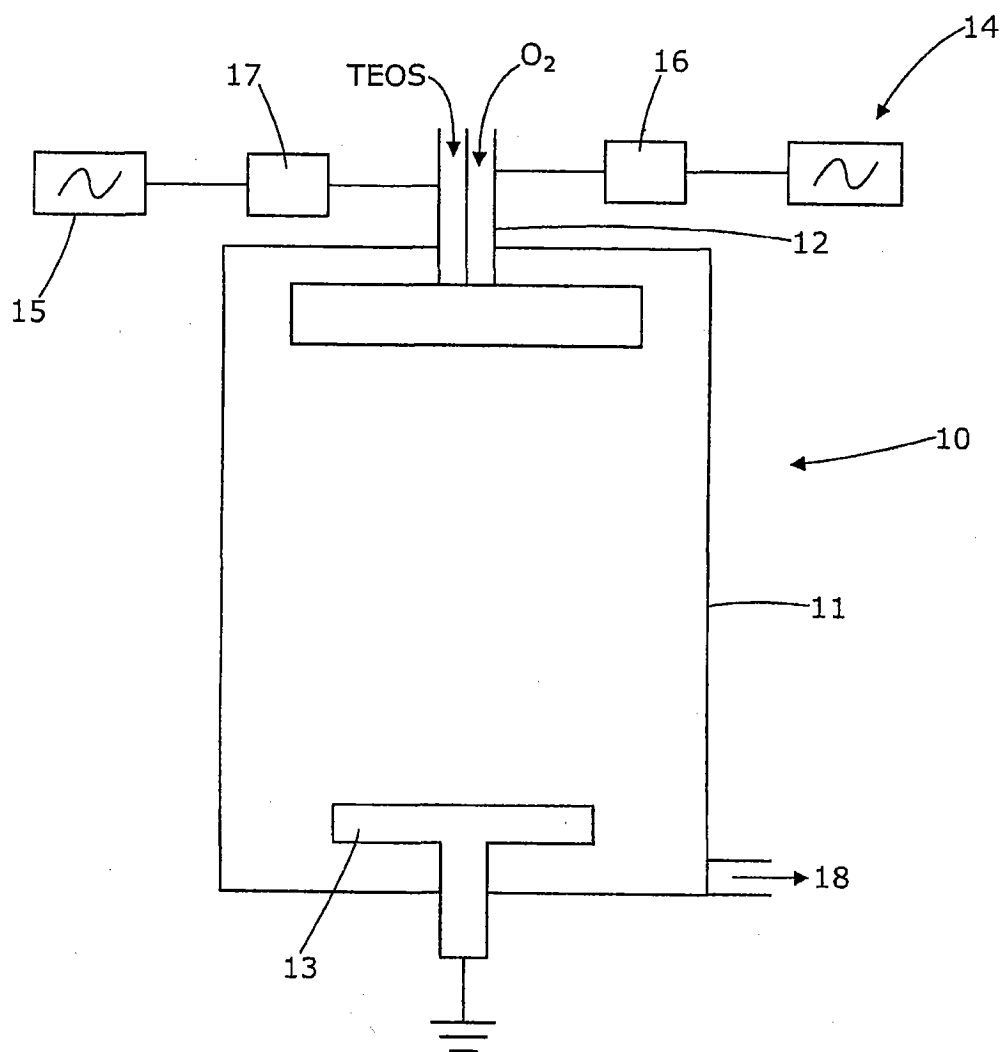


图 17