



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101624698 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200910166913. X

(22) 申请日 2009. 07. 10

(30) 优先权数据

61/080, 058 2008. 07. 11 US

12/492, 201 2009. 06. 26 US

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 S·J·韦格尔 M·L·奥尼尔 韩冰

程汉颂 萧满超 李家乾

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

G23C 18/12(2006. 01)

H01L 21/762(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101010399 A, 2007. 08. 01, 说明书第 4 页
23 行 - 第 9 页 15 行.

US 7270886 B2, 2007. 09. 18, 说明书第 4 栏
33 行 - 第 5 栏 9 行, 第 10 栏 17 行 - 11 栏 2 行.

US 7270886 B2, 2007. 09. 18, 说明书第 4 栏
33 行 - 第 5 栏 9 行, 第 10 栏 17 行 - 11 栏 2 行.

CN 101010399 A, 2007. 08. 01, 说明书第 4 页
23 行 - 第 9 页 15 行.

审查员 李亚坤

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

用于浅沟道隔离薄膜的氨基硅烷

(57) 摘要

本发明是一种在氧化条件下旋涂沉积含二氧化硅薄膜的方法,用于间隙填充存储器 and 含逻辑电路半导体基材(例如在其中包含一个或多个集成电路结构的硅晶片)中使用的浅沟道隔离的高长宽比部件,所述方法包括以下步骤:提供具有高长宽比部件的半导体基材;接触半导体基材与包括低分子量氨基硅烷的液体配制剂;通过在半导体基材上涂覆液体配制剂形成薄膜;在氧化条件下升高温度加热所述薄膜。还提出用于该方法的组合物。

1. 一种旋涂沉积用于可间隙填充部件的含二氧化硅薄膜的方法,所述部件用于存贮器或含逻辑电路半导体基材,该方法包括以下步骤:

提供具有能用绝缘体填充的可间隙填充部件的半导体基材;

使半导体基材与包括氨基硅烷的液体配制剂接触;

通过在半导体基材上涂覆液体配制剂形成膜,并填充所述部件;

加热该薄膜形成含二氧化硅膜;

其中所述液体配制剂包括氨基硅烷和化学制剂,所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学制剂是选自三乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物的第二组。

2. 权利要求 1 所述方法,其中液体配制剂包含溶剂。

3. 权利要求 2 所述方法,其中溶剂选自醇、酯、胺、酮和其混合物。

4. 权利要求 2 所述方法,其中溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酰胺。

5. 权利要求 1 所述方法,其中使膜在 500°C 至 1500°C 温度范围内退火。

6. 权利要求 5 所述方法,其中在退火之前,在 50°C 至 500°C 的软性烘烤温度下固化所述膜。

7. 权利要求 1 所述方法,其中当液体配制剂与半导体基材接触时,通过旋涂半导体基材使所述液体配制剂在半导体基材上涂覆。

8. 一种旋涂沉积含二氧化硅薄膜以间隙填充浅沟道隔离结构中高长宽比部件的方法,所述隔离结构用于用在存贮器或含逻辑电路的半导体晶片线路的前端,所述方法包括以下步骤:

提供具有高长宽比部件的半导体晶片;

将液体配制剂分配到半导体晶片上,其中所述配制剂包括选自双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷的氨基硅烷,以及选自醇、酯、胺、酮和其混合物的溶剂;

通过旋转半导体晶片以在半导体晶片上涂覆液体配制剂以在半导体晶片上形成膜,并用所述膜填充高长宽比部件;

在 50°C 至 500°C 的软性烘烤温度范围内固化所述膜;

在氧化条件下、在 500°C 至 1500°C 的温度范围内使所述膜退火;

其中液体配制剂包括氨基硅烷和化学制剂,所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学制剂是选自三乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物的第二组。

9. 权利要求 8 所述方法,其中溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酰胺。

10. 权利要求 8 所述方法,其中溶剂选自乙醇、异丙醇、丙醇、戊醇和其混合物。

11. 权利要求 8 所述方法,其中膜形成被催化。

12. 权利要求 11 所述方法,其中用选自盐酸、硝酸、甲酸、乙酸、马来酸、草酸和其混合物的催化剂催化形成膜。

13. 权利要求 8 所述方法,其中利用紫外线能量进一步固化沉积的含二氧化硅膜。

14. 用于间隙填充二氧化硅沉积物的旋涂组合物,包括:

氨基硅烷和化学制剂,

所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,

所述化学制剂是选自三乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物的第二组;

溶剂,选自醇、酯、胺、酮和其混合物;和

催化剂,选自盐酸、硝酸、甲酸、乙酸、马来酸、草酸和其混合物。

15. 权利要求 14 所述组合物,其中所述溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酰胺。

用于浅沟道隔离薄膜的氨基硅烷

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 07/11/2008 提交的美国临时专利申请序号 61/080,058 的优先权。

[0003] 发明背景

[0004] 目前,电子制造业致力于由旋涂材料形成的均匀填充的高长宽比 (HAR) 沟道,所述旋涂材料在 1000°C、60 分钟氧化环境下具有最小收缩 (即 < 20%),产生高质量热氧化物,获得具有压应力的材料,具有与热氧化物相当的电和机械性能,并且能够使多种特征平面化 (planarizing)。考虑到线路 (FEOL) 工艺前端,必须满足全部这些性质。当前材料,聚硅氮烷表现较好,但是看来好像表现出成分梯度,经历明显渗气,具有明显储存稳定性问题,并且昂贵。

[0005] 该领域相关现有技术包括:US7,270,886;US7,192,891;US7,179,537;US7,053,005;US7,015,144;US6,706,646;US6,635,586;US6,489,252;US6,479,405;US6,432,843;US7,037,840;US6,869,860;EP1768175;EP1608012;EP1278238;EP1380612;EP1002824;EP1500685;US7,153,783;US6,167,172;US2006/0051929(A1);US2005/0239264(A1);和 US7,223,802。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明是旋涂沉积含二氧化硅膜的方法,用于存储器或含逻辑电路半导体基材料例如有一个或多个可间隙填充部件的硅片使用的高长宽比部件的间隙填充,该方法包括步骤:

[0008] 提供具有高长宽比部件的半导体基材料;

[0009] 接触半导体基材料与包括氨基硅烷的液体配制剂;

[0010] 通过在半导体基材料上涂覆所述液体配制剂形成膜,并用该膜间隙填充所述可间隙填充部件;

[0011] 在高温氧化条件下加热所述膜。此外考虑了用于该方法的组合物。

[0012] 本发明涉及以下技术方案:

[0013] 1. 一种旋涂沉积用于可间隙填充部件的含二氧化硅薄膜的方法,所述部件用于存储器或含逻辑电路半导体基材料,该方法包括以下步骤:

[0014] 提供具有能用绝缘体填充的可间隙填充部件的半导体基材料;

[0015] 使半导体基材料与包括氨基硅烷的液体配制剂接触;

[0016] 通过在半导体基材料上涂覆液体配制剂形成膜,并填充所述部件;

[0017] 加热该薄膜形成含二氧化硅膜;

[0018] 其中所述液体配制剂包括氨基硅烷和化学试剂,所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学试剂是选自三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧

基二硅烷和其混合物的第二组。

[0019] 2. 技术方案 1 所述方法,其中液体配制剂包含溶剂。

[0020] 3. 技术方案 2 所述方法,其中溶剂选自醇、酯、胺、酮和其混合物。

[0021] 4. 技术方案 2 所述方法,其中溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酞安。

[0022] 5. 技术方案 1 所述方法,其中使膜在 500℃至 1500℃温度范围内退火。

[0023] 6. 技术方案 5 所述方法,其中在退火之前,在 50℃至 500℃的软性烘烤温度下固化所述膜。

[0024] 7. 技术方案 1 所述方法,其中当液体配制剂与半导体基材接触时,通过旋涂半导体基材使所述液体配制剂在半导体基材上涂覆。

[0025] 8. 一种旋涂沉积含二氧化硅薄膜以间隙填充浅沟道隔离结构中高长宽比部件的方法,所述隔离结构用于用在存贮器或含逻辑电路的半导体晶片线路的前端,所述方法包括以下步骤:

[0026] 提供具有高长宽比部件的半导体晶片;

[0027] 将液体配制剂分配到半导体晶片上,其中所述配制剂包括选自双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷的氨基硅烷,以及选自醇、酯、胺、酮和其混合物的溶剂;

[0028] 通过旋转半导体晶片以在半导体晶片上涂覆液体配制剂以在半导体晶片上形成膜,并用所述膜填充高长宽比部件;

[0029] 在 50℃至 500℃的软性烘烤温度范围内固化所述膜;

[0030] 在氧化条件下、在 500℃至 1500℃的温度范围内使所述膜退火;

[0031] 其中液体配制剂包括氨基硅烷和化学制剂,所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学制剂是选自三乙氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物的第二组。

[0032] 9. 技术方案 8 所述方法,其中溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酞安。

[0033] 10. 技术方案 8 所述方法,其中溶剂选自乙醇、异丙醇、丙醇、戊醇和其混合物。

[0034] 11. 技术方案 8 所述方法,其中膜形成被催化。

[0035] 12. 技术方案 11 所述方法,其中用选自盐酸、硝酸、甲酸、乙酸、马来酸、草酸和其混合物的催化剂催化形成膜。

[0036] 13. 技术方案 8 所述方法,其中利用紫外线能量进一步固化沉积的含二氧化硅膜。

[0037] 14. 用于间隙填充二氧化硅沉积物的旋涂组合物,包括;

[0038] 氨基硅烷和化学制剂,

[0039] 所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学制剂是选自乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物的第二组;

[0040] 溶剂,选自醇、酯、胺、酮和其混合物;和催化剂,选自盐酸、硝酸、甲酸、乙酸、马来

酸、草酸和其混合物。

[0041] 15. 技术方案 14 所述组合物,其中所述溶剂选自乙二醇醚、乙二醇醚乙酸酯和酰胺。

[0042] 发明详细说明

[0043] 本发明是氨基硅烷例如二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 和双(叔丁基氨基)硅烷 (BTBAS) 的用途,用于在氧化条件生产二氧化硅,以间隙填充高长宽比 (HAR) 部件,通常用于线路 (FEOL) 存储器 and 逻辑电路半导体基材前端的浅沟道隔离 (STI),例如在其中包含具有一个或多个集成电路结构的硅片。基于深度与宽度尺寸之比,浅沟道可以具有高长宽比,尽管所述沟道称为浅的,特别是与其它电气装置和 / 或集成电路设计和生产中的部件相比,其中凹陷或沟道的深度可以大于其宽度,有时深度大于宽度几个级,因此产生 HAR 部件。这将是用于本发明方法和组合物的可间隙填充部件。用于装置的隔离的二氧化硅纯度是确保没有短路、没有过量漏电电流的关键,并且在装置使用期限内该薄膜保持合适的介电常数。FEOL 中绝缘材料的任何问题可以导致晶体管故障,以及相邻装置之间交叉串扰,从而影响整个电子产品的性能。因此,控制溶剂,选择化学试剂前体以及产生薄膜的方法是重要的,以使二氧化硅薄膜与在臭氧的存在下按照亚大气压化学蒸气沉积法 ("SACVD") 或热过程生产的二氧化硅薄膜相当,例如四乙氧基硅烷 (TEOS)。

[0044] 我们的组合物的益处包括:

[0045] 1. 使用新分子类型制备 STI-氨基硅烷,例如二异丙基氨基硅烷 (DIPAS)、双(叔丁基氨基)硅烷 (BTBAS)、乙酰氧基乙基三(二甲基氨基)硅烷、六甲基环三硅氮烷、四异氰酸根硅烷、四(二甲基氨基)硅烷、三(叔丁基氨基)硅烷、以及其它具有直接键连至 Si 的 N 并且实际上不是聚合的其它氨基硅烷。通式可以是: $R_{(4-x)}Si(NR'R'')$, 其中 $x = 1-4$; R 可以独立地相同或不同,选自卤素、烷氧基、乙酰氧基、氢和单价有机基团;R' 和 R'' 可以独立相同或不同地是氢或单价有机基团。此处使用的术语"单价有机基团"包括通过单个 C 键,即 Si-C、N-C 或 O-C,键连至所需元素例如 Si、N 或 O 上的有机基团。单价有机基团包括烷基、芳基、不饱和烷基和 / 或被烷氧基、酯、酸、羰基或烷基羰基官能基取代的不饱和烷基。优选地,烷基是具有 1 至 5 个碳原子的线性、支化或环烷基,最优选甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。芳基优选包括苯基、甲基苯基、乙基苯基和氟苯基。某些优选实施方式中,烷基中一个或多个氢原子可以被其它原子例如卤素原子(即氟)或氧原子取代,产生羰基、酯或醚官能基。

[0046] 2. 使用具有其它硅或氧化硅来源的氨基硅烷,例如烷氧基硅烷、氯硅烷、环硅氧烷、二硅烷、聚硅烷、环聚硅烷、碳硅烷、环碳硅烷、聚碳硅烷、硅酸、煅制二氧化硅、胶体氧化硅悬浮物,使得氨基硅烷水解时产生的副产物例如胺可以在另外的水解和缩合反应中催化其它硅或氧化硅源以产生致密膜。

[0047] 3. 生产高质量二氧化硅类薄膜的能力,所述薄膜具有 4.5 至低至 2.3 的介电常数,具有高机械强度和低湿蚀刻率。

[0048] 4. 在氧化条件下最高温度 1000°C 固化 60 分钟后,或在生产高密度薄膜所需退火温度下,生产的薄膜具有按照 STI 规范 < 30% 的收缩率,但是更优选 < 20%。

[0049] 5. 可以要求该溶液的环境储存稳定性。判断溶液稳定性的标准包括两个星期后在液体中没有产生凝胶或颗粒,并且从该混合物生产的薄膜性质保持不变,例如在 300 毫米

晶片内保持合适的均匀性,介电常数变化低于 2%,折射指数变化低于 1.5%,湿蚀速率不变,机械性能不变。

[0050] 6. 紫外线 (UV) 固化该薄膜还可以增强材料的性能。热 + 紫外线固化的方法有利于控制薄膜的热平衡。

[0051] 尽管不想受到特定理论的限制,本发明人相信一旦形成薄膜, Si_3N_4 聚合物前体将收缩,但是与在软性烘烤 (soft-bake) 和高温退火过程中氧化物基前体的收缩程度不相同。氮键需要键合三个其它原子,然而氧仅需要两个其它原子。 Si_3N_4 聚合物一旦氧化,薄膜中氮将被氧取代,因为氧化物是热力学优选相。该用氧替代氮导致 Si_3N_4 聚合物的键改变,每两个氮原子被三个氧原子取代,导致该结构中体积膨胀。尽管该薄膜在软性烘烤和退火中出现收缩,结构膨胀抵消了缩聚效果,导致薄膜可以具有净值零收缩率。基于这些考虑,本发明优选使用具有相对更少或最小量 C 和 O,同时具有相对更多或最大量 Si、N 和 H 的前体。

[0052] 本发明方法是使用在低温形成致密氧化物例如 DIPAS 和 BTBAS 的分子。利用该分子水解化学性质和其与水分的反应性,本发明混合物可以催化或自催化产生多种薄膜,其在 1000°C 氧化环境中软性烘烤和退火时,产生 4.0 至 2.3 介电常数的薄膜。该原位胺催化剂允许本发明方法使用多种烷氧基和乙酰氧基硅烷结合氨基硅烷,使得可以调节薄膜的氧 / 氮含量,以获得所需薄膜硬度、介电常数、湿蚀速率、二氧化硅纯度、用于 FEOL 应用的间隙填充特征。因为许多氨基硅烷具有与水分的高度反应性,本发明方法优选使用溶剂水解该硅烷,然而不具备导致混合物完全凝胶的反应性。本发明溶剂优选具有适合制备 300 毫米晶片、间隙填充部件的均匀薄膜的沸点、表面张力和粘度,并允许该混合物充分湿润任何钝化层,例如 CVD 氮化硅或氧化硅。乙二醇醚、醇 ($\text{C}_2\text{-C}_6$)、乙二醇醚乙酸酯、酯、胺、酰胺、酮制备具有良好均匀性的合适薄膜。特别地,乙醇、异丙醇、丙醇和戊醇是良好溶剂。

[0053] 利用该方法,本发明人已能制备纯二氧化硅薄膜,具有适当的机械性能、低介电常数、100 : 1 的水 : HF 的低湿润蚀速率,在 1000°C 固化后不开裂。该溶液的粘度较低,因此最小化间隙填充问题。

[0054] 通过将氨基硅烷 (一种或多种) 和 / 或烷氧基硅烷加入高密度聚乙烯 (HDPE)、玻璃或聚四氟乙烯容器,制备本发明混合物。然后缓慢加入溶剂,以便不太快水解氨基硅烷。进一步处理之前应该分散水解产生的任何热量。然后放置该溶液老化过夜。通常,由该溶液旋涂两个晶片;用于电学测量的低电阻率晶片 (0.01-0.02 欧姆) 和用于傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、机械以及湿式化学浸蚀的高电阻率晶片 (50 欧姆或更高)。通过 0.5 微米聚四氟乙烯过滤器,将约 2 毫升溶液直接分配到晶片上,所述晶片在开放碗结构中以 500rpm 旋转 10 秒。完成分配后,加速晶片至 3500rpm 保持 30 秒,以干燥薄膜。可以改变旋涂条件,以改变薄膜厚度。在空气中加热板上软性烘烤该薄膜。软性烘烤条件可以是热、紫外线、电子束、等离子体、单色光和 X 射线,并可以在惰性、真空、氧化或还原环境下进行。典型级软性烘烤温度和时间是 90°C [90 秒]、180°C [90 秒] 和 400°C [180 秒]。优选,在软性烘烤干温度 50°C 至 500°C 固化薄膜。在加热炉中退火晶片,并以 10°C / 分钟升温至 1000°C。优选,在 500°C 至 1500°C 温度范围内退火晶片上的薄膜。退火条件可以是热、紫外线、电子束、等离子体、单色光和 X 射线,并可以在惰性、真空、氧化或还原环境下进行。优选,在加热炉中惰性、干燥氧化或蒸汽气氛下热退火所述晶片。晶片保持在 700-1000°C 温度范围内。

[0055] 在 Film-Tek 反射计上,利用 Film-Tek 2000 软件模拟数据,测量薄膜厚度、折射指数 (R1) 和在 240 纳米处的消光系数。

[0056] 根据 ASTM 标准 D150-98 测定介电常数。使用 Solartron Model SI 1260 频率分析仪和 MSI Electronics Model Hg 401 单触点汞探头,获得每个薄膜在 1MHz 的电容-电压。电容测量和水银电极面积 (A) 的误差低于 1%。在 +20 至 -20 伏特之间测量基材 (晶片) 电容 (C_{si})、背景电容 (C_b) 和总电容 (C_T),并用以下公式计算薄膜样品电容 (C_s):

$$[0057] \quad C_s = C_{si}(C_T - C_b) / [C_{si} - (C_T - C_b)]$$

[0058] 用在下公式计算薄膜的介电常数,其中 d 是薄膜厚度,A 是水银电极面积, ϵ_0 是真空中介电常数:

$$[0059] \quad \epsilon = \frac{C_s d}{\epsilon_0 A}$$

[0060] 薄膜介电常数的总误差应该低于 6%。

[0061] 用从晶片中心切取的 1x0.4 平方厘米样品测量每个膜的弹性模量,并利用低熔点粘合剂 CRYSTALBOND[®] 固定到铝短柱上,该粘合剂是 Valley Cottage, N. Y. 的 Armco Products Inc. 生产的。利用参考文献 "An improved technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments (利用填充置换感应压痕实验测定硬度和弹性模量的改善技术)", J. Material Research, 1992, 7[6], 1564-1583 页中 Oliver 等人公开的连续刚性测量 ("CSM") 方法,在具有 ACCUTIP[™] Berkovich 金刚石尖端、由 MTSSystems Corporation 生产的 NANOINDENTER[®] 动态接触模块 (Dynamic Contact Module (DCM) 上进行压痕试验 (Indentation test)。在主要荷载信号上叠加小振荡,并利用频度特异放大器分析得到的系统响应。激励频率在整个测试内保持在 75Hz (DCM) 不变,并控制激励振幅,使得得到的位移振幅保持恒定在 1 纳米 (DCM)。

[0062] 每个压痕实验可以连续测量接触刚性, S。利用动态测量 S, 并建立杨氏模量和硬度 (泊松比=对于氧化硅为 0.18, 对于低 k 膜为 0.25) 的公式,每个单独的压痕实验获得作为表面渗透率 (surface penetration) 连续函数的杨氏模量和硬度。在每个样品上进行一系列 5 至 10 个压印,连续压印间相距约 20-25 微米距离。检查每个压痕实验的结果,并排除任何 "异点"。利用约 5 纳米离散位移窗口,求平均杨氏模量和硬度对每个样品的压痕实验的渗透率的结果。利用该窗口中数据,计算每个样品的平均值、标准偏差和置信区间。对于其它离散窗口进行相同统计。以同样方式获得并硬度结果并求平均。硬度和杨氏模量报告为在硬度曲线最小值 (在约 30-50 纳米) 的硬度测量值,和在模量曲线最小值 (约 30-50 纳米) 的模量测量值。膜的模量和硬度的误差应该低于 10%。

[0063] 通过在几个不同的时间将软性烘烤和退火的膜暴露于 1 : 100 的 HF : 水中,进行湿式化学蚀刻率测量。定期除去样品,以测量薄膜厚度。以薄膜厚度对暴露时间制图。直线斜率,通常符合线性的数据是足够的,决定材料的蚀刻率。

[0064] 为了测定薄膜的初始成分,在 Nicolet Magna FTIR 上,利用空白高电阻率 Si 晶片作为背景,测量 FTIR。利用 32 次扫描收集每个薄膜的试验性光谱,收集分辨率为 4cm^{-1} 。将全部试验性光谱基线校正并正态化至 500 纳米,使得可以比较峰面积和高度。基线校正并且常态化之后,积分烃 ($3200-2800\text{cm}^{-1}$)、 SiH_x ($2300-2000\text{cm}^{-1}$)、 Si-CH_3 ($1300-1250\text{cm}^{-1}$) 和

SiO(1000-1250cm⁻¹) 的峰面积。测定 SiO 区域的峰高。

[0065] 实施例 1-14：

[0066] 以同样方式混合表 1 中全部溶液：首先将二氧化硅源（一种或多种）加入瓶子。然后缓慢加入溶剂，以最小化产生的热量。用力振动该瓶子。旋涂之前在环境条件下放置溶液老化过夜。

[0067] 将约 2 毫升溶液分配到 Si 晶片上，同时以 500rpm 旋转 7-10 秒。将所述晶片加速至 1800rpm 保持 40 秒，或直至薄膜干燥。从旋转涂布机除去该晶片，在空气中 90℃ 软性烘烤 90 秒，并在 400℃ 软性烘烤 180 秒。然后在空气中 1000℃ 退火薄膜 60 分钟，产生基本上纯的二氧化硅薄膜。

[0068] 表 1. 实施例 1-14 溶液配制

[0069]

实施例	氧化硅 1	氧化硅 2	溶剂	催化剂
1	6g BTBAS	——	2g 1-戊醇	
2	4.1g TEOS	0.4g PTES	2gEtOH	2.4g 0.05M HCl
3	6g BTBAS	——	0.5g EtOH	
4	6g BTBAS	——	1.5g 1-丙醇	
5	6g DIPAS	——	1g 1-戊醇	
6	4.8g BTBAS	1.2g PTES	1g 1-戊醇	
7	4.8g BTBAS	1.2g HTES	1g 1-戊醇	
8	4.8g BTBAS	1.2g DIPAS	1g 1-戊醇	
9	3g DIPAS	——	3g 1-丙醇	
10	3g DIPAS	——	1.5g 1-丙醇	
11	4.8g BTBAS	1.2g DIPAS	1g 1-丙醇	
12	3.6g BTBAS	2.4g DIPAS	1g 1-丙醇	
13	2.4g BTBAS	3.6g DIPAS	1g 1-丙醇	
14	1.2g BTBAS	4.2g DIPAS	1g 1-丙醇	

[0070] 表 2 中列出了软性烘烤并退火之后的膜的性质。

[0071] 表 2. 实施例 1-14 的薄膜性质

[0072]

实施 例 #	RI	收缩率	k	模量 (GPa)	硬度 (GPa)	SiO ₂ pk 面积 (FTIR)	湿式蚀刻 率 (纳米 / 分钟)
1	1.2778	0.25	2.57	21.0	2.6	42.2	124
2	1.446	0.35		72.2	10.4	65.5	2.2
3	1.341	0.25				57.9	1.7
4	1.415	0.33	3.6	20.5	2.4	48.0	113
5	1.446	0.18	2.39			50.5	26
6	1.338	0.28		7.1	0.8	29.7	153
7	1.431	0.13	2.99			64.3	24.6
8	1.404	0.32		59.1	8.4	60.1	3.4
9	1.4787	0.28	2.61				
10	1.1519	0.05	2.23				
11	1.4535	0.18	3.95				
12	1.4538	0.22	3.94				
13	1.4383	0.24	3.62				
14	1.4431	0.21	3.33				

[0073] 实施例 15

[0074] 其它二氧化硅源可以用作催化剂和反应剂，以将硅并入生长的包含硅的聚合物。在聚四氟乙烯或玻璃瓶中混合 3.6g BTBAS 和 2.4g DIPAS。将 1g 1-丙醇缓慢加入氨基硅烷溶液，以最小化产生的热量。搅拌该瓶子，以确保溶液均匀。将 0.06g 硅酸加入混合物。

搅拌溶液过夜,以帮助溶解硅酸。过滤除去任何未溶解的硅酸。

[0075] 将约 2 毫升材料分配到 Si 晶片上,同时以 500rpm 旋转 7-10 秒。将所述晶片加速至 1800rpm 保持 40 秒,或直至薄膜干燥。从旋转涂布机除去该晶片,在空气中 90°C 软性烘烤 90 秒,并在 400°C 软性烘烤 180 秒。然后在空气中 1000°C 退火所述薄膜 60 分钟,产生纯二氧化硅薄膜。软性烘烤之后薄膜性质是:薄膜厚度 = 355.7 纳米,RI = 1.4473,收缩率 = 11%。1000°C 退火后,性质是:薄膜厚度 = 312.5 纳米,RI = 1.4386,收缩率 = 11%。

[0076] 实施例 16-17. 加入酸催化剂

[0077] 制备溶胶凝胶混合物期间,通常使用酸和碱催化剂。催化剂帮助水解和缩聚含硅单体,形成更高分子量聚合物种,并且有助于控制混合物的 pH。具体实施方式包括羧酸和无机酸。

[0078] 在聚四氟乙烯或玻璃瓶中混合 6.8g BTBAS,10.2g DIPAS。将 3.5g 异丙醇缓慢加入氨基硅烷溶液,以最小化产生的热量。搅拌该瓶子,以确保溶液均匀。然后在 50°C 加热 BTBAS/DIPAS 溶液 4 小时。冷却溶液至 23°C 后,将 0.1g 0.05M 乙酸(水中)加入混合物。搅拌所述溶液 1-2 小时,然后在环境条件下老化混合物 16-17 小时。重复加入和老化混合物步骤,除了用 0.1g 0.05M 甲酸代替预先使用的 0.05M 乙酸。

[0079] 将约 2 毫升材料分配到 Si 晶片上,同时以 500rpm 旋转 7-10 秒。将所述晶片加速至 1800rpm 保持 40 秒,或直至薄膜干燥。从旋转涂布机除去该晶片,在空气中 90°C 软性烘烤 90 秒,并在 400°C 软性烘烤 180 秒。然后在空气中 1000°C 退火所述薄膜 60 分钟,产生纯二氧化硅薄膜。

[0080] 表 3 概括了利用羧酸作为催化剂的两种混合物的薄膜性质。在空气中软性烘烤并退火后,使用酸催化剂产生更多致密膜,其具有更低薄膜收缩率。

[0081] 表 3.

[0082]

		400°C			1000°C			
实施例	酸	厚度 (nm)	RI	收 缩 (%)	厚度 (nm)	RI	收 缩 (%)	SiO 峰 面积
16	乙酸	222.5	1.4118	4	190.5	1.4463	14	74.7
17	甲酸	223.7	1.4444	6	195.3	1.4553	12	68.1

[0083] 实施例 18-19. 紫外线固化氨基硅烷膜

[0084] 可选择的软性烘烤和退火技术可以通过活化不同缩聚机理来改善薄膜密度。除加热以外的其它方法包括紫外线、电子束、X 射线、波长低于 230 纳米的单色光源和等离子体(原位或远距离)。

[0085] 在聚四氟乙烯或玻璃瓶中混合 6.8g BTBAS,10.2g DIPAS。将 3.5g 异丙醇缓慢加入氨基硅烷溶液,以最小化产生的热量。搅拌该瓶子,以确保溶液均匀。将 0.1g 0.05M 盐酸(水中)加入混合物。然后在 70°C 加热所述混合物 2 小时。在环境条件下老化溶液 16-17 小时。

[0086] 将约 2 毫升材料分配到 Si 晶片上,同时以 500rpm 旋转 7-10 秒。将所述晶片加速至 1800rpm 保持 40 秒,或直至薄膜干燥。从旋转涂布机除去晶片,在空气中利用装有 H+ 灯泡的 Fusion broadband I300 系统紫外线固化 60 秒。以同样方式处理第二晶片,除了紫外线暴露时间是 180 秒。在 1000°C 空气中退火两个薄膜 60 分钟,产生纯二氧化硅薄膜。

[0087] 表 4 列出了这两种薄膜的膜性质。这表明更长的紫外线固化时间导致在更低温度薄膜收缩更多,但是在 1000°C 退火后,薄膜收缩明显低于热处理薄膜,然而仍然产生高质量二氧化硅。

[0088] 表 4.

[0089]

实施例	曝光 (秒)	紫外线固化后		1000°C			
		厚度 (nm)	RII	厚度 (nm)	RII	收 缩 (%)	SiO 峰 面积
18	60	194.4	1.4248	170.2	1.4499	12	76.4
19	180	152.4	1.4327	140.5	1.4516	8	78.5

[0090] 实施例 20. 网络形成二氧化硅反应剂

[0091] 该实施例说明使用网络形成分子帮助增加薄膜密度。该实施例使用 1,3,5,7- 四甲基环四硅氧烷 (TMCTS),但是任何具有能由通过三个或多个羟基、烷氧基、氢化 (hydrido) 或卤素官能基产生硅氧烷桥基的含 Si 单体可用于获得与 TMCTS 相同网络。其它网络形成剂的实例包括四乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四氯硅烷、苯三乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六乙氧基二硅氧烷、1,3,5- 三硅杂环己烷 (1,3,5-trisilacyclohexane) 和二乙氧基甲基硅烷。该列举不是包括全部的。

[0092] 在聚四氟乙烯或玻璃瓶中混合 3.8g BTBAS 和 2.4g DIPAS。将 1g 1- 丙醇缓慢加入氨基硅烷溶液,以最小化产生的热量。搅拌该瓶子,以确保溶液均匀。将 0.7g TMCTS 加入混合物。老化过夜之前,搅拌溶液 2 小时。

[0093] 将约 2 毫升材料分配到 Si 晶片上,同时以 500rpm 旋转 7-10 秒。将所述晶片加速至 1800rpm 保持 40 秒,或直至薄膜干燥。从旋转涂布机除去该晶片,在空气中 90°C 软性烘烤 90 秒,并在 400°C 软性烘烤 180 秒。然后在空气中 1000°C 退火所述薄膜 60 分钟,产生纯二氧化硅薄膜。软性烘烤之后薄膜性质是:薄膜厚度 = 195.4 纳米,RI = 1.405,收缩率 = < 1%。在 1000°C 退火后,性质是:薄膜厚度 = 165.4 纳米,RI = 1.4642,收缩率 = 15%。

[0094] 例如,氨基硅烷可以与烷氧基硅烷一起使用,例如,其中所述混合物包括氨基硅烷和化学制剂,所述氨基硅烷选自自由双(叔丁基氨基)硅烷和二异丙基氨基硅烷组成的第一组,所述化学制剂选自自由二异丙基氨基硅烷、三乙氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、四乙基原硅酸盐、四甲氧基硅烷、四丙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、六乙氧基二硅烷、六甲氧基二硅烷和其混合物组成

的第二组；其中在第一组的氨基硅烷是二异丙基氨基硅烷时，第二组的化学试剂不是二异丙基氨基硅烷。

[0095] 尽管已经参考选择具体实施方式公开了本发明，应当理解本发明全部范围应该包括化学蒸气沉积法（CVD）二氧化硅前体、典型旋涂氧化硅前体、氨基硅烷、能够产生氧化硅的介电恢复化学前体和另外合适的催化剂、水、溶剂、添加剂（表面活性剂、流动添加剂）；其可以使用氨基硅烷、乙酰氧基硅烷、烷氧基硅烷与具有可用于开放碗结构的沸点（130-170℃）的溶剂，配制成为沉积二氧化硅薄膜的产物；全部溶液应该具有低粘度，以能够间隙填充 HAR 沟道；所述溶液能够相等地湿润“ Si_xN_y ”和“ SiO_2 ”；并且在间隙填充后在沉积/固化期间能够中等分子量聚合，以便于图案特征（patterned features）平面化（planarization）。

[0096] 膜性质如下所述：

[0097] 一旦用热、紫外线或化学处理固化，膜将具有下列性质：

[0098] 1. 产生纯二氧化硅 - 薄膜不包含碳或氮元素；

[0099] 2. 在氧化环境中 1000℃ 固化 60 分钟后，收缩率为 25% 或更小；

[0100] 3. 介电常数为 2.0 至 4.0（对于在 1000℃ 固化的溶液加工薄膜，低于 3.0 的介电常数是相当出乎意外的）；

[0101] 4. 用 100 : 1 DHF 溶液的湿式化学蚀刻率相当于热氧化（31Å/分钟）；

[0102] 5. 模量和硬度相当于热氧化；

[0103] 6. 文件中的应力应该是压缩的而非拉伸的；和

[0104] 7. 高温下没有明显漏气。