

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96145045

※申請日期：96.11.27

※IPC 分類：C23C 16/42 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

H01L 21/1029 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於修飾矽氧化物及矽氮化物膜的介電性質的有機矽烷化合物

Organosilane Compounds for Modifying Dielectrical Properties of Silicon Oxide and Silicon Nitride Films

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

氣體產品及化學品股份公司/AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.

代表人：(中文/英文) 馬克·L·羅傑斯 / RODGERS, MARK L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道 7201 號

7201 Hamilton Boulevard, Allentown, PA 18195-1501, US

國籍：(中文/英文) 美國/U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 蕭滿超 / XIAO, MANCHAO

2. 赫瑞奇·史瑞丹達姆 / THRIDANDAM, HAREESH

3. 伊真·約瑟·喀瓦奇 / KARWACKI, EUGENE JOSEPH, JR.

4. 雷新建 / LEI, XINJIAN

國籍：(中文/英文) 1.~4.美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國；2006/11/28；60/861,327

美國；2007/11/16；11/941,532

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

美國專利申請 2006/0228903A1 教導了採用兩種前驅物化學物質的組合來製造碳摻雜的矽氮化物膜。前驅物 1 被用於製造膜結構，前驅物 2 被用於添加碳到膜中。公開的內容包含了結構形成性前驅物例如 BTBAS、二氯矽烷(DCS)、HCDS、以及其他的胺基矽烷。許多烷基矽烷前驅物被確定用作碳摻雜前驅物。這些前驅物包含甲基矽烷(1MS)、二甲基矽烷(2MS)、三甲基矽烷(3MS)、和四甲基矽烷(4MS)。另外，其他確定的前驅物族系包括烷基乙矽烷(alkyldisilane)和包含鹵素的烷基矽烷。儘管該專利申請確定了各種各樣的潛在添加物，卻沒有實驗資料來驗證其方法的可行性。例如，已知一些連接於矽上的烷基的鍵裂解能是非常弱的，並且，因此，不能被結合到所沈積的膜中。

美國專利申請 2005/0236694A1 教導了採用 3MS 和 4MS 通過電漿增強的化學氣相沈積(PECVD)來沈積碳蝕刻阻擋(CES)膜。通過這個方法可沈積出在低於 500°C 的溫度下具有變化的介電常數的碳摻雜的矽氧化物和碳摻雜的矽氮化物。PECVD 是非常有效的沈積較低溫度具有變化性質的物質的方法。然而，它不是非常有利的沈積非常接近於電晶體的膜的方法。

美國專利 2005/0255714A1 教導了採用胺基乙矽烷、甲矽烷基氮化物、和甲矽烷基肼，通過低壓化學氣相沈積(LPCVD)來沈積矽氮化物和矽氧化物。儘管該申請提出了這些前驅物的可行性，卻沒有提供支援可以以一種解決製

造積體電路中所需要利用的所有權成本
(cost-of-ownership) 的方式從這些前驅物製備出膜的實驗
資料。此外，可能存在涉及到安全操作和物質使用的問題。

發明內容

本發明的一個實施方案是沈積具有提高的耐蝕刻性的
包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜的方法，該
方法包括：

提供包含矽的結構前驅物；

提供包含碳的摻雜劑前驅物；

將包含碳的摻雜劑前驅物和包含矽的結構前驅物混
合，以得到具有混合比率 R_m (摻雜劑前驅物在混合物中的
重量百分數) 在 2% 和 85% 之間和流動速率 F_m 的混合物；

提供具有流動速率 F_c 的化學改性劑；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 R_2 ，定義 R_2 為
 $R_2 = F_m / F_c$ ；和

製備具有提高的耐蝕刻性的包含碳的矽氧化物膜或者
包含碳的矽氮化物膜，其中耐蝕刻性隨著增加碳的結合而
提高。

爲了增加碳的結合，提高混合比率 R_m 。通過提高混合
比率 R_m ，提高了耐蝕刻性。通過提高流動比率 R_2 而進一
步提高耐蝕刻性。通過提高混合比率 R_m 來提高沈積速率，
並且通過提高流動比率 R_2 來進一步提高沈積速率。通過提
高混合比率 R_m 來降低膜密度，並且可通過提高流動比率

$R2 = Fm / Fc$; 和

製備具有提高的耐蝕刻性的包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜，其中耐蝕刻性隨著增加碳的結合而提高。

爲了增加碳的結合，提高混合比率 Rm 。通過提高混合比率 Rm 而提高耐蝕刻性。通過提高流動比率 $R2$ 而進一步提高耐蝕刻性。通過提高混合比率 Rm 來提高沈積速率，並且通過提高流動比率 $R2$ 來進一步提高沈積速率。通過提高混合比率 Rm 來降低膜密度，並且通過提高流動比率 $R2$ 來進一步提高膜密度。

沈積的方法在 350°C 和 700°C 之間的溫度和在 0.2 托和 10 托之間的壓力下進行。

進一步地，本發明的另一實施方案是用來沈積具有提高的耐蝕刻性的矽氧化物或者矽氮化物膜的低壓化學氣相沈積 (LPCVD) 方法，該方法包括：

提供有機矽烷前驅物，其選自四乙基矽烷、苯基矽烷、環己基矽烷和其混合物；且具有流動速率 Fs ；

提供化學改性劑，其選自氧、氮、氫和其混合物；且具有流動速率 Fc ；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 $R1$ ，定義 $R1$ 爲 $R1 = Fs / Fc$; 和

製備具有提高的耐蝕刻性的矽氧化物膜或者矽氮化物膜。

沈積的方法在 350°C 和 700°C 之間的溫度和在 0.2 托和

10 托之間的壓力下進行。耐蝕刻性隨著增加流動比率 $R1$ 而提高。

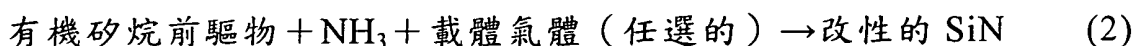
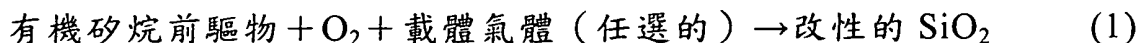
實施方式

對於矽氧化物和矽氮化物膜而言，他們在邏輯和記憶體器件的前端 (front-end-of-line) 制程中的應用層出不窮。這些應用遍及它們作為犧牲性膜、硬遮罩、側壁分隔物、和環境阻擋物的用途。這些用途需要修飾這些膜的化學和物理性質。這些修飾包括減小濕法蝕刻速率、增加濕法蝕刻速率、修飾介電常數、和修飾膜應力。已經探究了兩條方法來解決這些多個膜需要：利用能夠沈積改性矽氧化物或矽氮化物的新型結構形成性前驅物化學物質，和將已經用於沈積這些膜的結構形成性前驅物和可以促進所述結構形成性前驅物的基礎膜性質改變的添加劑化學物質組合在一起。第二種途徑的優點在於可以有更多的調節靈活性，因為化學物質和製程條件均可用來修飾介電膜的性質。

本發明中的化學物質使具有與那些通過前述化學物質所製備的膜不同的性質的矽氧化物和矽氮化物膜能夠沈積。此外，通過結合這些化學物質和前述的化學前驅物，修飾由這些結構形成性前驅物製備出的電介質膜的物理和化學性質是有可能的。已經確定有一類有機矽烷前驅物能使這兩種方法均可行。

本發明利用兩種方法來製備矽氧化物、矽氮化物、和碳化矽的電介質膜。

第一種方法使用有機矽烷基前驅物，結合化學改性劑，例如，製備 SiO_2 的氧源、製備 Si_3N_4 的氮源、和製備 SiC 的惰性氣體例如氬。該方法示於等式(1)、(2)和(3)中。



儘管本申請中所述及的實施例採用了低壓化學氣相沈積(LPCVD)，但是也可以採用電漿增強的化學氣相沈積(PECVD)、原子層沈積(ALD)、和遠端下游製程來使用這些有機矽烷基前驅物沈積這些電介質膜。

改性的 SiO_2 、 SiN 和 SiC 膜被定義為具有相似於每種物質的純膜的形態學結構的膜，但是它整體化學組成已經由於存在於最終膜中的額外的碳和／或氮改變了。這些物種的存在修飾了所得膜的折射率和密度。這些變化導致膜具有或高於或低於未改性的 SiO_2 和 Si_3N_4 的介電常數。這些變化也能導致性質的變化，例如在包含 HF (氫氟酸)或 H_3PO_4 的酸溶液中的濕法蝕刻速率。

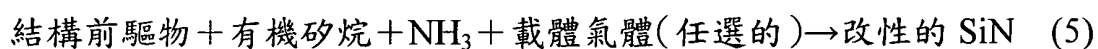
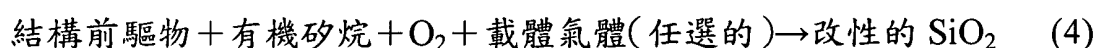
沒有被理論所束縛，在這些應用中效果最好的那些有機矽烷基前驅物是或者存在有非常強的 Si-C 鍵，例如在苯基矽烷中(計算出的鍵裂解能[BDE]=89 千卡/摩爾)，或者存在有多個 Si-C 鍵，例如四乙烯基矽烷，來保證 Si-C 鍵被接合到膜結構中的有機矽烷基前驅物。

另一種製備改性的 SiO_2 和 SiN 膜的方法是利用包含矽的結構形成性前驅物來製造所需的基礎膜，同時摻雜有能

使膜性質發生所希望的變化的第二摻雜劑前驅物，和化學改性劑。

例如，BTBAS、HCDS、和 DCS 都是非常熟知的用來製備矽氧化物和矽氮化物膜的包含矽的結構前驅物。因為這些前驅物的化學結構，所採用的製程視窗（process window）使得所得的膜有處於窄範圍數值內的折射率、介電常數、和濕法蝕刻速率。改變製程條件，例如溫度、壓力、前驅物的流動速率和添加劑（即， O_2 、 N_2 、和惰性氣體），典型地不會製造出與在最適宜的製程條件下沉積出的膜的性質遠遠不同的膜。

為了修飾從這些前驅物之一製備出的膜的性質，我們的方法是在製程中“摻雜”或者添加第二摻雜劑前驅物（包含碳）。例如，第二有機矽烷前驅物，例如苯基矽烷，可以被用作從 BTBAS 製備 SiO_2 的標準製程的摻雜劑。等式(4)和(5)闡明了該製程方法。



採用第二摻雜劑前驅物來結合碳到最終膜的優勢是當膜在基體表面形成時，碳是通過化學鍵以網狀結構進入膜中。通常，很難通過加入小烴分子，例如乙炔、乙烯、乙烷、丙烯等，來摻雜少量的碳到薄膜中，因為熱的表面（典型地高於 $400^\circ C$ ）不利於小碳分子凝聚到表面上。此外，如果當膜形成時碳在膜中是“自由”的，就仍然有機會發生碳或向膜的表面、或向下面的基體介面的遷移。

如果在使其連接於諸如矽或氮原子的另一個官能團的碳之間的鍵很弱，也會發生這樣的結果。在膜的形成中，當分子凝聚到表面上時，所述碳官能團（carbon functionality）將斷裂成游離的並能夠遷移。例如在 BTBAS 中連接於氮上的第三丁基基團是非常容易熱不穩定的。鍵裂解能(BDE)計算估計在氮和第三丁基基團之間的鍵強度為 75.1Kcal/mol。這是 BTBAS 中存在的最弱的鍵之一。因而，預期它是在熱 CVD 方法中最早斷裂的一個。然而，對於這種鍵斷裂而言有選擇性的好處，即自由的碳隨後能遷移到基體介面上並充當注入摻雜劑擴散的阻擋。

通過碳以網路狀進入膜結構中，碳更加均勻地被分散貫穿於電介質薄膜中。這種分散會幫助膜能夠具有更均勻的濕法蝕刻速率，和降低膜整體密度。

工作實施例

提供下列實施例是爲了進一步闡明本發明的目的，但是決不意味限定爲這些實施例。

實施例 1 是採用 LPCVD 方法從 BTBAS 製備 SiO_2 的標準方法。這個實施例作爲其他資料的基線。

實施例 2-5 是本發明中第一方法的支援資料，該方法爲通過結合使用包含有機矽烷的前驅物和氧源來製造改性的矽氧化物。

實施例 6-9 是本發明中第二方法的支援資料，該方法爲通過碳摻雜來改性矽氧化物或矽氮化物。更具體地，採用摻雜有機矽烷（包含碳），例如苯基矽烷，的現有前驅物

化學物質，例如 BTBAS，來沈積改性矽氧化物或矽氮化物的方法。該方法的優勢是膜衍生自己已經使用的化學物質。因而，較之如果使用全新的化學物質，需要處理的裝置和方法問題較少。此外，通過改變存於配方中的兩種化學物質的比率，可以進一步調整最終膜性質以適宜於方法的需要。

實施例 1：基線方法—從 BTBAS 沈積矽氧化物

這是採用 LPCVD 方法從 BTBAS 來製備 SiO_2 的標準方法。這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度為 550°C ，壓力為 250mtorr， O_2 ：前驅物(BTBAS)的流動比率為 2:1。表 1 顯示了結果。

表 1

折射率	介電常數	1% HF 濕法蝕刻速率($\text{\AA}/\text{sec}$)
1.499	6.1	3.0

實施例 2：從苯基矽烷來沈積矽氧化物

這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度範圍為從 400°C 到 500°C ，壓力為 600 mtorr，前驅物(苯基矽烷)： O_2 的流動比率為從 2:1 到 4:1。表 2 顯示了結果。

表 2

沈積溫度(°C)	前驅物：O ₂	折射率	介電常數	1%濕法蝕刻速率
400	3:1	1.5311	未測量	0.10
450	4:1	1.5163	3.81	0.16
500	2:1	1.5117	4.12	0.56

實施例 3：從四乙烯基矽烷來沈積矽氧化物

這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度範圍為從 500°C 到 600°C，壓力範圍為從 600 mtorr 到 1 torr 壓力，前驅物(四乙烯基矽烷)：O₂ 的流動比率為從 1:1 到 1:2。表 3 顯示了結果。

表 3

沈積溫度 (°C)	前驅物：O ₂	壓力 (Torr)	折射率	介電常數	1%濕法蝕 刻速率
500	1:1	0.6	1.2634	5.26	0(ND)
500	1:2	0.6	1.3370	4.33	0.05
500	2:1	1	1.4281	4.2	0.07
600	2:1	1	1.5133	4.63	0.07

ND：未檢測到蝕刻速率，假定為 0 Å/sec

實施例 4：從環己基矽烷來沈積矽氧化物

這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度範圍為從 500°C 到 600°C，壓力為

600 mtorr，前驅物(環己基矽烷)：O₂ 的流動比率為從 1.3:1 到 2.5:1。表 4 顯示了結果。

表 4

沈積溫度 (°C)	前驅物：O ₂	折射率	介電常數	1%濕法蝕刻 速率
500	1.3:1	1.3694	5.65	未測量
500	1.3:1	1.4418	5.25	1.06
500	2.5:1	1.4546	4.98	0.81
600	2.5:1	1.5559	4.45	0.3

實施例 5：從第三丁基矽烷來沈積矽氧化物

這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度範圍為從 450°C 到 500°C，壓力為 600 mtorr，前驅物(第三丁基矽烷)：O₂ 的流動比率為 1.7:1。

表 5

沈積溫度 (°C)	前驅物：O ₂	折射率	介電常數	1%濕法蝕刻 速率
450	1.7:1	1.4158	5.56	1.55
500	1.7:1	1.4158	5.56	1.46

實施例 2 到 5 已經顯示了，已經沈積出了較之 BTBAS 衍生而成的膜而言蝕刻較慢（通過較低的濕法蝕刻速率顯

示出)的矽氧化物膜。這是通過增加流動比率(前驅物的流動速率相對於 O_2 的流動速率)和增加方法中的製程溫度而實現的。更加具體地,保持其他的條件不變,當流動比率增加時,和/或當製程溫度增加時,濕法蝕刻速率降低,從而提高該製程中的耐蝕刻性。

實施例 6: 從 BTBAS 和 苯基矽烷 沈積 包含 碳 的 矽 氧化物

這個實施例使用 BTBAS 作為主要的結構形成性前驅物, 苯基矽烷作為修飾物質性質的摻雜劑前驅物。這兩種化學物質通過按重量將苯基矽烷添加到 BTBAS 中來預先混合。混合比率在 0% 和 75% 之間。

這個實施例的製程條件為:

LPCVD 沈積, 溫度為 550°C , 壓力為 250mTorr, BTBAS 和 苯基矽烷 的前驅物混合物的流動為 14 sccm, O_2 的流動為 5 sccm, 氮吹掃為 10 sccm。表 6 總結了膜組成和濕法蝕刻性質速率資料。

表 6

添加的苯基 矽烷 Wt. %	平均折射率	密度(XRR) (克/cm ³)	1%HF 濕 法蝕刻速 率(Å/sec)	組成〔俄歇分析〕 (%原子)
0	1.499	2.28	2.99	Si=40.5 O=57 N=2.5 C=0
25	1.5690	2.06	0.27	Si=36 O=45.5 N=4.0 C=14.5
50	1.554	1.92	0.15	Si=34 O=42 N=3 C=21
75	1.5820	1.81	0	Si=29 O=33 N=2.5 C=35.5

結果顯示了 BTBAS 中的苯基矽烷添加量越高(較高的混合比率)會使氧化物膜的最終密度越低,同時使膜的 HF 濕法蝕刻速率降低從而耐蝕刻性增加。最重要地,這個研究闡明了苯基矽烷作為促進碳結合入氧化物膜的手段的潛力。配方中的苯基矽烷的量越高會導致越大量的碳被結合入膜結構中。因此,通過操控在具有 BTBAS 的配方中苯基矽烷的濃度,應該可以獲得對由該配方沈積出的氧化物膜中存在的碳的最終濃度的額外的製程控制。

為了證實這個,進行了後續(flow-up)研究,其中較小濃度的苯基矽烷被添加到 BTBAS 中,然後由所得摻混物沈積矽氧化物膜。

再次採用與上述相同的的製程溫度和壓力條件來作這個研究。BTBAS 和 苯基矽烷 的前驅物混合物流動為 14 sccm， O_2 流動為 20 sccm，氮流動保持在 10 sccm。

表 7 總結了製程資料，表 8 總結了組成和膜性質資料。

表 7

添加的苯基 矽烷 Wt%	沈積速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	膜厚度 ($\text{\AA}$)	晶片 (wafer-in-wafer) 均勻性 (%)	晶片之間 (wafer-to-wafer) 的均勻性 (%)
0	20.6	826	2.2	0.8
2	21.4	857	1.4	0.8
5	23.0	920	2.7	0.6
10	25.1	1004	1.9	0.9
25	32.6	1305	3.0	2.6

表 8

添加的 苯基矽 烷 Wt%	平均 折射 率	密度 (XRR) (克/cm ³)	1%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	10%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	組成[RBS/HFS] (%原子)
0	1.5089	2.18	2.68	> 60	Si=26 O=52 N=6 C=3 H=13
2	1.5104	2.17	2.27	60	Si=29 O=57 N=7 C=3 H=4
5	1.5065	2.15	1.67	33	Si=24 O=49 N=5 C=7 H=15
10	1.5197	2.11	1.28	23	Si=22 O=45 N=4 C=7 H=22
25	1.5253	2.01	0.73	13	Si=23 O=46 N=3 C=10 H=18

圖 1 顯示了 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為前驅物混合比率的函數。當混合比率增加時，就是說，當混合物含有相對較多的苯基矽烷時，1% HF 濕法蝕刻速率和密度減小。

圖 2 顯示了 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為膜中檢測到的碳原子分數的函數。當更多的碳原子分數被結合入矽氧化物膜結構中時，1% HF 濕法蝕刻速率和密度減小。因

此，通過在膜結構中結合碳，提高耐蝕刻性。

結果顯示了通過在前驅物配方中添加高達 25% 的苯基矽烷，沈積的膜的濕法蝕刻速率明顯降低。從這個研究中得出的令人驚訝的發現是這個變化與膜整體密度降低大約 10% 同時發生。典型地，較低的 HF 濕法蝕刻速率預示著膜較緻密。現在的組份分析顯示了從 100% BTBAS 到包含 75% BTBAS 和 25% 苯基矽烷的配方中，碳的原子重量濃度從 3% 增加到 10%。並非被理論所束縛，據信膜中存在的添加的碳是幫助降低膜的濕法蝕刻速率的物質。

圖 3 顯示了從 75% BTBAS 和 25% 苯基矽烷的摻混物沈積的 SiO_2 所得到的 FT-IR 光譜。光譜顯示了在 1080 cm^{-1} 處有強的 Si-O 伸縮吸收峰(stretch absorbance)，並在 1100 cm^{-1} 處有 Si-C 帶的肩峰，這確認了膜是帶有一些結合的碳的 SiO_2 。非常有趣的是注意到光譜中 Si-H 似乎非常少，即使通過 Forward 散射測量到膜中有 18% 氫。我們相信氫主要是鍵合在苯基基團上而不是在 SiO_2 網路中。

圖 4 中顯示的從採用 50% BTBAS 和 50% 苯基矽烷沈積的膜所得到的碳 1s XPS 光譜確認了在膜中完整的苯基基團的存在。這裏，位於 288.5eV 附近從 Π 到 Π^* 的震動特徵是非常好的芳烴結構存在的指示。

實施例 7：由 BTBAS 和苯基矽烷沈積包含碳的矽氮化物

採用有機矽烷前驅物的碳摻雜的相同方法可以被用於沈積摻雜碳的矽氮化物膜。

這個實施例的製程條件為：

LPCVD 沈積，溫度為 570°C ，壓力為 250 mTorr，BTBAS 和 苯基矽烷 的前驅物混合物的流動為 9sccm， NH_3 的流動為 40 sccm， NH_3 :前驅物混合物的流動比率為 0.225，氮吹掃為 10 sccm。

表 9 總結了製程資料，表 10 總結了組成和膜性質資料。

表 9

添加的 Wt. % 苯基矽烷	沈積速率 ($\text{\AA}/\text{min}$)	膜厚度 ($\text{\AA}$)	晶片 (wafer-in-wafer) 均勻性 (%)	晶片之間的 (wafer-to-wafer) 均勻性 (%)
0	5.7	345	4.4	3.0
2	6.2	370	5.3	2.0
5	6.1	369	4.7	1.7
10	6.8	406	5.0	1.9
25	8.9	535	5.7	1.4

表 10

添加的 苯基矽 烷 Wt%	平均折 射率	密度 (XRR) (克/cm ³)	1%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	10%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	組成 [RBS/HFS] (%原子)
0	1.8788	2.40	0.07	1.05	Si=42 O=5 N=42 C=7 H=4
2	1.8546	2.37	0.07	0.80	Si=35 O=4 N=35 C=8 H=18
5	1.8539	2.26	0.05	0.5	Si=30 O=2 N=30 C=15 H=23
10	1.8379	2.17	0.03	0.25	Si=28 O=3 N=28 C=17 H=24
25	1.8277	2.05	0.02	0.10	Si=21 O=7 N=17 C=23 H=32

至於碳摻雜的矽氧化物，我們觀察到通過這個方法引入碳能在寬範圍的條件下控制。隨著苯基矽烷量從 0% 到 25% 的增加，我們觀察到矽氮化物膜密度減小了 15%。同

時，膜的 HF 濕法蝕刻速率有顯著的減小。典型地，更低的濕法蝕刻速率被歸因於更緻密的矽氮化物膜。

圖 5 顯示了採用 75% BTBAS 和 25% 苯基矽烷的摻混合物沈積的矽氮化物膜的 FT-IR 光譜。該圖顯示了在 870cm^{-1} 處有強 Si-O 伸縮吸收峰 (stretch absorbance)，並在 1100cm^{-1} 處帶有 Si-C 帶的肩峰，這確認了膜是帶有一些結合的碳的矽氮化物膜。

實施例 9：從 BTBAS 和苯基矽烷沈積矽氮化物：較高的前驅物混合物與氨 (NH_3) 流量之比

由 BTBAS 和苯基矽烷的摻混合物沈積出矽氮化物膜。BTBAS 和苯基矽烷的前驅物混合物流動為 $14\text{cm}^3/\text{min}$ ， NH_3 流動為 20sccm 。前驅物混合物和氨的流動比率從實施例 8 中的 0.225 增加到本實施例中的 0.7。本實施例的其他製程條件與實施例 8 中相同。另外，與前一個實施例中顯示的數值相比，增加了 10% 到 25% 之間的兩個另外的苯基矽烷摻雜濃度。

表 11 總結了製程資料，表 12 總結了組成和膜性質資料。

表 11

添加的苯基 矽烷 Wt%	沈積速率 (Å/min)	膜厚度 (Å)	晶片 (wafer-in-wafer) 均勻性 (%)	晶片之間的 (wafer-to-wafer) 均勻性 (%)
0	10.1	932	7.6	1.8
2	11.9	1034	16.6	1.7
5	11.8	959	6.6	3.2
10	13.5	1203	11.1	3.3
15	14.4	1067	7.2	2.1
20	16.5	1185	13.0	1.6
25	17.3	1043	9.34	0.5

表 12

添加的苯 基矽烷 Wt%	平均折 射率	密度 (XRR) (克/cm ³)	1%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	10%HF 濕 法蝕刻速 率 (Å/sec)	組成[RBS/HFS] (%原子)
0	1.8496	2.19	0.4	1.08	Si=37 O=1 N=37 C=8 H=17
2	1.8485	2.18	0.095	0.97	Si=34 O=1 N=33 C=9 H=23
5	1.8321	2.17	0.08	0.93	Si=29 O=5 N=29 C=12 H=25
10	1.8264	2.17	0.06	0.88	Si=25 O=8 N=25 C=14 H=28
15	1.8214	2.06	0.03	0.51	Si=20 O=8 N=20 C=18 H=33
20	1.8239	2.01	0.02	0.32	Si=22 O=8 N=21 C=24 H=25
25	1.8100	1.94	0.03	0.24	Si=19 O=6 N=21 C=21 H=33

較高的前驅物混合物與氮的流量比率幾乎導致膜沈積速率加倍。所述較高前驅物流動條件的折射率低於那些較

低前驅物流動條件下觀察到的折射率。這會預示著結合採用化學和製程控制變數來降低碳摻雜的矽氮化物膜的介電常數是可能的。

圖 6 顯示了 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為前驅物混合比率的函數。表 9-12 中的資料都描繪在了圖裏。當混合比率增加時，也就是說，混合物中含有相對較多的苯基矽烷時，1% HF 濕法蝕刻速率和密度減小。

圖 7 顯示了 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為膜中檢測到的碳原子分數的函數。資料來自表 9-12。當更多的碳原子分數被結合入矽氮化物膜結構中時，1% HF 濕法蝕刻速率和密度減小。

實施例 6-9 顯示了通過添加 2%-75% 之間的苯基矽烷到基礎 BTBAS 沈積製程中，我們能增加沈積速率，減小膜密度，並減小膜的濕法蝕刻速率。據信，較低密度和較低濕法蝕刻速率的令人驚訝的發現，應歸於沈積的膜中存在的原子重量為 1%—35% 之間的碳。因此，那些摻雜碳的矽氧化物和摻雜碳的矽氮化物膜能被用作濕法蝕刻製程的蝕刻阻隔層 (etch stop barrier)。

前述的實施例和實施方案的描述應該僅被作為舉例說明，而不是限制如申請專利範圍所限定的本發明。正如人們能容易瞭解的，在沒有偏離如申請專利範圍中所闡述的本發明的情況下，可採用對前面闡述的特徵的眾多變化和結合。這些變化並不被認作偏離了本發明的精神和範圍，並且所有這些變化都將包括在下列申請專利範圍內。

圖式簡單說明

圖 1 顯示了含碳的矽氧化物膜的 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為前驅物混合比率的函數。

圖 2 顯示了含碳的矽氧化物膜的 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為膜中檢測到的碳原子分數的函數。

圖 3 顯示了由 75% BTBAS 和 25% 苯基矽烷的摻混物沈積的 SiO_2 獲得的 FT-IR 光譜。

圖 4 顯示了由採用 50% BTBAS 和 50% 苯基矽烷沈積的膜獲得的碳 1s XPS 光譜。

圖 5 顯示了採用 75% BTBAS 和 25% 苯基矽烷的摻混物沈積的矽氮化物膜的 FT-IR 光譜。

圖 6 顯示了含碳的矽氮化物膜的 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為前驅物混合比率的函數。

圖 7 顯示了含碳的矽氮化物膜的 1% HF 濕法蝕刻速率和密度作為膜中檢測到的碳原子分數的函數。

五、中文發明摘要：

本發明公開了沈積具有提高的耐蝕刻性的、包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜的方法。該方法包括採用包含矽的前驅物、包含碳的前驅物和化學改性劑。本發明也公開了沈積具有提高的耐蝕刻性的矽氧化物膜或者矽氮化物膜的方法，包括採用有機矽烷前驅物和化學改性劑。

六、英文發明摘要：

The present invention discloses a process for depositing a carbon containing silicon oxide film, or a carbon containing silicon nitride film having enhanced etch resistance. The process comprises using a silicon containing precursor, a carbon containing precursor and a chemical modifier. The present invention also discloses a process for depositing a silicon oxide film, or silicon nitride film having enhanced etch resistance comprising using an organosilane precursor and a chemical modifier.

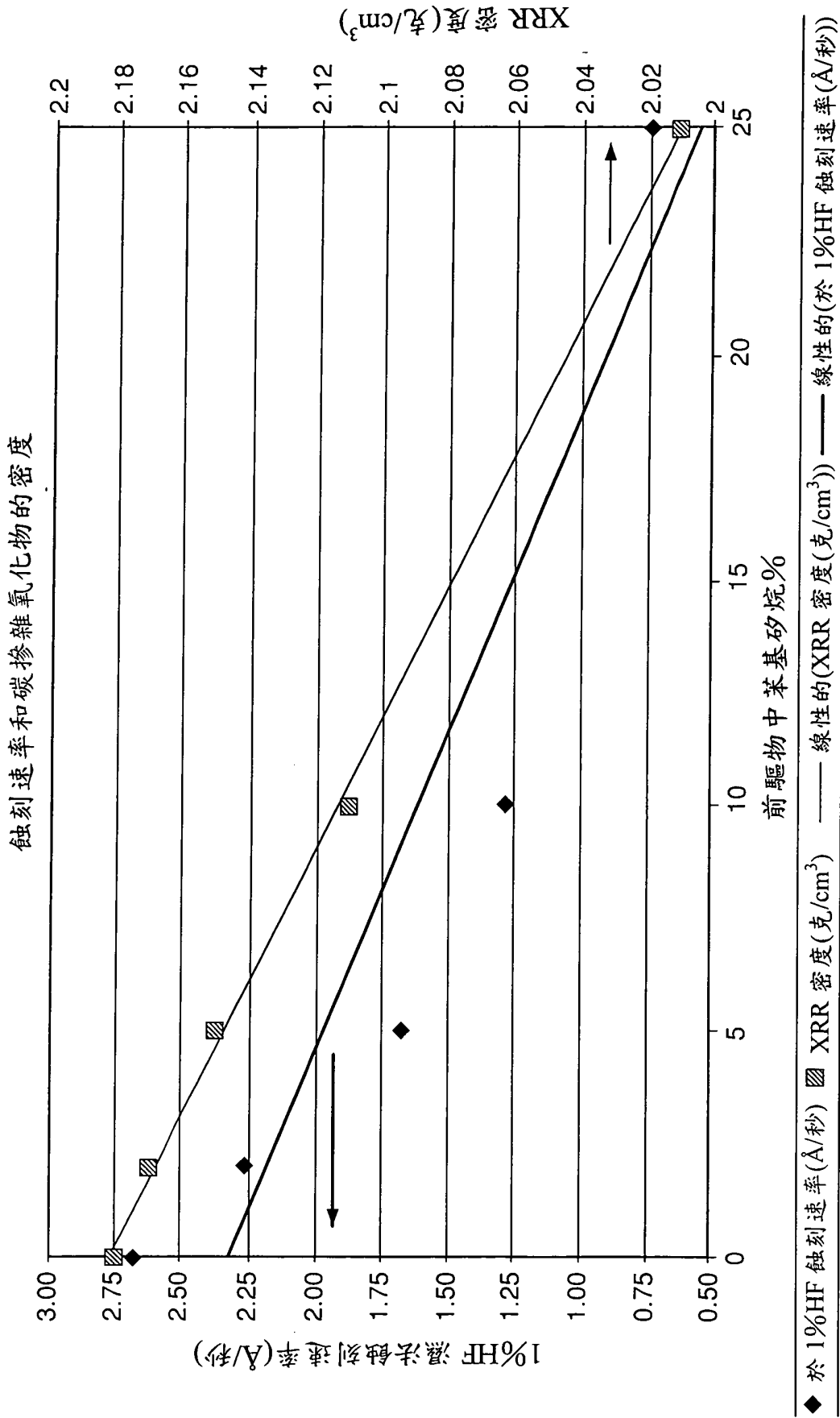


圖 1

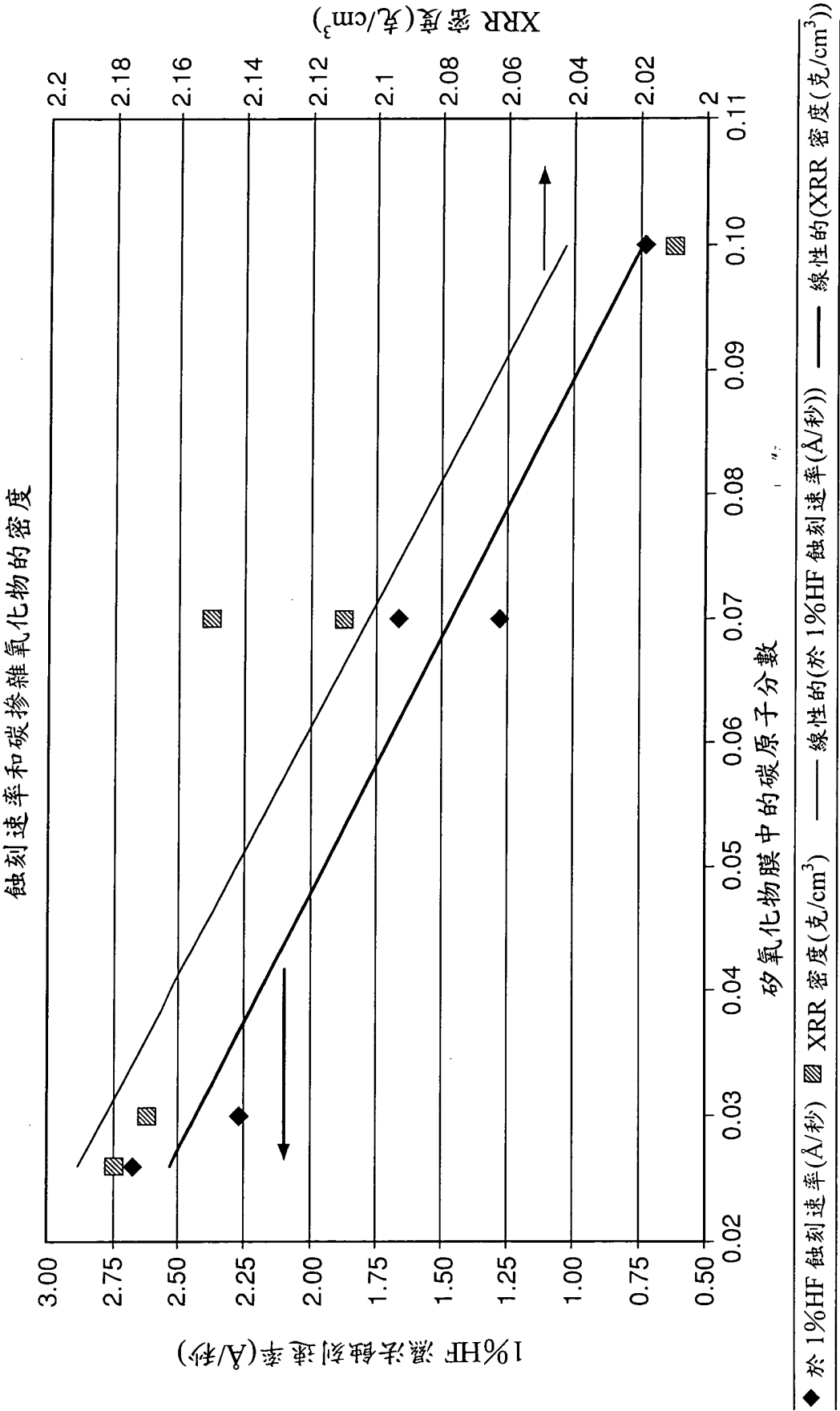


圖 2

從 75%BTBAS 和 25%苯基矽烷的摻混物沈積的 SiO₂ 所得到的 FT-IR 光譜

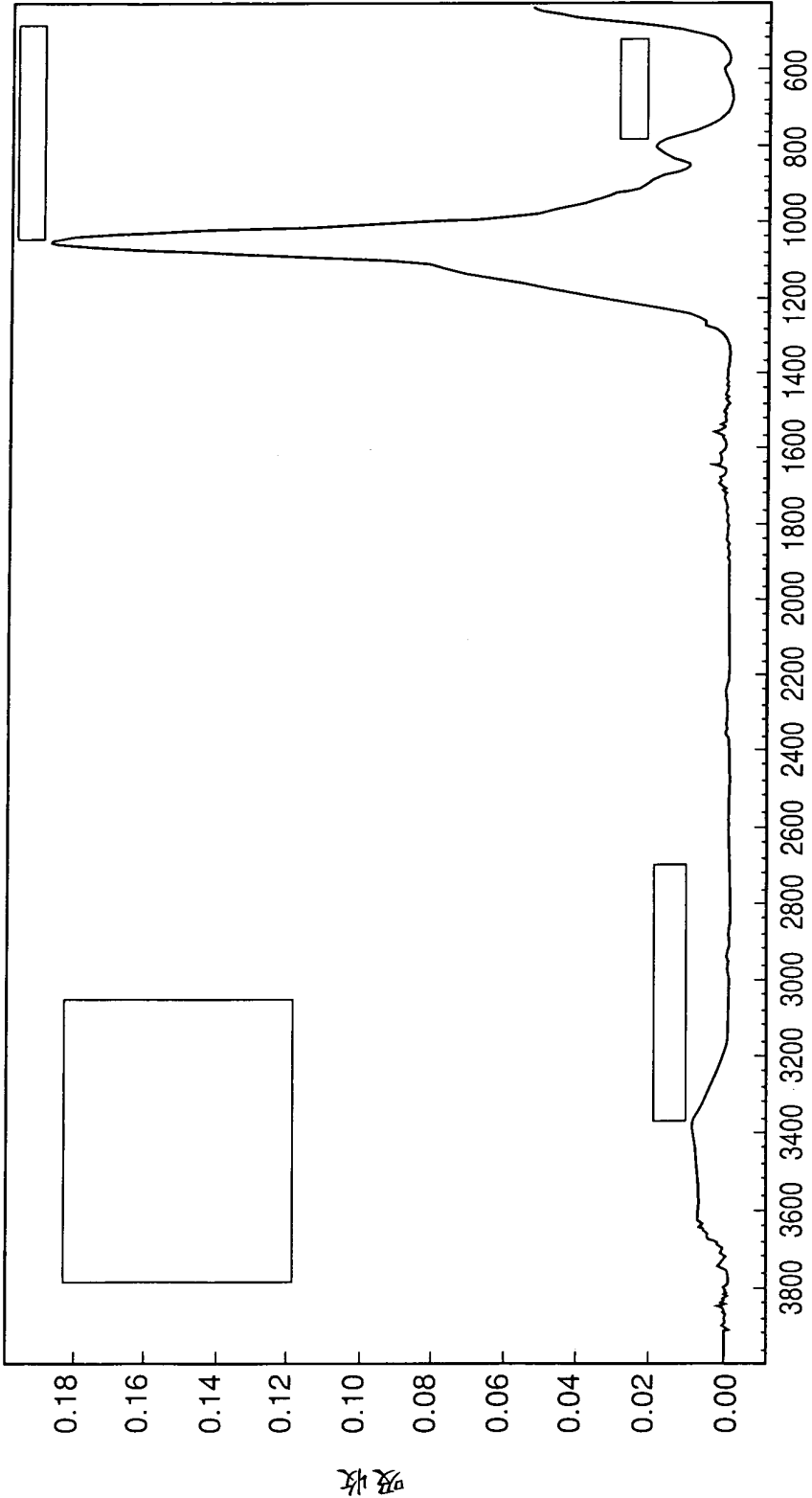


圖 3

從採用 50%BTBAS 和 50%苯基矽烷
沈積的膜所得到的 XPS 光譜的碳 1s 區

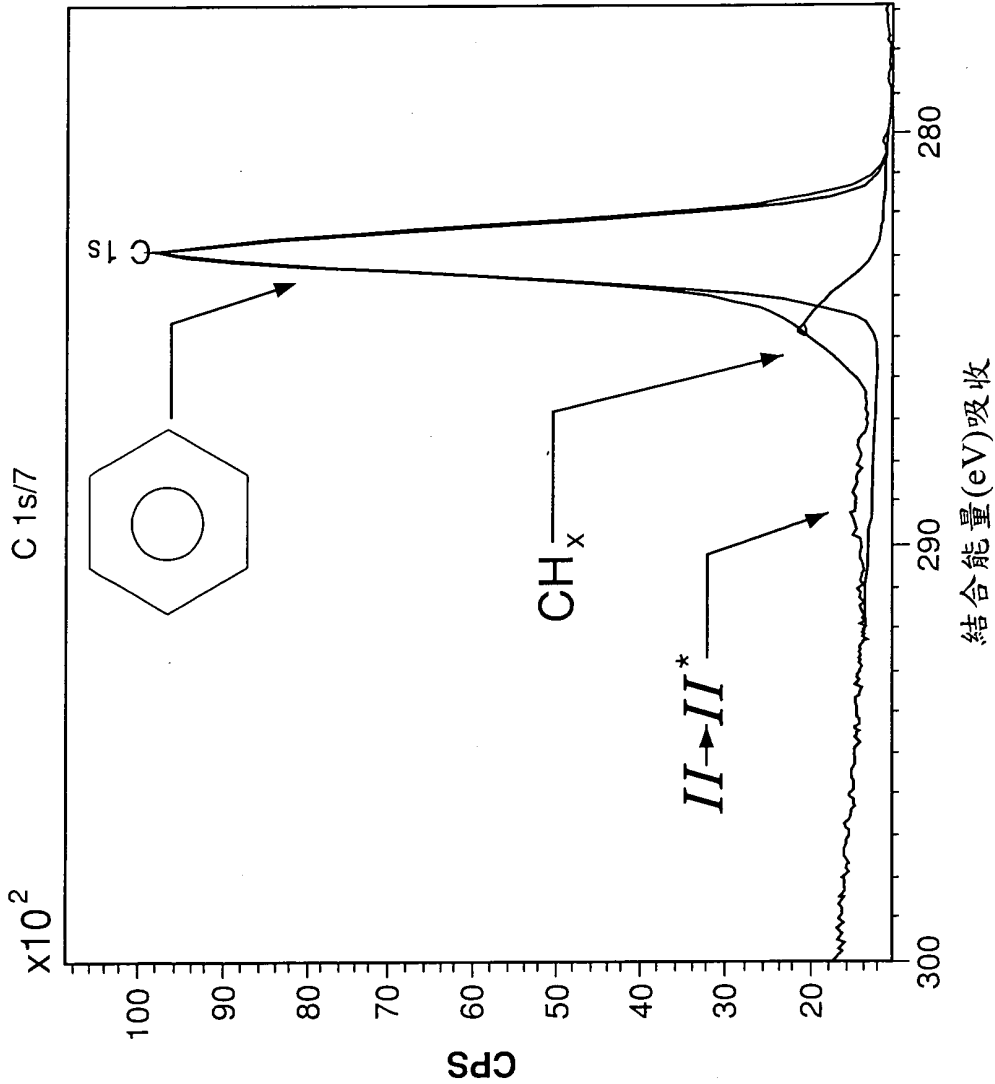
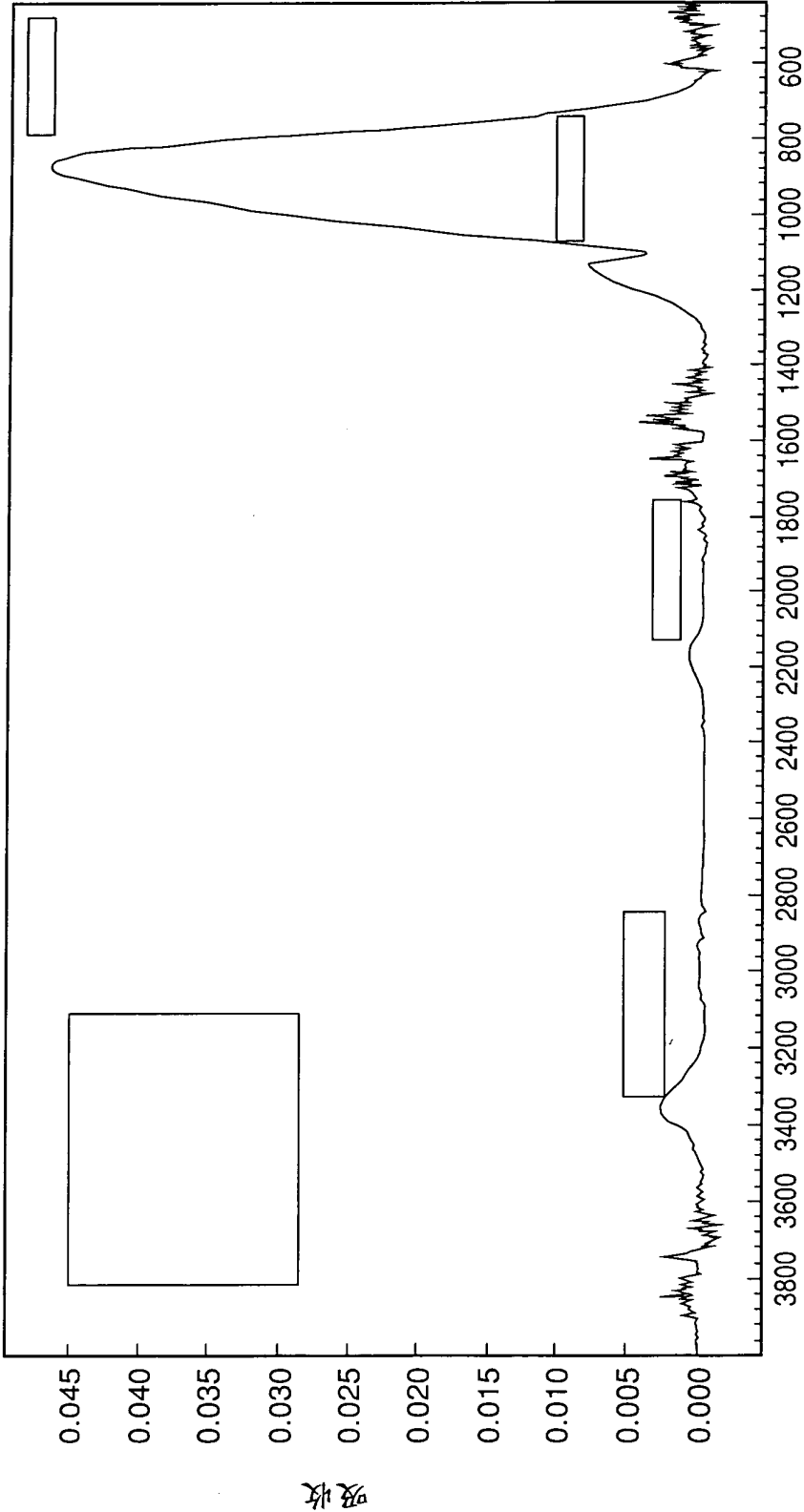


圖 4

從 75%BTBAS 和 25% 苯基矽烷的摻混物沈積的 Si_2N_4 所得到的 FT-IR 光譜



波數

圖 5

蚀刻速率和碳掺杂氮化物的密度

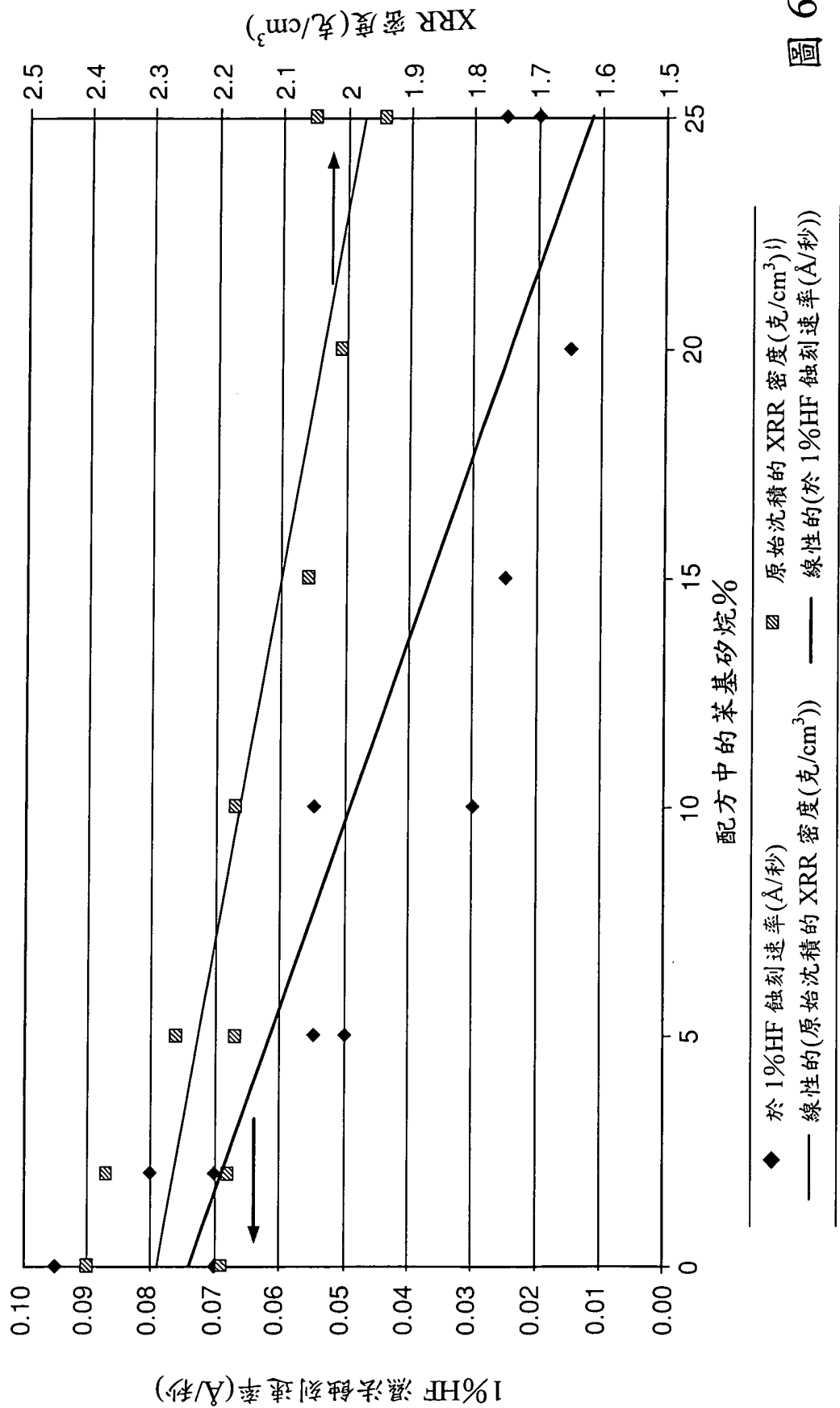
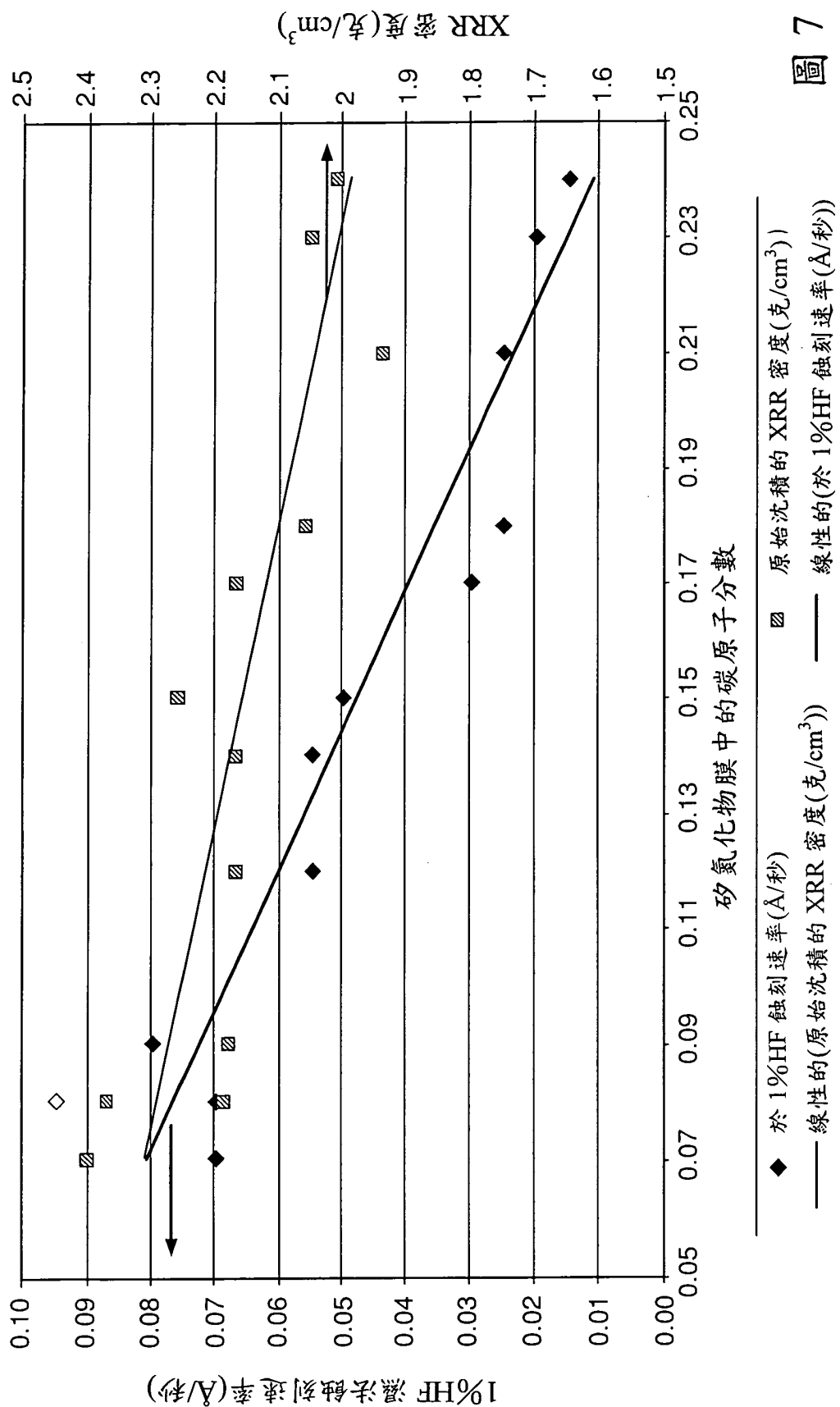


圖 6

蚀刻速率和碳掺杂氮化物的密度



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

相關申請的對照參考

本申請要求申請號為 No. 60/861,327、申請日為 2006 年 11 月 28 日的美國臨時申請案的權益。該臨時申請案的公開內容以參考方式併入本文。

發明所屬之技術領域

本發明係關於一種沈積具有提高的耐蝕刻性的、包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜的方法。

先前技術

在用於積體電路的電晶體結構的製造過程中，矽氧化物膜被用於各種各樣的應用。這些應用包括用作用於離子注入的硬遮罩，控制接觸孔洞蝕刻的蝕刻阻擋物、沿著柵設置的側壁分割膜、用來遮罩相鄰物質以免受蝕刻或清潔過程破壞的保護膜、環境阻擋層、和減少外部邊緣電容的介電物質。為了解決這些許多的需求，定制這些膜的化學和物理性質是必需的。

用於製備矽氧化物和矽氮化物的較低溫度的方法已通過採用化學前驅物而被發展起來，所述前驅物例如是六氯乙矽烷(HCDS)、二第三丁基胺基矽烷(BTBAS)和二乙基矽烷(LTO-410)。然而，可用來修飾由這些化學物質製備出的膜的性質的方法靈活性卻非常小，所述性質例如介電常數、密度、濕法蝕刻速率。

R2 來進一步提高膜密度。

沈積的方法在 350°C 和 700°C 之間的溫度和在 0.2 托和 10 托之間的壓力下進行。

沈積方法選自原子層沈積(ALD)、化學氣相沈積(CVD)、低壓化學氣相沈積(LPCVD)、電漿增強的化學氣相沈積(PECVD)和遠端下游方法(Remote Downstream Processes)。

化學改性劑選自氧、氮、氫、氫、氫、氫、氫和其混合物。包含矽的結構前驅物選自雙(第三丁基胺基)矽烷(bis(tertiarybutylamino)silane)、原矽酸四乙酯、二氯矽烷、六氯乙矽烷和其混合物；該包含碳的摻雜劑前驅物選自甲基矽烷、二甲基矽烷、三甲基矽烷、四甲基矽烷、四乙烯基矽烷、苯基矽烷、環己基矽烷和其混合物。

本發明的另一個實施方案是用來沈積具有提高的耐蝕刻性的包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜的低壓化學氣相沈積(LPCVD)方法，該方法包括：

提供雙(第三丁基胺基)矽烷前驅物；

提供苯基矽烷前驅物；

將苯基矽烷前驅物和雙(第三丁基胺基)矽烷前驅物混合，以得到具有混合比率 R_m (混合物中的苯基矽烷前驅物重量百分數) 在 2% 和 85% 之間和流動速率 F_m 的混合物；

提供化學改性劑，其選自氧、氮、氫和其混合物；且具有流動速率 F_c ；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 R_2 ，定義 R_2 為

十、申請專利範圍：

1、一種用於低壓化學氣相沈積(LPCVD)具有提高的耐蝕刻性的含碳的矽氧化物膜或含碳的矽氮化物膜的方法，包括：

提供包含矽的結構前驅物；

提供包含碳的摻雜劑前驅物；

將包含碳的摻雜劑前驅物和包含矽的結構前驅物混合，以得到混合比率 R_m (包含碳的摻雜劑前驅物在混合物中的重量百分數) 在 2% 和 85% 之間並具有流動速率 F_m 的混合物；

提供具有流動速率 F_c 的化學改性劑；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 R_2 ， R_2 定義為 $R_2 = F_m / F_c$ ；和

製備具有提高的耐蝕刻性的所述包含碳的矽氧化物膜或者所述包含碳的矽氮化物膜，其中耐蝕刻性隨著碳結合的增加而提高，

其中

所述結構前驅物為雙(第三丁基胺基)矽烷；及

其中所述包含碳的摻雜劑前驅物選自四乙基矽烷、苯基矽烷、環己基矽烷和其混合物。

2、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加所述混合比率 R_m 來增加耐蝕刻性。

3、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加所述混合比率 R_m 來增加沈積速率。

4、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加所述混合比率 R_m 來減小膜密度。

5、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加所述流動比率 R_2 來增加耐蝕刻性。

6、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加所述流動比率 R_2 來增加沈積速率。

7、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積包括增加流動比率 R_2 來減小膜密度。

8、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述沈積在 350°C 和 700°C 之間的溫度和在 0.2 托和 10 托之間的壓力下進行。

9、如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述化學改性劑選自氧、氮、氫、氫、氫、氫、氫和其混合物。

10、一種用來沈積具有提高的耐蝕刻性的、包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜的低壓化學氣相沈積

(LPCVD)方法，該方法包括：

提供雙(第三丁基胺基)矽烷前驅物；

提供苯基矽烷前驅物；

將苯基矽烷前驅物和雙(第三丁基胺基)矽烷前驅物混合，以得到混合比率 R_m (在混合物中的苯基矽烷前驅物重量百分數) 在 2% 和 85% 之間和流動速率為 F_m 的混合物；

提供化學改性劑，其選自氧、氮、氬和其混合物；且具有流動速率 F_c ；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 R_2 ， R_2 定義為 $R_2 = F_m / F_c$ ；和

製備具有提高的耐蝕刻性的包含碳的矽氧化物膜或者包含碳的矽氮化物膜，其中耐蝕刻性隨著碳結合的增加而提高。

11、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包括增加混合比率 R_m 來增加耐蝕刻性。

12、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包括增加混合比率 R_m 來增加沈積速率。

13、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包括增加混合比率 R_m 來減小膜密度。

14、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包

括增加流動比率 $R2$ 來增加耐蝕刻性。

15、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包括增加流動比率 $R2$ 來增加沈積速率。

16、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積包括增加流動比率 $R2$ 來減小膜密度。

17、如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述沈積在 350°C 和 700°C 之間的溫度和在 0.2 托和 10 托之間的壓力下進行。

18、一種用來沈積具有提高的耐蝕刻性的矽氧化物或者矽氮化物膜的低壓化學氣相沈積 (LPCVD) 方法，該方法包括：

提供有機矽烷前驅物，其選自四乙基矽烷、苯基矽烷、環己基矽烷和其混合物；且具有流動速率 Fs ；

提供化學改性劑，其選自氧、氮、氫和其混合物；且具有流動速率 Fc ；

具有在 25% 和 75% 之間的流動比率 $R1$ ， $R1$ 定義為 $R1 = Fs / Fc$ ；和

製備具有提高的耐蝕刻性的矽氧化物膜或者矽氮化物膜。

19、如申請專利範圍第 18 項的方法，其中所述沈積包括增加流動比率 R1 來增加耐蝕刻性。

20、如申請專利範圍第 18 項的方法，其中所述沈積包括增加處理溫度來增加耐蝕刻性。

21、如申請專利範圍第 18 項的方法，其中所述沈積在 350℃和 700℃之間的溫度和在 0.2 托和 10 托之間的壓力下進行。