



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110872700 B

(45) 授权公告日 2022.11.08

(21) 申请号 201910809682.3

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2019.08.29

C23C 16/40 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C23C 16/455 (2006.01)

申请公布号 CN 110872700 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.03.10

CN 102487035 A, 2012.06.06

(30) 优先权数据

审查员 马婧

62/724,109 2018.08.29 US

16/553,080 2019.08.27 US

(73) 专利权人 弗萨姆材料美国有限责任公司

地址 美国亚利桑那州

(72) 发明人 雷新建 H·钱德拉 金武性

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理人 吴亦华 徐志明

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

制备具有高碳含量的含硅膜的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种组合物和使用该组合物制造电子器件的方法。本发明公开了用于沉积低介电常数(<5.0)和高氧化抗性的含硅膜的化合物、组合物和方法，例如但不限于碳掺杂的氧化硅。

1. 一种用于通过等离子体增强ALD工艺形成碳掺杂氧化硅膜的方法,该方法包括:

- a) 在反应器中提供包含表面特征的衬底;
- b) 将所述反应器加热到20℃至400℃的一个或多个温度,并任选地将所述反应器保持在100托或更低的压力下;

c) 将至少一种具有两个Si-C-Si键的硅前体引入所述反应器中以在所述衬底上锚定化学吸附层,所述硅前体选自1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷,1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、和1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷;

- d) 用惰性气体吹扫所述反应器中来自步骤c的任何未消耗的前体和/或反应副产物;
- e) 将包含氢的等离子体提供到所述反应器中以与所述化学吸附层反应而形成碳化硅膜;
- f) 用惰性气体吹扫所述反应器中来自步骤e的任何反应副产物;
- g) 根据需要重复步骤c至f以使所述碳化硅膜达到预定厚度;
- h) 在环境温度至1000℃的一个或多个温度下,将所得碳化硅膜暴露于氧源以将所述碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜;

其中所述碳掺杂的氧化硅膜的碳含量范围在20原子%至40原子%之间。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的k为4或更小,并且碳含量为至少30原子%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的蚀刻速率不大于热氧化硅的蚀刻速率的0.5倍,所述蚀刻速率在去离子水中0.5重量%的氢氟酸中测量。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的蚀刻速率不大于热氧化硅的蚀刻速率的0.1倍,所述蚀刻速率在去离子水中0.5重量%的氢氟酸中测量。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的蚀刻速率不大于热氧化硅的蚀刻速率的0.05倍,所述蚀刻速率在去离子水中0.5重量%的氢氟酸中测量。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的蚀刻速率不大于热氧化硅的蚀刻速率的0.01倍,所述蚀刻速率在去离子水中0.5重量%的氢氟酸中测量。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碳掺杂氧化硅膜的特征在于,在氧灰化工艺之后,所述碳掺杂氧化硅膜的50埃或更小的深度被损伤。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在氧灰化工艺之后,所述碳掺杂氧化硅膜的20埃或更小的深度被损伤。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在氧灰化工艺之后,所述碳掺杂氧化硅膜的10埃或更小的深度被损伤。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中在氧灰化工艺之后,所述碳掺杂氧化硅膜的5埃或更小的深度被损伤。

11. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在300至1000℃的温度下对所述碳掺杂的氧化硅膜进行热退火。

12. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括在25℃至600℃之间的温度下,用惰性气体等离子体或氢/惰性气体等离子体对所述碳掺杂的氧化硅膜进行等离子体处理。

13. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括将所述碳掺杂的氧化硅膜暴露于具有Si-Me基团和Si-H基团中的一者或两者的有机氨基硅烷或氯硅烷。

14. 一种用于将碳化硅膜沉积到衬底的至少一个表面上的方法,所述方法包括:

在反应器中提供所述衬底;

将所述反应器加热到400℃至600℃的一个或多个温度;

将前体引入所述反应器中,所述前体选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷、1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、和1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷;和

将包含氢源的等离子体引入所述反应器中以与所述前体的至少一部分反应而形成碳化硅膜。

15. 根据权利要求14所述的方法,所述方法还包括用惰性气体等离子体或氢气/惰性气体等离子体在25℃至600℃之间的温度下处理所述碳化硅膜。

16. 一种用于通过等离子体增强ALD工艺形成碳掺杂氧化硅膜的方法,所述方法包括:

a) 在反应器中提供包含表面特征的衬底;

b) 将所述反应器加热到最高400℃范围的一个或多个温度,并任选地将所述反应器保持在100托或更低的压力下;

c) 将至少一种具有一个Si-C-Si键的硅前体引入所述反应器中以在所述衬底上形成化学吸附层,所述硅前体选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷和1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷;

- d) 用惰性气体吹扫所述反应器中来自步骤c的任何未消耗的前体和/或反应副产物；
- e) 将包含氢的等离子体提供到所述反应器中以与所述化学吸附层反应而形成碳化硅膜；
- f) 用惰性气体吹扫所述反应器中来自步骤e的任何反应副产物；
- g) 根据需要重复步骤c至f以使所述碳化硅膜达到预定厚度；
- h) 在环境温度至1000°C的一个或多个温度下，将所得碳化硅膜暴露于氧源以将所述碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜；和

其中所述碳掺杂的氧化硅膜的碳含量范围在20原子%至40原子%之间。

17. 根据权利要求16所述的方法，所述方法还包括在400至1000°C的温度下用尖峰退火处理所述碳掺杂的氧化硅膜。

18. 根据权利要求16所述的方法，所述方法还包括将所述碳掺杂的氧化硅膜暴露于UV光源。

19. 根据权利要求16所述的方法，其中在步骤h)中，在100°C至400°C的一个或多个温度下，将所得碳化硅膜暴露于氧源以将所述碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜。

制备具有高碳含量的含硅膜的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年8月29日提交的美国临时申请62/724,109的优先权，其全部内容为了所有允许的目的通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于制造电子器件的组合物和方法。更具体地，本发明涉及用于沉积高氧灰化抗性的含硅膜的化合物、组合物和方法，所述膜例如但不限于碳化硅膜、碳掺杂氧化硅膜和碳掺杂氧氮化硅膜。

背景技术

[0004] 美国专利No.8,575,033描述了在衬底表面上沉积碳化硅膜的方法。该方法包括使用气相碳硅烷前体，并可采用等离子体增强原子层沉积工艺。

[0005] 美国公开No.2013/022496教导了一种通过原子层沉积(ALD)在半导体衬底上形成具有Si-C键的介电膜的方法，该方法包括以下步骤：(i)将前体吸附在衬底的表面上；(ii)使吸附的前体和反应物气体在表面上反应；和(iii)重复步骤(i)和(ii)以在衬底上形成具有至少Si-C键的介电膜。

[0006] PCT公开No.W014134476A1描述了用于沉积包含SiCN和SiOCN的膜的方法。某些方法涉及将衬底表面暴露于第一和第二前体，该第一前体具有式 $(X_yH_{3-y}Si)_zCH_{4-z}$ 、 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)(SiX_pH_{2-p})$ 或 $(X_yH_{3-y}Si)(CH_2)_n(SiX_yH_{3-y})$ ，其中X是卤素，y的值在1和3之间，z的值在1和3之间，p的值在0和2之间，n的值在2和5之间，并且该第二前体包含还原胺。某些方法还包括将衬底表面暴露于氧源以提供包括碳掺杂的氧化硅的膜。

[0007] 美国公开No.2014/287596A描述了一种制造半导体器件的方法，包括通过执行预定次数的循环在衬底上形成含硅、氧和碳的薄膜的步骤，该循环包括：供应含硅、碳和卤素元素并且具有Si-C键的前体气体以及第一催化气体到衬底；和向衬底供应氧化气体和第二催化气体。

[0008] 美国专利No.9,343,290B描述了一种制造半导体器件的方法，该方法包括通过执行预定次数的循环在衬底上形成氧化物膜的步骤。该循环包括将前体气体供应到衬底；和向衬底供应臭氧气体。在供应前体气体的操作中，前体气体在不向衬底供应催化气体的状态中供应到衬底，并且在供应臭氧气体的操作中，臭氧气体在将基于胺的催化气体供应到衬底的状态中供应到衬底。

[0009] 美国专利No.9,349,586B公开了一种具有所需抗蚀刻性和低介电常数的薄膜。

[0010] 美国公开No.2015/0044881A描述了一种以高可控性形成含有高浓度碳的膜的方法。制造半导体器件的方法包括通过执行预定次数的循环在衬底上形成含硅、碳和预定元素的膜。预定元素是氮和氧之一。该循环包括供应含每1mol至少两个硅原子、碳和卤素元素的前体气体以向衬底赋予Si-C键，并将包含预定元素的改性气体供应到衬底。

[0011] 美国专利No.9,234,276公开了用于提供SiC膜的方法和系统。可以在使用一种或

多种具有 ≥ 1 个Si-H键和/或Si-Si键的含Si前体的工艺条件下提供SiC层。含Si前体也可具有 ≥ 1 个Si-O键和/或Si-C键。处于基本上低能态的一种或多种自由基物质可以与含Si前体反应以形成SiC膜。 ≥ 1 种自由基物质可以在远程等离子体源中形成。

[0012] PCT公开No.W012039833A描述了在衬底上形成碳化硅的方法。描述了形成碳化硅的原子层沉积方法,其中式 $Si_nH_aX_b$ (其中n=1-5,a+b=2n+2,a>0,并且X=F、Cl、Br、I)的第一反应物气体和式 $MR_{3-b}Y_b$ (其中R是含烃取代基,Y是卤离子、氢离子或其他配体,并且b=1-3)的第二反应物气体被依次沉积在衬底上,然后暴露于等离子体。该过程可以重复多次以沉积多个碳化硅层。

[0013] 美国专利No.9,455,138公开了一种通过等离子体增强原子层沉积(PEALD)以 ≥ 1 个工艺循环在衬底上的沟槽中形成介电膜的方法,每个工艺循环包括:(i)以脉冲进料含硅前体,(ii)在不存在含氮气体的情况下以30~800sccm的流速供应含氢的反应物气体,(iii)将稀有气体供应到反应空间,和(iv)在反应空间中存在反应物气体和稀有气体、并且不存在任何前体的情况下施加RF功率,从而以小于每个循环一个原子层厚度的生长速率在衬底上形成构成介电膜的单层。

[0014] 美国专利No.7,722,546公开了一种通过循环沉积在半导体衬底上形成具有Si-C键和/或Si-N键的介电膜的方法,并且包括以下步骤:(i)在放置半导体衬底的反应空间中使用含Si前体和反应物气体进行循环沉积的一个或多个循环;和(ii)在步骤(i)之前或之后,在不供应含Si前体而供应稀有气体和处理气体的同时向反应空间施加RF功率脉冲,由此具有Si-C键和/或Si-N键的介电膜形成在半导体衬底上。

[0015] 题为“Highly Stable Ultrathin Carbosiloxane Films by Molecular Layer Deposition”(Han,Z.et al.,Journal of Physical Chemistry C,117,19967(2013))的参考文献教导了使用1,2-双[(二甲基氨基)二甲基甲硅烷基]乙烷和臭氧生长碳硅氧烷膜。热稳定性表明膜在高达40℃时是稳定的,在60℃下几乎没有厚度损失。

[0016] Liu et al,Jpn.J.Appl.Phys.,38,3482-3486(1999)教导了在使用旋涂技术沉积的聚倍半硅氧烷上使用 H_2 等离子体。 H_2 等离子体提供稳定的介电常数并改善膜的热稳定性和 O_2 灰化(等离子体)处理。

[0017] Kim et al,Journal of the Korean Physical Society,40,94(2002)教导了在PECVD碳掺杂的氧化硅膜上的 H_2 等离子体处理改善了漏电流密度(4-5个数量级),同时介电常数从2.2增加到2.5。在 H_2 等离子体后碳掺杂氧化硅膜在氧灰化工艺期间具有较少的损伤。

[0018] Posseme et al,Solid State Phenomena,103-104,337(2005)教导了在碳掺杂的氧化硅PECVD膜上的 H_2 /惰性等离子体处理。在 H_2 等离子体处理后k没有,表明没有本体改变。

[0019] 上文确定的专利、专利申请和出版物的公开内容通过引入并入本文。

[0020] 本领域需要提供一种组合物和使用该组合物的方法,其用于沉积高碳含量掺杂的含硅膜以用于电子工业中的某些应用。还需要这种膜具有约10原子%或更高的碳含量,如通过X射线光电子能谱(XPS)测量的。

发明内容

[0021] 上述需求在一个方面中通过提供一种经由等离子体ALD工艺形成碳掺杂氧化硅膜

的方法得到满足。根据该方法,将包括表面特征的衬底引入反应器中。将反应器加热到最高约400℃范围的一个或多个温度。反应器可以保持在100托或更低的压力下。至少一种具有两个Si-C-Si键的硅前体引入反应器中以在所述衬底上形成化学吸附层,所述硅前体选自1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、和1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷。

[0022] 用合适的惰性气体吹扫反应器中任何未消耗的前体和/或反应副产物。将包含氢的等离子体引入反应器中以与具有化学吸附的硅、氯/溴/碘和碳物质的化学吸附层反应。示例性等离子体包括但不限于氢、氦/氩、氢/氦、氢/氖或其组合,其原位或远程产生。

[0023] 然后,用合适的惰性气体再次吹扫反应器中的任何反应副产物。引入前体、根据需要吹扫、引入等离子体和根据需要再次吹扫的步骤可根据需要而重复以使如此沉积的碳化硅膜达到预定厚度。

[0024] 然后将所得碳化硅膜在大致环境温度至1000℃、优选约100℃至400℃的一个或多个温度下暴露于氧源以将氧引入膜中而产生碳掺杂的氧化硅膜。任选地,将碳掺杂的氧化硅膜暴露于选自氢、惰性气体及其组合的混合物的等离子体。通过这些步骤产生的碳掺杂氧化硅膜的碳含量范围为约20原子%至约40原子%,其基于XPS测量并且根据本发明方法形成。

[0025] 本发明的另一方面涉及碳掺杂的氧化硅膜,其介电常数k为5或更小,优选4或更小,最优选3或更小,并且碳含量为至少约20原子%,优选30原子%或更大,最优选35原子%或更大,其基于XPS测量并且根据本发明方法形成。

[0026] 本发明的另一方面涉及碳化硅膜,其介电常数k为9或更小,优选为8或更小,最优选为7或更小,并且碳含量为至少约20原子%,优选30原子%或更大,最优选35原子%或更大,其基于XPS测量并且根据本发明方法形成。

[0027] 上述需求和其他需求进一步通过用于将碳化硅膜沉积到衬底的至少一个表面上的方法而得到满足。根据该方法,将衬底提供于反应器中,并将反应器加热至约400℃至约600℃的一个或多个温度。将至少一种前体引入反应器中,所述前体选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷、1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环

丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷。然后将包含氢源的等离子体引入反应器中以与至少一部分前体反应而形成碳化硅膜。

[0028] 上述需求和其他需求还可通过经由等离子体增强ALD工艺形成碳化硅或碳掺杂氧化硅膜的另一种方法而得到满足。根据该方法，将包括表面特征的衬底引入反应器中。将反应器加热至最高约600°C范围的一个或多个温度。反应器可以保持在100托或更低的压力下。将至少一种具有一个Si-C-Si键的硅前体引入反应器中以在所述衬底上形成化学吸附层，所述硅前体选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷和1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷。

[0029] 用合适的惰性气体吹扫反应器中任何未消耗的前体和/或反应副产物。将包含氢的等离子体引入反应器中以与化学吸附层反应而形成碳化硅膜。

[0030] 然后，用合适的惰性气体再次吹扫反应器中的任何反应副产物。引入前体、根据需要吹扫、引入等离子体和根据需要再次吹扫的步骤可根据需要而重复以使碳化硅膜达到预定厚度。

[0031] 然后将所得碳化硅膜在大致环境温度至1000°C、优选约100°C至400°C的一个或多个温度下暴露于氧源以将碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜。然后，将碳掺杂的氧化硅膜暴露于包含氢的等离子体。通过这些步骤制备的碳掺杂氧化硅膜的碳含量范围为约20原子%至约40原子%。

具体实施方式

[0032] 在整个说明书中，术语“ALD或ALD样”是指包括但不限于以下过程的工艺：a) 将包含硅前体和反应性气体的每种反应物依次引入反应器，例如单晶片ALD反应器、半批式ALD反应器或批式炉ALD反应器；b) 通过将衬底移动或旋转到反应器的不同部分使包括硅前体和反应性气体的每种反应物暴露于衬底，并且每个部分通过惰性气幕分隔，即空间ALD反应器或辊对辊ALD反应器。

[0033] 在整个说明书中，术语“包含氢的等离子体”是指通过等离子体发生器原位或远程产生的反应性气体或气体混合物。气体或气体混合物选自氢气、氦气和氩气的混合物、氢气和氖气的混合物、氢气和氙气的混合物以及它们的组合。

[0034] 在整个说明书中，术语“惰性气体等离子体”是指通过等离子体发生器原位或远程产生的反应性惰性气体或惰性气体混合物。惰性气体或惰性气体混合物选自氦气、氖气、氩气及其组合。

[0035] 在整个说明书中，术语“灰化”是指使用包含氧源的等离子体（例如O₂/惰性气体等

离子体、 O_2 等离子体、 CO_2 等离子体、 CO 等离子体、 H_2/O_2 等离子体或其组合)在半导体制造工艺中去除光致抗蚀剂或碳硬掩模的过程。

[0036] 在整个说明书中,术语“抗损伤性”是指在氧灰化工艺后的膜性质。良好或高的抗损伤性定义为在氧灰化后的下列膜性质:膜介电常数低于4.5;与灰化前相比,本体碳含量(在膜内超过50埃的深度处)在5原子%内。通过在表面附近(小于50埃的深度)和本体(大于50埃的深度)的膜之间稀HF蚀刻速率的差异观察到的,小于50埃的膜被损伤。

[0037] 在整个说明书中,术语“烷基烃”是指直链或支链C₁至C₂₀烃、环状C₆至C₂₀烃。示例性的烃包括但不限于庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十二烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷。

[0038] 在整个说明书中,术语“芳烃”是指C₆至C₂₀芳烃。示例性的芳烃包括但不限于甲苯、均三甲苯。

[0039] 在整个说明书中,术语“催化剂”是指气相的路易斯碱,其可以在热ALD工艺过程中催化羟基和Si-C键之间的表面反应。示例性催化剂包括但不限于以下至少一种:基于环胺的气体,如氨基吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、哌嗪、哌啶、吡啶,或基于有机胺的气体如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、二异丙胺、叔丁胺。

[0040] 在整个说明书中,术语“有机胺”是指具有C₁至C₂₀烃、环状C₆至C₂₀烃的伯胺、仲胺、叔胺。示例性的有机胺包括但不限于甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、异丙胺、二丙胺、二异丙胺、叔丁胺。

[0041] 在整个说明书中,术语“硅氧烷”是指具有至少一个Si-O-Si键和C₄至C₂₀碳原子的直链、支链或环状液体化合物。示例性的硅氧烷包括但不限于四甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、1,1,1,3,3,5,5,5-八甲基三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷(OMCTS)。

[0042] 在整个说明书中,本文使用的术语“阶梯覆盖率”定义为在具有通孔或沟槽或两者的结构化或特征化衬底中沉积的膜的两个厚度的百分比,底部阶梯覆盖率是以下比率(以%计):特征底部的厚度除以特征顶部的厚度,而中间阶梯覆盖率是以下比率(以%计):特征侧壁的厚度除以特征顶部的厚度。使用本文所述方法沉积的膜表现出约80%或更高、或约90%或更高的阶梯覆盖率,这表明膜是保形的。

[0043] 本文描述了硅前体组合物和包含此类组合物的方法,以经由沉积工艺沉积碳掺杂(例如,通过XPS测量的具有约20原子%或更大的碳含量)的含硅膜,该沉积工艺例如但不限于等离子体增强原子层沉积工艺。使用本文所述的组合物和方法沉积的膜表现出极低的蚀刻速率,例如在稀氢氟酸中测量的热氧化硅的蚀刻速率的至多0.5倍(例如,在稀HF(0.5重量%)中约0.20 Å/s或更低或者约0.15 Å/s或更低)的蚀刻速率,或热氧化硅的蚀刻速率的至多0.1倍的蚀刻速率,或热氧化硅的蚀刻速率的至多0.05倍的蚀刻速率,或热氧化硅的蚀刻速率的至多0.01倍的蚀刻速率,同时表现出其它可调性质(例如但不限于密度、介电常数、折射率和元素组成)的可变性。

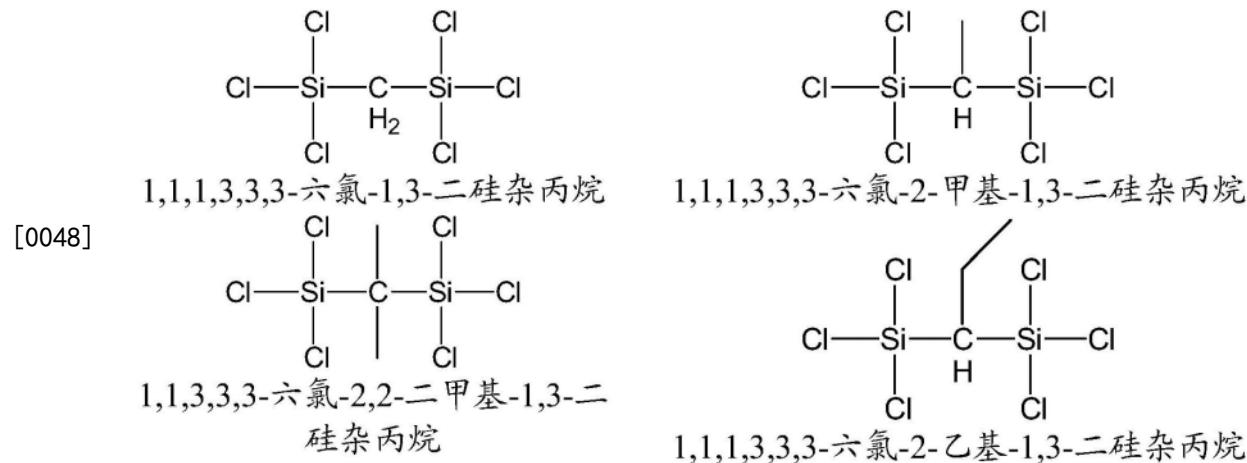
[0044] 在某些实施方式中,本文所述的硅前体及其使用方法以下列方式赋予一个或多个下列特征。首先,使用包含至少一个Si-C-Si键的硅前体和氮源形成如此沉积的、反应性的碳掺杂的氮化硅膜。不希望受任何理论或解释束缚,据信来自硅前体的Si-C-Si键保留在所得的如此沉积的膜中并提供如通过XPS测量的至少10原子%或更高(例如,约25至约50原子%,约30至约40原子%,并且在一些情况下约40至约50原子%碳)的高碳含量。其次,当在沉积工艺过程中,作为沉积后处理或其组合而间歇地将如此沉积的膜暴露于氧源(例如水)

时,膜中的氮含量的至少一部分或全部被转化为氧以提供选自碳掺杂氧化硅或碳掺杂氧氮化硅膜的膜。如此沉积膜中的氮作为一种或多种含氮副产物如氨或胺基团而释放。

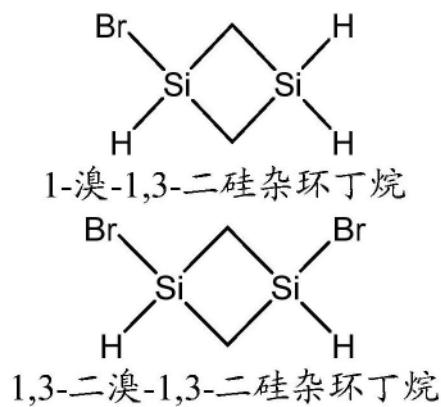
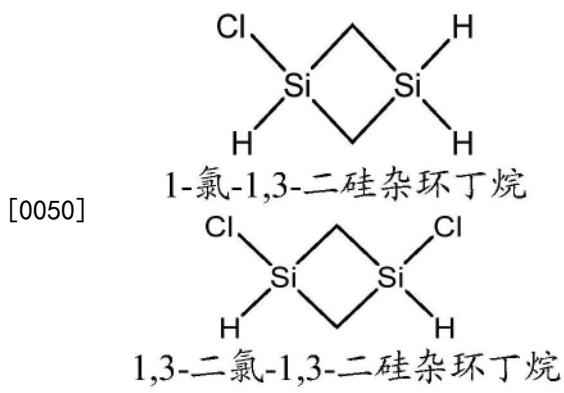
[0045] 在该实施方式或其他实施方式中,最终的膜是多孔的,可能主要是由于低密度,并且具有约1.7克/立方厘米(g/cc)或更小的密度以及在0.5重量%稀氟化氢中0.20 Å/s或更小的蚀刻速率、在0.5重量%稀氟化氢中0.10 Å/s或更小的蚀刻速率、在0.5重量%稀氟化氢中0.05 Å/s或更小的蚀刻速率、在0.5重量%稀氟化氢中0.01 Å/s或更小的蚀刻速率。

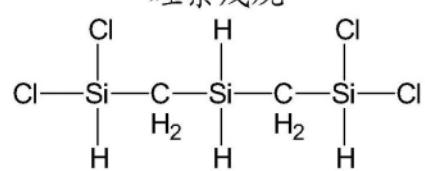
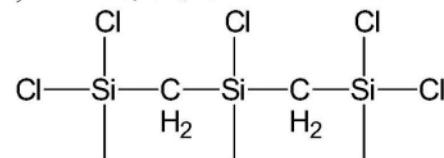
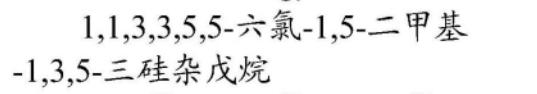
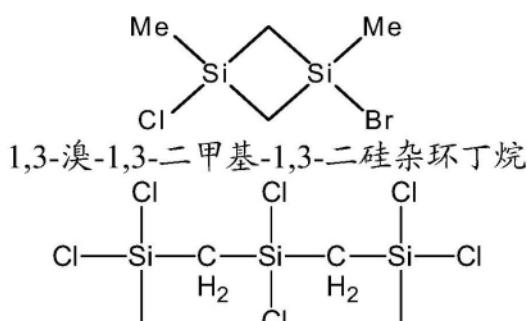
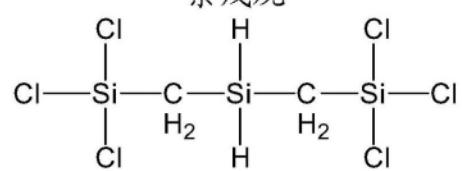
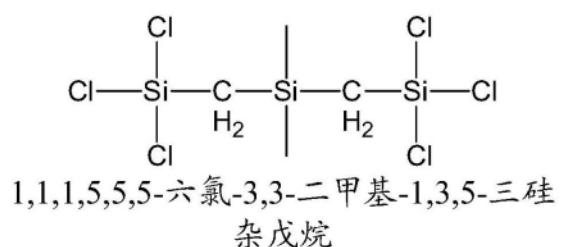
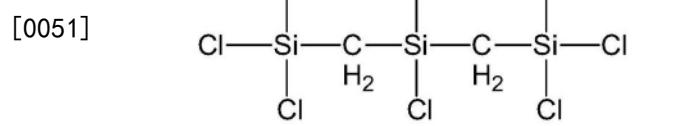
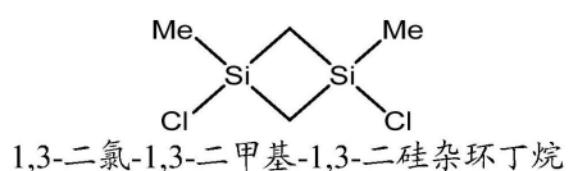
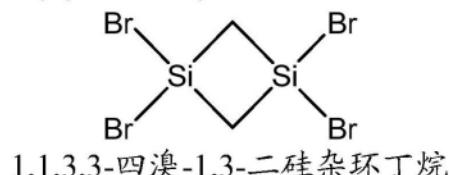
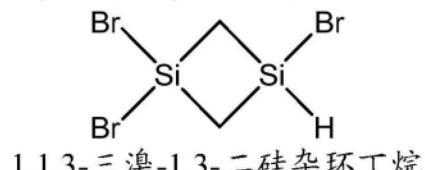
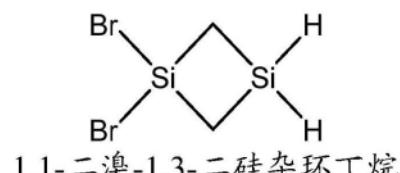
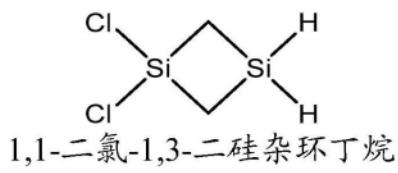
[0046] 在一个方面,用于沉积含硅膜的组合物包含:(a)至少一种具有一个Si-C-Si或两个Si-C-Si键的硅前体化合物,其选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷、1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷和1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷;和(b)至少一种溶剂。

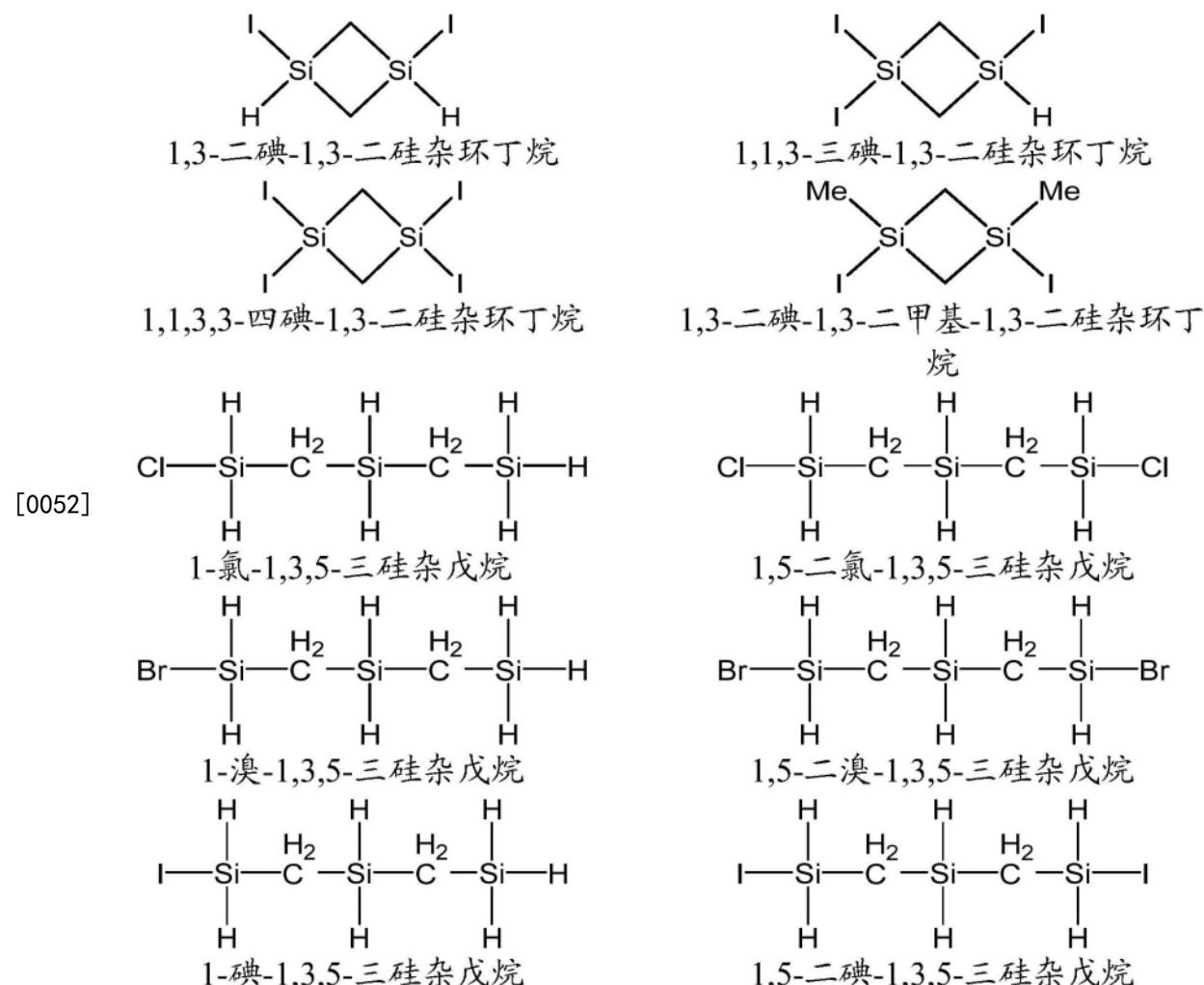
[0047] 表1.具有一个Si-C-Si键的硅前体



[0049] 表2.具有两个Si-C-Si键的硅前体







[0053] 在本文所述组合物的某些实施方式中,示例性溶剂可包括但不限于醚、叔胺、烷基烃、芳烃、叔氨基醚、硅氧烷及其组合。在某些实施方式中,具有一个Si-C-Si或两个Si-C-Si键的化合物的沸点与溶剂的沸点之间的差为40℃或更低。溶剂中硅前体化合物的重量%可以从1至99重量%、或10至90重量%、或20至80重量%、或30至70重量%、或40至60重量%、50至50重量%而变化。在一些实施方式中,可以使用常规的直接液体注射设备和方法,经由直接液体注射将组合物递送到用于含硅膜的反应室中。

[0054] 在本文所述方法的一个实施方式中,碳含量范围为20原子%至40原子%的碳化硅或碳掺杂的氧化硅膜使用等离子体增强ALD工艺沉积。在该实施方式中,该方法包括:

[0055] a. 将一个或多个包含表面特征的衬底放置在反应器中;

[0056] b. 将所述反应器加热到从环境温度到约600℃的一个或多个温度,并任选地将所述反应器保持在100托或更低的压力下;

[0057] c. 将至少一种具有一个Si-C-Si键的硅前体引入所述反应器中,所述硅前体选自1,1,1,3,3,3-六氯-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1,1,1,3,3,3-六氯-2,2-二甲基-1,3-二硅杂丙烷和1,1,1,3,3,3-六氯-2-乙基-1,3-二硅杂丙烷;

[0058] d. 用惰性气体吹扫从而移除未反应的硅前体,并且形成包含该吹扫气体和硅前体的组合物;

[0059] e. 将包含氢源的等离子体提供到所述反应器中以与表面反应而形成碳化硅膜;

- [0060] f. 用惰性气体吹扫以移除反应副产物；
- [0061] g. 重复步骤c至f以提供期望厚度的碳化硅膜；
- [0062] h. 任选地，在原位或在另一个室中，在大致环境温度至1000°C、或约100°C至400°C的一个或多个温度下，用氧源对碳化硅膜进行沉积后处理以将所述碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜；和
- [0063] i. 任选地，将碳掺杂的氧化硅膜沉积后暴露于包含氢的等离子体以改善膜性质，从而改善至少一种膜性质；
- [0064] j. 任选地，用在400至1000°C的温度下的热退火或尖峰退火(spike anneal)或用UV光源沉积后处理所述碳掺杂的氧化硅膜。在该实施方式或其他实施方式中，UV暴露步骤可以在膜沉积期间进行，或者在沉积完成时进行。
- [0065] 在一个实施方式中，衬底包括至少一个特征，其中该特征包括纵横比(aspect ratio)为1:9或更大、开口为180nm或更小的图案沟槽。
- [0066] 在本文所述方法的一个实施方式中，碳含量范围为20原子%至40原子%的碳化硅或碳掺杂的氧化硅膜使用等离子体增强ALD工艺沉积。在该实施方式中，该方法包括：
- [0067] a. 将一个或多个包含表面特征的衬底放置在反应器(例如，常规的ALD反应器)中；
- [0068] b. 将所述反应器加热到从环境温度到约400°C的一个或多个温度，并任选地将所述反应器保持在100托或更低的压力下；
- [0069] c. 将至少一种具有两个Si-C-Si键的硅前体引入所述反应器中，所述硅前体选自1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷，1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、和1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷；
- [0070] d. 用惰性气体吹扫；
- [0071] e. 将包含氢源的等离子体提供到所述反应器中以与表面反应而形成碳化硅膜；
- [0072] f. 用惰性气体吹扫以移除反应副产物；
- [0073] g. 重复步骤c至f以提供期望厚度的碳化硅膜；
- [0074] h. 任选地，在原位或在另一个室中，在大致环境温度至1000°C、或约100°C至400°C的一个或多个温度下，用氧源对碳化硅膜进行沉积后处理以将所述碳化硅膜转化为碳掺杂的氧化硅膜；和
- [0075] i. 任选地，将碳掺杂的氧化硅膜沉积后暴露于包含氢的等离子体以改善膜的物理性质中的至少一个；
- [0076] j. 任选地，用在400至1000°C的温度下的热退火或用UV光源沉积后处理所述碳掺

杂的氧化硅膜。在该实施方式或其他实施方式中,UV暴露步骤可以在膜沉积期间进行,或者在沉积完成时进行。

[0077] 在某些实施方式中,对于碳化硅的PEALD,硅与碳的比例为1:1的硅前体是优选的。合适的硅前体包括但不限于1,1,1,3,3,3-六氯-2-甲基-1,3-二硅杂丙烷、1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷和1,1,3,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷。不受理论束缚,据信这类前体可能具有提供化学计量的碳化硅的更高可能性。

[0078] 在某些实施方式中,所得的碳掺杂的氧化硅膜暴露于具有Si-Me或Si-H或两者的有机氨基硅烷或氯硅烷以在暴露于氢等离子体处理之前形成疏水性薄层。合适的有机氨基硅烷包括,但不限于,二乙氨基三甲基硅烷、二甲氨基三甲基硅烷、乙基甲氨基三甲基硅烷、叔丁氨基三甲基硅烷、异丙氨基三甲基硅烷、二异丙氨基三甲基硅烷、吡咯烷基三甲基硅烷、二乙氨基二甲基硅烷、二甲氨基二甲基硅烷、乙基甲基氨基二甲基硅烷、叔丁氨基二甲基硅烷、异丙氨基二甲基硅烷、二异丙氨基二甲基硅烷、吡咯烷基二甲基硅烷、双(二乙基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)二甲基硅烷、双(乙基甲基氨基)二甲基硅烷、双(二异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁氨基)二甲基硅烷、二吡咯烷基二甲基硅烷、双(二乙基氨基)二乙基硅烷、双(二乙基氨基)甲基乙烯基硅烷、双(二甲基氨基)甲基乙烯基硅烷、双(二异丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、双(异丙基氨基)甲基乙烯基硅烷、双(叔丁氨基)甲基乙烯基硅烷、二吡咯烷基甲基乙烯基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基甲基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基二甲基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基三甲基硅烷、三(二甲基氨基)苯基硅烷、三(二甲基氨基)甲基硅烷、二异丙基氨基硅烷、二仲丁氨基硅烷、氯二甲基硅烷、氯三甲基硅烷、二氯甲基硅烷和二氯二甲基硅烷。

[0079] 在另一个实施方式中,所得的碳掺杂的氧化硅膜暴露于具有Si-Me或Si-H或两者的烷氧基硅烷或环状烷氧基硅烷以在暴露于氢等离子体处理之前形成疏水性薄层。合适的烷氧基硅烷或环状烷氧基硅烷包括但不限于二乙氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基硅烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷或八甲基环四硅氧烷。不希望受任何理论或解释的束缚,据信由有机氨基硅烷或烷氧基硅烷或环状烷氧基硅烷形成的薄层可在等离子体灰化处理过程中转化为致密的碳掺杂氧化硅,从而进一步提高灰化抗性。

[0080] 在本文所述方法的另一个实施方式中,碳含量范围为30原子%到50原子%的碳化硅膜使用等离子体增强ALD工艺沉积。在该实施方式中,该方法包括:

[0081] a. 将一个或多个包含表面特征的衬底放置在反应器(例如,常规的ALD反应器)中;

[0082] b. 将所述反应器加热到约400°C至约600°C的一个或多个温度,并任选地将所述反应器保持在100托或更低的压力下;

[0083] c. 将至少一种具有两个Si-C-Si键的硅前体引入所述反应器中,所述硅前体选自1-氯-1,3-二硅杂环丁烷、1-溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三溴-1,3-二硅杂环丁烷、

1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3,3-四溴-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二氯-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-溴-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,1,3,3,5,5,5-八氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,3,5,5-六氯-1,5-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-3,3-二甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,3,5,5-五氯-1,3,5-三甲基-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,1,5,5,5-六氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,1,5,5-四氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,3-二碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-三碘-1,3-二硅杂环丁烷、1,1,3-四碘-1,3-二硅杂环丁烷、和1,3-二碘-1,3-二甲基-1,3-二硅杂环丁烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷、1-氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二氯-1,3,5-三硅杂戊烷、1-溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1,5-二溴-1,3,5-三硅杂戊烷、1-碘-1,3,5-三硅杂戊烷和1,5-二碘-1,3,5-三硅杂戊烷；

- [0084] d. 用惰性气体吹扫；
- [0085] e. 将包含氢源的等离子体提供到所述反应器中以与表面反应而形成碳化硅膜；
- [0086] f. 用惰性气体吹扫以移除反应副产物；
- [0087] g. 重复步骤c至f以提供期望厚度的碳化硅膜；
- [0088] h. 任选地，以400至1000°C的温度或UV光源或等离子体对碳化硅膜进行沉积后处理以将如此沉积的碳化硅膜进一步致密化。在该实施方式或其他实施方式中，UV暴露步骤可以在膜沉积过程中进行，或者在沉积完成时进行。

[0089] 在某些实施方式中，引入步骤中反应器的温度为大致室温(例如20°C)至约600°C范围的一个或多个温度。衬底温度的替代范围具有以下端点中的一个或多个：20、50、75、100、125、150、175、200、225、250、275、300、325、350、375、400、425、450、475和500°C。示例性温度范围包括以下：20至300°C、100至300°C或100至350°C。

[0090] 在另一个实施方式中，用于沉积含硅膜的容器包括一种或多种本文所述的硅前体化合物。在一个特定实施方式中，容器是至少一个具有诸如美国专利号US7334595、US6077356、US5069244和US5465766(其公开内容通过引用并入本文)中公开的设计的可加压容器(优选地是不锈钢的)。容器可以包括玻璃(硼硅酸盐或石英玻璃)或316、316L、304或304L型的不锈钢合金(UNS名称S31600、S31603、S30400、S30403)，其配有适当的阀门和配件，以允许将一种或多种前体递送到反应器以用于CVD或ALD工艺。在该实施方式或其他实施方式中，将硅前体提供于由不锈钢构成的可加压容器中，并且前体的纯度为98重量%或更高或者99.5%或更高，这适合于半导体应用。硅前体化合物优选基本上不含金属离子，例如Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Cr³⁺离子。如本文所用，涉及Al³⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Cr³⁺的术语“基本上不含”是指小于约5ppm(重量)、优选小于约3ppm、更优选小于约1ppm、最优选约0.1ppm，如通过XPS测量的。在某些实施方式中，如果需要，此类容器还可具有用于将前体与一种或多种另外的前体混合的装置。在这些或其他实施方式中，容器的内容物可以与另外的前体预混合。或者，硅前体和/或其他前体可以保持在单独的容器中或在具有分隔装置的单个容器中以用于在储存期间保持硅前体和其它前体分离。

[0091] 含硅膜沉积在诸如半导体衬底的衬底的至少一个表面上。在本文所述的方法中，衬底可以由本领域公知的各种材料构成和/或涂覆，包括硅(如晶体硅或非晶硅)、氧化硅、氮化硅、无定形碳、碳氧化硅、氮氧化硅、碳化硅、锗、锗掺杂硅、硼掺杂硅、金属(如铜、钨、

铝、钴、镍、钽)、金属氮化物如(氮化钛、氮化钽)、金属氧化物、III/V族金属或类金属(如GaAs、InP、GaP和GaN)的膜,以及它们的组合。这些涂层可以完全涂覆半导体衬底,可以是各种材料的多层,并且可以被部分蚀刻以暴露下面的材料层。表面还可以其上具有光致抗蚀剂材料,该光致抗蚀剂材料用图案曝光并显影以部分涂覆衬底。在某些实施方式中,半导体衬底包含至少一种选自孔、通孔、沟槽及其组合的表面特征。含硅膜的潜在应用包括但不限于用于FinFET或纳米片的低k间隔物,用于自对准图案化工艺的牺牲硬掩模(例如SADP、SAQP或SAOP)。

[0092] 用于形成含硅膜或涂层的沉积方法是沉积工艺。用于本文公开的方法的合适沉积工艺的实例包括但不限于化学气相沉积或原子层沉积工艺。如本文所用,术语“化学气相沉积工艺”是指其中衬底暴露于一种或多种挥发性前体的任何过程,所述前体在衬底表面上反应和/或分解以产生所需的沉积。如本文所用,术语“原子层沉积工艺”是指自限制的(例如,在每个反应循环中沉积的膜材料的量是恒定的)、顺序的表面化学,其将材料膜沉积到不同组成的衬底上。尽管本文中使用的前体、试剂和源有时可称为“气态的”,但应理解前体可以是液体或固体,其通过直接蒸发、鼓泡或升华在有或没有惰性气体的情况下输送到反应器中。在某些情况下,气化的前体可以通过等离子体发生器。

[0093] 在一个实施方式中,使用ALD工艺沉积含硅膜。在另一个实施方式中,使用CCVD工艺沉积含硅膜。在进一步的实施方式中,使用热ALD工艺沉积含硅膜。如本文所用的术语“反应器”包括但不限于反应室或沉积室。

[0094] 在某些实施方式中,本文公开的方法通过使用ALD或循环CVD方法避免前体的预反应,所述方法在引入反应器之前和/或期间分隔前体。在这方面,使用诸如ALD或CCVD工艺的沉积技术来沉积含硅膜。在一个实施方式中,通过ALD工艺在典型的单晶片ALD反应器、半批次ALD反应器或批式炉ALD反应器中通过将衬底表面交替暴露于一种或多种含硅前体、氧源、含氮源或其他前体或试剂来沉积膜。通过表面反应的自限式控制、每种前体或试剂的脉冲长度和沉积温度来进行膜生长。然而,一旦衬底表面饱和,膜生长就停止。在另一个实施方式中,通过将衬底移动或旋转到反应器的不同部分将包括硅前体和反应性气体的每种反应物暴露于衬底,并且每个部分通过惰性气幕分隔,即空间ALD反应器或辊对辊ALD反应器。

[0095] 取决于沉积方法,在某些实施方式中,本文所述的硅前体和任选的其它含硅前体可以以预定的摩尔体积或约0.1至约1000微摩尔引入反应器中。在该实施方式或其他实施方式中,可将前体引入反应器中预定的时间段。在某些实施方式中,该时间段为约0.001至约500秒。

[0096] 氧源可以以至少一种氧源的形式引入反应器中和/或可以附带地存在于沉积过程中使用的其他前体中。合适的氧源气体可包括例如空气、水(H₂O)(例如,去离子水、纯净水、蒸馏水、水蒸气、水蒸气等离子体、含氧水、空气,包含水和其他有机液体的组合物)、氧气(O₂)、氧等离子体,臭氧(O₃)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)、一氧化二氮(N₂O)、一氧化碳(CO)、过氧化氢(H₂O₂)、包含水的等离子体、包含水和氩的等离子体、过氧化氢、包含氢的组合物、包含氢和氧的组合物、二氧化碳(CO₂)、空气及其组合。在某些实施方式中,氧源包括氧源气体,其以约1至约10000平方立方厘米(sccm)或约1至约1000sccm的流速引入反应器中。氧源可以引入约0.1至约100秒范围的时间。

[0097] 在膜通过ALD或循环CVD工艺沉积的实施方式中,前体脉冲可具有大于0.01秒的脉

冲持续时间，并且氧源可具有小于0.01秒的脉冲持续时间，而水脉冲持续时间可以具有小于0.01秒的脉冲持续时间。

[0098] 在某些实施方式中，氧源连续地流入反应器，而前体脉冲和等离子体依次引入。前体脉冲可具有大于0.01秒的脉冲持续时间，而等离子体持续时间可在0.01秒至100秒的范围内。

[0099] 本文公开的沉积方法包括使用吹扫气体从反应器吹扫不需要的或未反应的材料的一个或多个步骤。用于吹扫掉未消耗的反应物和/或反应副产物的吹扫气体是不与前体反应的惰性气体。示例性吹扫气体包括但不限于氩气(Ar)、氮气(N₂)、氦气(He)、氖气(Ne)、氢气(H₂)及其组合。在某些实施方式中，将吹扫气体如Ar以约10至约10000sccm的流速供应进入反应器中约0.1至1000秒，从而吹扫可能残留在反应器中的未反应的材料和任何副产物。

[0100] 供应前体、含氢源和/或其他前体、源气体和/或试剂的相应步骤可以通过改变供应它们的时间来进行，以改变所得膜的化学计量组成。

[0101] 将能量施加到前体、还原剂(例如氢等离子体)、其他前体或其组合的至少一者上。这种能量可以通过但不限于热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋等离子体、高密度等离子体、电感耦合等离子体、X射线、电子束、光子、远程等离子体方法及其组合来提供。

[0102] 在某些实施方式中，次级RF频率源可用于改变衬底表面处的等离子体特性。在沉积涉及等离子体的实施方式中，等离子体产生过程可包括直接等离子体产生过程(其中在反应器中直接产生等离子体)；或者可选地远程等离子体产生过程(其中在反应器外部产生等离子体并供应到反应器中)。

[0103] 可以以各种方式将硅前体和/或其他含硅前体输送至反应室，例如CVD或ALD反应器。在一个实施方式中，可以使用液体输送系统。在一个替代实施方式中，可以采用组合的液体输送和闪蒸工艺单元，例如由Shoreview, MN的MSP Corporation制造的涡轮蒸发器，以使低挥发性材料能够以定量的方式输送，这导致可再现的运输和沉积而没有前体热分解。在液体输送配置中，本文所述的前体可以以纯液体形式输送，或者可以在溶剂制剂或包含其的组合物中使用。因此，在某些实施方式中，前体制剂可包括具有合适特性(如在给定的最终用途应用中可能理想的和有利的)的溶剂组分以在衬底上形成膜。

[0104] 在该实施方式或其他实施方式中，应当理解，本文描述的方法的步骤可以以各种顺序执行，可以顺序地或同时地(例如，在另一步骤的至少一部分期间)执行，以及以其任何组合方式执行。供应前体和含氮源气体的相应步骤可以通过改变供应它们的持续时间来进行以改变所得含硅膜的化学计量组成。

[0105] 在本文所述方法的另一个实施方式中，使膜或如此沉积的膜经受处理步骤。处理步骤可以在沉积步骤的至少一部分期间、在沉积步骤之后以及以其组合方式进行。示例性处理步骤包括但不限于通过高温热退火的处理、等离子体处理、紫外(UV)光处理、激光、电子束处理及其组合以影响膜的一种或多种性质。与在相同条件下用先前公开的硅前体沉积的膜相比，用具有一个或两个Si-C-Si键的硅前体沉积的膜具有改进的性质，例如但不限于：低于处理步骤之前膜的湿蚀刻速率的湿蚀刻速率；或高于处理步骤之前密度的密度。在一个特定实施方式中，在沉积工艺过程中，间歇地处理如此沉积的膜。这些间歇或沉积中处理可以在例如每个ALD循环之后、在一定数量的ALD之后进行，例如但不限于一(1)个ALD循

环、两(2)个ALD循环、五(5)个ALD循环或每十(10)个或更多ALD循环后。

[0106] 在其中膜用高温退火步骤处理的实施方式中，退火温度为至少100°C或高于沉积温度。在该实施方式或其他实施方式中，退火温度为约400°C至约1000°C。在该实施方式或其他实施方式中，退火处理可在真空(<760托)、惰性环境或含氧环境(例如H₂O、N₂O、NO₂或O₂)中进行。

[0107] 在膜用UV处理的实施方式中，将膜暴露于宽带UV，或者可选地，波长范围为约150纳米(nm)至约400nm的UV源。在一个特定实施方式中，在达到所需的膜厚度之后，如此沉积的膜在与沉积室不同的腔室中暴露于UV。

[0108] 在膜用等离子体处理的实施方式中，沉积如碳掺杂的氧化硅的钝化层以防止氯和氮污染物在随后的等离子体处理中渗透膜。可以使用原子层沉积或循环化学气相沉积来沉积钝化层。

[0109] 在膜用等离子体处理的实施方式中，等离子体源选自氢等离子体、包含氢和氦的等离子体、包含氢和氩的等离子体。氢等离子体降低膜介电常数并提高对后续等离子体灰化过程的损伤抗性，同时仍保持本体中的碳含量几乎不变。

[0110] 以下实施例说明了本发明的某些方面，并且不限制所附权利要求的范围。

[0111] 实施例

[0112] 在以下实施例中，除非另有说明，性质从沉积在作为衬底的硅晶片(电阻率为5-20Ω·cm,)上的样品膜获得。使用具有13.56MHz直接等离子体的喷头设计的CN-1反应器进行所有膜沉积。

[0113] 在典型的工艺条件下，除非另有说明，否则腔室压力固定在约1至约5托的压力下。额外的惰性气体用于维持腔室压力。

[0114] 膜沉积包括表2中列出的等离子体增强ALD的步骤。表2中的步骤a至d构成一个ALD或PEALD循环，并且除非另有说明，重复总共100或200或300或500次以获得所需的膜厚度。

[0115] 表2. 碳掺杂的氧化硅或碳化硅膜的PEALD中的沉积步骤

步骤	
[0116]	a 向反应器中引入硅前体的蒸气；另外的惰性气体用于维持腔室压力以提供化学吸附层
	b 用惰性气体从反应室吹扫未反应的硅前体
	c 引入等离子体源以与化学吸附层的表面反应并产生反应性位点
	d 吹扫掉反应副产物

[0117] 使用椭圆偏振计测量沉积膜的折射率(RI)和厚度。使用标准方程计算膜不均匀性：%不均匀性 = ((最大厚度-最小厚度) / (2*平均(avg)厚度))。使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱和X射线光电子能谱(XPS)分析膜结构和组成。用X射线反射法(XRR)测量膜的密度。湿蚀刻速率使用去离子水中约0.5重量%的氢氟酸(HF)进行。热氧化物晶片用作每批的参比以确认溶液浓度。在去离子水中0.5%HF的典型热氧化物晶片湿蚀刻速率为0.5 Å/s。

[0118] 实施例1：使用1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷和氢等离子体的PEALD碳化硅

[0119] 将硅晶片加载到配备了具有13.56MHz直接等离子体喷头设计的CN-1反应器中，并在腔室压力为2托的情况下加热至500℃。使用鼓泡或蒸气抽吸将1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷作为蒸气输送到反应器中。

[0120] ALD循环由表2中提供的工艺步骤组成，并使用以下工艺参数：

[0121] a.向反应器中引入1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷的蒸气

[0122] 氩气流：通过前体容器100sccm

[0123] 脉冲：2秒

[0124] 氢气流：500sccm

[0125] b.吹扫

[0126] 氢气流：500sccm

[0127] 吹扫时间：5秒

[0128] c.引入氢等离子体

[0129] 氢气流量：500sccm

[0130] 脉冲：5秒

[0131] 等离子体功率：100W

[0132] d.吹扫

[0133] 氢气流：500sccm

[0134] 吹扫时间：5秒

[0135] 步骤a至d重复500个循环以提供所需厚度的碳化硅，其组成为32.2原子%碳，62.7原子%硅和3.8原子%氧。折射率(RI)约为1.90。低于5原子%的氧表明该膜对氧源如空气是稳定的。因此，可以提供高质量的碳化硅。

[0136] 实施例2：用1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷和氢/氩等离子体的PEALD碳化硅

[0137] 将硅晶片加载到配备了具有13.56MHz直接等离子体喷头设计的CN-1反应器中，并在腔室压力为2托的情况下加热至500℃。使用鼓泡或蒸气抽吸将1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷作为蒸气输送到反应器中。

[0138] ALD循环由表2中提供的工艺步骤组成，并使用以下工艺参数：

[0139] a.向反应器中引入1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷的蒸气

[0140] 氩气流：通过前体容器100sccm

[0141] 脉冲：2秒

[0142] 氩气流：100sccm

[0143] 氢气流：500sccm

[0144] b.吹扫

[0145] 氩气流：100sccm

[0146] 氢气流：500sccm

[0147] 吹扫时间：5秒

[0148] c.引入氢等离子体

[0149] 氩气流：100sccm

[0150] 氢气流：500sccm

[0151] 脉冲：5秒

- [0152] 等离子体功率:100W
- [0153] d.吹扫
- [0154] 氩气流:100sccm
- [0155] 氢气流:500sccm
- [0156] 吹扫时间:5秒
- [0157] 步骤a至d重复500个循环以提供所需厚度的碳化硅,其组成为37.9原子%碳、52.4原子%硅和7.7原子%氧。折射率(RI)约为1.90。该实验表明,较高的沉积温度可以提供稳定的碳化硅,且如此沉积的膜对氧源如空气的反应性较低,因此在暴露在空气中后提供较低的氧含量。
- [0158] 实施例3:用1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷和氢/氦等离子体的PEALD碳掺杂氧化硅
- [0159] 将硅晶片加载到配备了具有13.56MHz直接等离子体喷头设计的CN-1反应器中,并在腔室压力为2托的情况下加热至300℃。使用鼓泡或蒸气抽吸将1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷作为蒸气输送到反应器中。
- [0160] ALD循环由表2中提供的工艺步骤组成,并使用以下工艺参数:
- [0161] a.向反应器中引入1,1,3,3-四氯-1,3-二硅杂环丁烷的蒸气
- [0162] 氩气流:100sccm
- [0163] 氢气流:250sccm
- [0164] 氦气流:250sccm
- [0165] 脉冲:3秒
- [0166] b.吹扫
- [0167] 氢气流:250sccm
- [0168] 氦气流:250sccm
- [0169] 吹扫时间:5秒
- [0170] c.引入氢等离子体
- [0171] 氢气流:250sccm
- [0172] 氦气流:250sccm
- [0173] 脉冲:5秒
- [0174] 等离子体功率:300W
- [0175] d.吹扫
- [0176] 氢气流:250sccm
- [0177] 氦气流:250sccm
- [0178] 吹扫时间:5秒
- [0179] 步骤a至d重复300个循环以提供所需厚度的碳化硅。将所得膜暴露于空气中,并且XPS测量提供36.2原子%碳、36.3原子%硅和20.3原子%氧的组成。折射率(RI)约为1.90。这些实施例表明,如此沉积的碳化硅在较低的沉积温度(300℃)下是不稳定的,并且对氧源(如空气)具有反应性,从而使得出人意料地形成碳含量高于30原子%的碳掺杂氧化硅。
- [0180] 尽管参考了上述某些具体实施方式和工作实施例进行了说明和描述,但本发明并不旨在仅限于所示的细节。相反,可以在权利要求的等同范围和范畴内对细节进行各种修

改,而不背离本发明的精神。例如,本文中广泛引用的所有范围都明确旨在包括落入其较宽范围内的所有较窄范围。