

公告本

90 3 10 年 月 日 修正

申請日期：88.6.5 案號：88109373

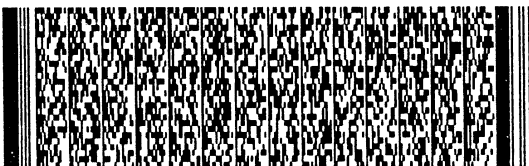
類別：C23C16/42

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

498109

一、 發明名稱	中文	使用二(叔丁基氨基)矽烷沉積二氧化矽、氧氮化矽和氮化矽的方法
	英文	PROCESSES FOR THE DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE, SILICON OXYNITRIDE AND SILICON NITRIDE USING BIS(TERTIARYBUTYLAMINO)SILANE
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 拉維·庫馬·拉山曼 2. 大衛·亞倫·羅伯茲 3. 亞瑟·肯尼斯·何奇伯格
	姓名 (英文)	1. Ravi Kumar Laxman 2. David Allen Roberts 3. Arthur Kenneth Hochberg
	國籍	1. 印度 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國加州英西尼塔斯·艾維尼塔佛羅里斯1829號 2. 美國加州伊斯可迪多·艾芬佛里斯路20020號 3. 美國加州沙拉那海灘·聖塔桂塔1037號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 氣體產品及化學品股份公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國賓州艾倫鎮漢彌爾頓大道7201號
	代表人 姓名 (中文)	1. 威廉·F·馬許
	代表人 姓名 (英文)	1. William F. Marsh



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1998/06/11 09/095,818

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景：

本發明涉及領域為使用一種新型有機矽源材料，即二(叔丁基氨基)矽烷進行二氧化矽和氮化矽膜的化學氣相沉積。本發明使利用同樣的有機矽源、溫度和壓力，只是改變反應氣體就能沉積出不同的介電材料。

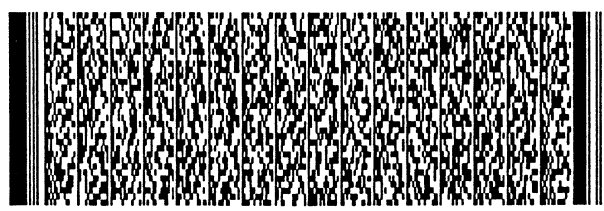
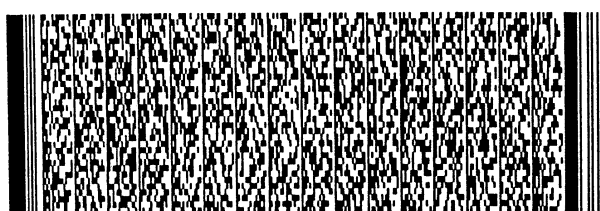
在製造半導體元件時，化學惰性的介電材料，像二氧化矽、氮化矽和氮化矽膜的鈍性薄層是很重要的。這些介電膜薄層的功能是作為擴散遮蓋層、氧化屏蔽層、具有高介電擊穿電壓的金屬間介電材料和作為鈍化層。

對於半導體工業的標準二氧化矽和氮化矽生長方法是在高於 400°C 的熱壁上進行低壓化學氣相沉積。

使用矽烷和氧在 400°C 以上，通過在 800°C 以上用二氯矽烷和 N_2O ，和用四乙氧基矽烷在 650°C 以上，在大量矽晶片上進行二氧化矽沉積。使用二氯矽烷、 N_2O 和 NH_3 在 750°C 以上，得到氮化矽的沉積物。見葛雷E. 麥高列(Gary E. McGuire)編的《半導體和加工技術手冊》

(Semiconductor and Process technology handbook) 新澤西，諾葉斯(Noyes)出版社(1988)289至301頁；和沃爾夫(Wolf)、斯塔里(Stanley)和塔白特(Talbert)、里查德(Richard) N. 著的《對於超大型積體電路 ERA的矽加工》(Silicon Processing for VLSI ERA)，拉的斯(Lattice)出版社，加利福尼亞，日落灘(Sunset Beach)，(1990)，20至22頁，327至330頁。

一般使用更高的溫度以得到最好的薄膜性能。在這些



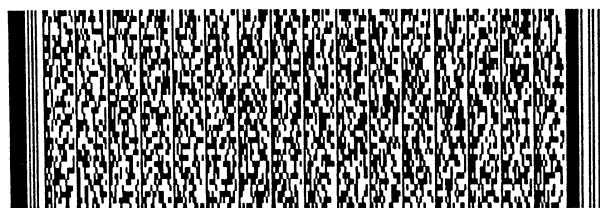
五、發明說明 (2)

方法中有許多缺點，其中一些缺點如下：

i) 矽烷和二氯矽烷是能自然而有毒的壓縮氣體；ii) 帶有二氯矽烷的氧化物沉積物需要很高的溫度，而且具有很低的沉積速度。該薄膜可能含有氯，有明顯的粒子污染問題；iii) 使用矽烷形成的薄膜是疏鬆的且具有潮解性。該方法需要昂貴的"隔離舟皿"，以得到均勻可用的沉積薄膜。氧/矽烷比例上的小偏差可以產生會導致明顯粒子污染的均相反應。

A. K. 霍赫貝格(Hochberg)和D. L. 奧梅雷(O'Meara)在《材料研究學會討論紀要》《Mat. Res. Soc. Symp. Proc》204卷(1991)509-514頁報導了使用二乙基矽烷與氨和 N_2O 通過低壓化學氣相沉積法進行氮化矽和氧氮化矽的沉積。在 $650-700^\circ C$ 的溫度下進行此沉積。在高於 $650^\circ C$ 的溫度下得到可用的沉積速度，在更低的溫度下則沉積速度下降到4埃/分以下。在低壓化學氣相沉積方法中，含有直接Si-C碳鍵的前體在薄膜中導致碳污染。無碳沉積需要大於5:1的氮與前體之比。在氮濃度較低的情況下，發現薄膜含有碳。二乙基矽烷+氨的方法一般需要加蓋舟皿以改進晶片材料均勻性。

日本專利6-132284描述了在氮或氨存在下，用具有通式 $(R_1R_2N)_nSiH_{4-n}$ (其中 R_1 和 R_2 範圍為H-、 CH_3 -、 C_2H_5 -、 C_3H_7 -、 C_4H_9 -)的有機矽烷，通過電漿體增強化學氣相沉積和熱化學氣相沉積的方法沉積氮化矽。這裡所述的前體是叔胺，而且不含有像本發明情況下的NH鍵。在 $400^\circ C$ 的溫



五、發明說明 (3)

度和80-100托的壓力下，在單晶片反應器中進行沉積實驗。在這些膜中的Si:N比是0.9（在 Si_3N_4 膜中的Si:N比是0.75），而且在沉積的膜中含有氫。丁基自由基是在異丁基的形式下。

1997年10月2日申請的美國專利申請SN 08/942,996公開了使用氮和通式為 $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{SiH}_2$ 的矽烷在基底上進行低壓化學氣相沉積的一種方法。

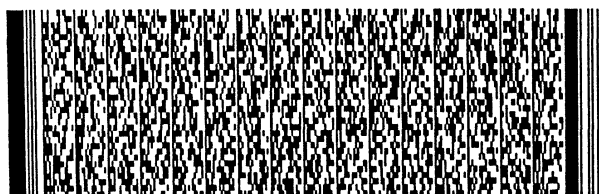
美國專利5,234,869和R. G. 高登(Gordon)以及D. M. 霍夫曼(Hoffman)在《化學材料》(Chem. Mater.)第2卷(1990)，482-484頁公開了另一種嘗試，來減少涉及氨基矽烷，比如四(二甲基氨基)矽烷的碳的數量。在1毫托至10托的壓力下，沉積溫度範圍為300-1000℃。由於直接Si-N鍵的存在和Si-C鍵的不存在預期在膜中具有較低的碳濃度。然而，這類前體具有三個主要的缺點。

1) 它們含有N-甲基，甲基傾向於容易遷移到矽的表面，在化學氣相沉積的過程中以碳污染膜。為了降低碳量，該方法涉及高溫（高於700℃）和高氮比（大於10:1）。隨著氮比的增加，由於反應物的耗盡，沉積速度急劇下降。

2) 它們不含有NH鍵，也不涉及仲矽烷。

3) 在較低的溫度下，沉積速度和均勻性都很差(>5%)。

已有技術試圖在高於550℃的溫度下，以高沉積速度和低的氫、碳污染製造二氧化矽和氧氮化矽。然而，已有



五、發明說明 (4)

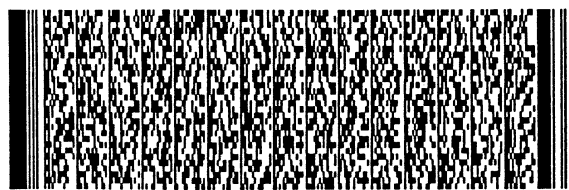
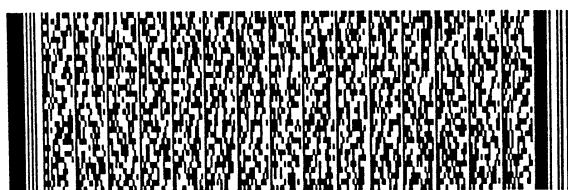
技術並沒有成功地用一種矽前體同時實現這些目標。本發明解決了已有技術的這些問題，使用單一的前體形成二氧化矽和氧氮化矽（以及氮化矽），這樣就避免了電漿態沉積的問題，在低熱條件下操作（ $< 600^{\circ}\text{C}$ ），避免了Si-C鍵，以減少所得到膜的碳污染，具有較低的氮污染，以及避免了氯污染，而且在低壓（20毫托至2托）直至大氣壓下，在成批的製造爐中（每批100片或更多）或單晶片反應器中操作，下面將更詳細地描述。

發明要旨：

本發明是一種在基底上沉積選自由二氧化矽和氧氮化矽所組成的族群的含氧矽化合物膜的方法，該方法通過在高溫下讓二（叔丁基氨基）矽烷，當所述矽化合物是二氧化矽時與選自由氧、臭氧和其混合物所組成的族群的反應氣體反應，或者當所述矽化合物是氧氮化矽時與選自由氧化氮、氮和其混合物所組成的族群的反應氣體反應來進行。

為了形成二氧化矽膜，讓二（叔丁基氨基）矽烷和氧或臭氧在反應管筒中，能在高溫下，優選地在 $500-800^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行反應。為了形成氧氮化矽膜，讓二（叔丁基氨基）矽烷和 N_4O 、 NO_2 或 NO 在氮存在或不存在下，在反應管筒中，能在高溫下，優選地在 $500-800^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行反應。為了得到所需O/N比的膜的成分通過改變如實驗章節所述的混合反應氣體的比例很容易實現。

壓力優選大約是在20毫托至1大氣壓範圍。



五、發明說明 (5)

反應氣體 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 或混合氣體與二(叔丁基氨基)矽烷的莫耳比優選大於大約1:1。

基底優選是矽。

基底優選是一電子元件。

基底也優選是一平板顯示器。

在一優選的實施例中，本發明是在反應區進行化學氣相沉積二氧化矽，包括如下步驟：

a) 在該區內將基底加熱至大約 $500-800^\circ C$ 的溫度範圍；

b) 在反應區內保持基底在大約20毫托至1大氣壓的壓力下；

c) 向反應區引入反應氣體氧和通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷，使反應氣體與矽烷反應；以及

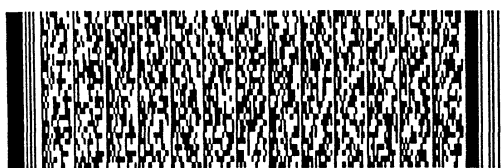
d) 保持a)至c)的條件，使得足以引起二氧化矽膜沉積到該基底上。

在另一個實施例中，本發明是在反應區進行化學氣相沉積氮化矽，包括如下步驟：

a) 在該區內將基底加熱至大約 $500-800^\circ C$ 的溫度範圍；

b) 在該區內保持基底在大約20毫托至1大氣壓的範圍壓力下；

c) 向反應區引入選自由 N_2O 、 NO 、 NO_2 和其混合物所組成的族群的反應氣體、氮和通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷，使反應氣體與矽烷反應；以及



五、發明說明 (6)

d) 保持a) 至c) 的條件，使得足以引起氧氮化矽膜沉積到該基底上。

在又一個實施例中，本發明是一種在一反應區內在一基底上化學氣相沉積選自由二氧化矽、氧氮化矽和氮化矽所組成的族群的一疊層矽化合物的方法，該方法包括如下步驟：

a) 在該區內將基底加熱至大約500-800℃的溫度範圍；

b) 在該區內保持基底在大約20毫托至1大氣壓範圍的壓力下；

c) 向該區引入通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷；

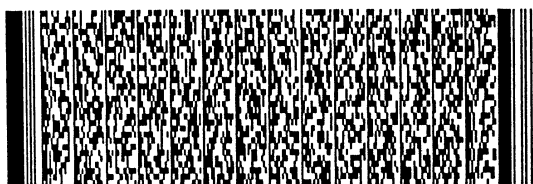
d) 向該反應區引入不同量反應氣體選自由 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 和其混合物所組成的族群，它們適合於進行多疊層沉積含有矽和一個或多個氧、氮和其混合物的矽化合物膜，其中每個疊層可以具有不同量的氧、氮和其混合物，然後使反應氣體與矽烷反應；以及

e) 保持a) 至c) 的條件，使得足以引起矽化合物膜的多疊層沉積到該基底上。

圖示之簡單說明：

圖1是使用二(叔丁基氨基)矽烷和氧時，二氧化矽的沉積速度和溫度的關係圖。

圖2是表明改變 N_2O 對 NH_3 的比例影響氧氮化矽的FTIR譜圖。



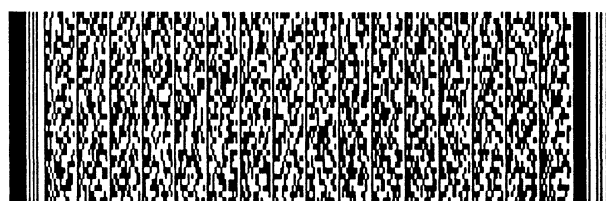
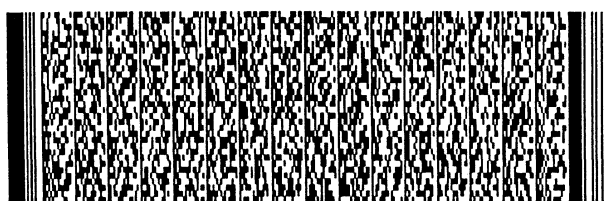
五、發明說明 (7)

圖3是折射指數作為反應氣體 NH_3 和 NO_2 以及 O_2 的函數的變化圖。

發明之詳細說明：

在製造超大型積體電路(VLSI)元件時使用許多種類的"薄膜"。這些沉積薄膜可以是金屬的、半導體的或者是絕緣體的。這些薄膜可以是熱生長的，或者是使用低壓化學氣相沉積(LPCVD)從蒸汽相沉積的。對於在微處理器和隨機存取存儲元件製造的許多應用中，超大型積體電路技術需要很薄的絕緣體。優先使用二氧化矽作為介電材料，因為它容易沉積在 SiO_2/Si 界面上和具有優異的性能。與二氧化矽相比，氮化矽具有另一些優點，其中某些優點包括抗擴散位阻的雜質和摻質、高介電擊穿電壓、優異的機械性能和 Si_3N_4 的固有惰性。在沉積氮化矽之前沉積一薄層氧氮化矽，或者用氧氮化矽取代氮化矽可以降低金屬氮氧化物和半導體(MNOS)元件的電荷轉移。

在超大型積體電路製造中，要滿足一系列嚴格的化學的、結構的、工藝的和電學的要求。薄膜的純度、厚度、均勻度和沉積速度是一些需要嚴格控制的參數，以便製造出亞微米級特性的元件。如果能夠在低於 850°C 的溫度下進行沉積工藝，在製造方法和元件性能方面都有許多優點。在低於 600°C 的同樣溫度下，用於沉積不同氧和氮濃度的一疊介電質，使之在大晶片表面和批量大晶片具有均勻可用膜均勻的矽源材料還未見報導。一種安全、可靠的



五、發明說明 (8)

低溫介電材料源在其它技術中具有應用，比如平面顯示元件、其它的電子和非電子基底或化合物半導體元件製造中。

本發明涉及在同樣意外低的溫度下，以二(叔丁基氨基)矽烷作為一類氨基矽烷沉積具有優異均勻度的二氧化矽和氧氮化矽。

二(叔丁基氨基)矽烷 (BTBAS) 具有如下的通式：

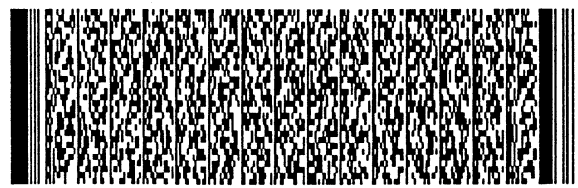
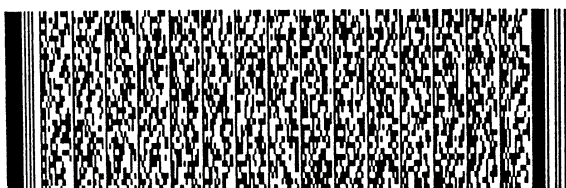


沉積膜具有優異的均勻度，而且不含有氯化銨和氯污染。含有配位體的類似氨基矽烷如正丁胺和四(二乙基氨基)矽烷，在如此低的溫度下通過低壓化學氣相沉積方法不能沉積出無碳的膜，或者反之膜的均勻度極差。

二(叔丁基氨基)矽烷的明顯的優點可以認為來自二(叔丁基氨基)矽烷中叔丁基胺配位體的固有性能。在二(叔丁基氨基)矽烷裂解的過程中，可以很容易以亞異丁基的形式除去叔丁基胺配位體。亞異丁基是很穩定的，容易離去的基團，因此在沉積的過程中不會造成污染膜。與二烷基氨基矽烷相比，叔丁基氨基基團比二烷基胺的鹼性大，因為在叔丁基氨基基團中存在氮-氫鍵。N-H鍵的存在，可以使活潑的 β -氫化物容易轉化，造成二氨基矽烷和將叔丁基裂解為亞異丁基。

二(叔丁基氨基)矽烷的其它優點可以概括如下：

1) 它是在40-45℃下汽壓為705托的揮發性非自燃穩定液體。



五、發明說明 (9)

2) 它在前體中沒有任何氯。二氯矽烷中的Si-Cl鍵會在氮化矽的沉積過程中導致形成氯化銨，它沉積在管筒的背端，需要經常清洗。

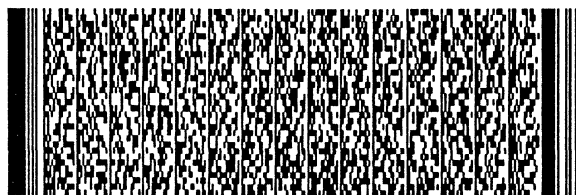
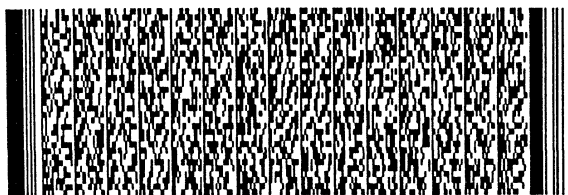
3) 前體不含有直接的Si-C鍵，得到的二氧化矽和氮化矽膜具有很低的碳含量。

4) 叔丁基氨基配位體表現為很好的離去基團(leaving group)，形成亞異丁基，在裂解過程中很容易除去。據認為這部份是因為該化合物具有N-H鍵。這個額外的優點有助於很乾淨地除去所有的碳，而不會污染沉積的膜。

5) 二(叔丁基氨基)矽烷中的空間位阻有助於增大該分子在基底表面上的遷移性，這就導致較高的均勻度。

二(叔丁基氨基)矽烷化合物比單-、三-或四(叔丁基氨基)矽烷同系物更有用，因為單同系物不穩定，三取代同系物具有明顯的運輸問題，而四(叔丁基氨基)矽烷同系物具有低得多的汽壓，由於配位體在單個矽原子上的空間位阻而不容易合成，因此，對於工業上的使用是不適當的。與其它的烷基氨基矽烷相比，上面討論的N-H鍵性能是一附加優點。

為了形成二氧化矽膜，讓二(叔丁基氨基)矽烷與 O_2 、 O_3 或混合物在反應器管筒中，在高溫下，優選 $500-800^\circ C$ 下進行反應。為了形成氮化矽膜，讓二(叔丁基氨基)矽烷與 N_2O 、 NO_2 或NO加上 NH_3 在反應器管筒中，在高溫下，優選 $500-800^\circ C$ 下進行反應。可以通過按照所需改變反應氣



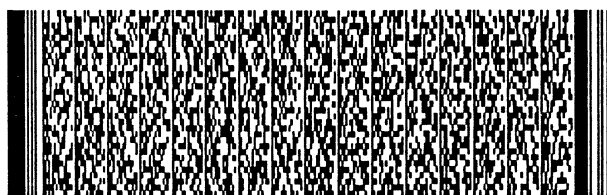
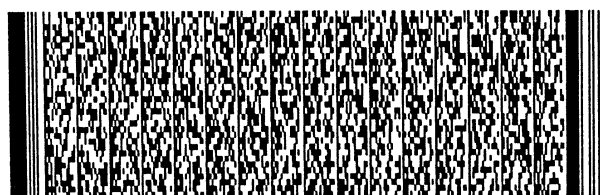
五、發明說明 (10)

體的比例來改變氧氮化矽中的O/N比。令人意外的是，在這些低溫度下在二(叔丁基氨基)矽烷中加入NO或 N_2O 不形成二氧化矽，這和使用二氯矽烷和 N_2O 正好相反。

對於含有最終沉積膜疊的每層來說，僅僅通過改變與二(叔丁基氨基)矽烷反應的反應氣體 O_2 、 O_3 、 N_2O 、NO、 NO_2 、 NH_3 和混合物的濃度，就可以沉積出矽化合物膜的疊層，其中每層都具有可能不同的逐層變化的氧和氮的濃度，從對於特定的一層或幾層以二氧化矽形式存在的全部矽和氧，經過對於特定的一層或幾層以氧氮化矽形式存在的各種濃度的矽、氧和氮，直至對於特定的一層或幾層以氮化矽形式存在的矽和氮。

化學氣相沉積可以分為幾類：a) 氣相方法和b) 表面反應方法。氣相現象是氣體沖擊到基底上的速度。這用氣體穿過把流動的氣體的主區和基底表面分開的邊界層的速度來模擬。這樣的轉移過程通過氣相擴散來實現，氣相擴散正比於氣體的擴散度和通過邊界層的濃度梯度。當氣體到達熱的表面時，有幾種表面過程可能是重要的，但是表面反應一般可以用熱活化現象來模擬，而熱活化進行的速度和頻率因子、活化能和溫度都有關。

反應可以在表面上進行，也可以很接近晶片表面進行，按照需要沉積出一個二氧化矽或氧氮化矽的薄膜。如果反應在氣相中進行（均相反應），那麼就形成二氧化矽或氧氮化矽的簇狀物。當反應很接近晶片表面進行時，得到的膜就具有優異的均勻度。因此，對於化學氣相沉積的

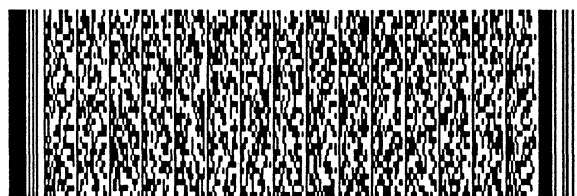


五、發明說明 (11)

一個重要的要求就是非均相反應相對於氣相反應的有利程度。

隨著溫度升高，表面反應的速度增大。對於一定的表面反應，溫度可以升到足夠的高，使得反應速度超過反應劑粒子到達表面的速度。在這種情況下的反應不能比靠質傳將反應氣體提供給基底的速率更快，速率來進行。這就應看作是一質傳限制沉積的過程。在較低的溫度下，表面反應速度的降低，最終反應劑的濃度超過其通過表面反應過程消耗的速率。在上述條件下沉積速率是由反應速度所限定的。因此，在高溫下，沉積一般是由質傳所限定的，而在較低溫度下，它是由表面反應速度所限定的。在實際過程中，沉積條件從一種生長模式向另一種生長模式移動的溫度取決於反應的活化能和在反應器中的氣體流動條件。因而，難於外推工藝條件或由一種壓力模式或溫度模式得到另一種壓力或溫度模式。

在反應速度限定的條件下進行的方法中，過程的溫度是一重要參數。這也就是說，整個反應器內的均一的沉積速率需要保持恆定的反應速度的條件。進而，這意味著在全部晶片表面上各處必須存在著恆定的溫度。另一方面，在這樣的條件下，反應劑到達表面的速度並不重要，因為它們的濃度並不限制生長速度。因此，反應器設計得要將相等的反應劑流量供應到晶片表面的所有部位就不那麼重要。應該理解，在低壓化學氣相沉積反應器中，晶片可以垂直地疊放和具有很緊的間距，因為這樣的系統是以反應



五、發明說明 (12)

速度限定的模式操作的。其原因如下：在低壓化學氣相沉積反應器中~1托的低壓力下，由於1000的因子超過在大氣壓下的因子，增大了氣體粒子的擴散度，而且這僅僅部份地被邊界層，即反應劑必須擴散穿過的距離隨著壓力平方根的減小而增大這一事實所補償。最終的淨效果是，在反應劑轉移到基底表面，或副產物從基底轉移出的方面，有大於一個數量級的增加，因而速度限定步驟就是表面反應。

在二(叔丁基氨基)矽烷中有叔丁基基團存在明顯地有助於表面反應途徑，因此與其它方法相比，甚至在低溫下，此沉積膜具有優異的均勻度。使用低壓化學氣相沉積熱壁反應器沉積這類膜的方法描述如下：

低壓化學氣相沉積方法(LPCVD)涉及可以在20毫托至2托範圍進行的化學反應。化學氣相沉積(CVD)方法可以描述為在給定的溫度、壓力和反應劑比例的如下次序的步驟：

1) 向反應室引入反應劑，如果需要可以用惰性氣體稀釋；

2) 讓反應劑能擴散到基底上；

3) 基底上吸附反應劑，被吸附的分子發生遷移；以及

4) 在表面上發生化學反應，反應的氣態副產物被解吸附，離開沉積膜。用幾種方法引發反應，比如熱或光子。在低壓化學氣相沉積方法中使用熱能。



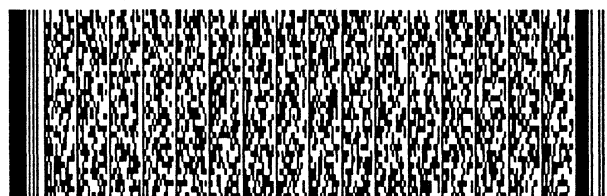
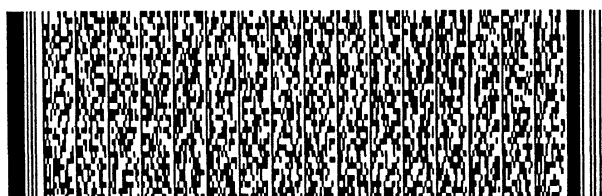
五、發明說明 (13)

水平管式熱壁反應器在超大型積體電路製造中最廣泛用於低壓化學氣相沉積。它們被用於沉積聚合矽、氮化矽以及未攪雜和攪雜的二氧化矽膜。這類反應器被廣泛使用，因為它們經濟、具有高的產出能力，其沉積膜均勻，而且可以適應大直徑（6-12"）的晶片。其主要缺點是在直徑大於150毫米的晶片上熱均勻性差，而且難於自動化。

垂直接流動等溫低壓化學氣相沉積反應器也可以用於二氧化矽的沉積。這類反應器比水平反應器容易自動化，而且在大直徑晶片的表面產生更均勻的溫度。

為了在反應器中造成低壓條件，需要適當的真空系統。對於本實驗，真空系統由一組合旋轉葉片泵/螺旋式鼓風機和各種冷阱組成。使用電容測壓計反饋給節流閥控制器來控制反應器的壓力。反應器內的裝置物由80個直徑100毫米的矽晶片，在標準擴散舟皿中的間隔為9毫米。這些擴散舟皿被放置在一滑軌上，使得晶片的中心稍微位於反應管筒中心的上方。這樣通過補償由於擴散舟皿和滑軌引起的傳導率限制，形成在晶片周圍均勻的傳導率。使用內部多接點熱電偶測量在整個晶片上的溫度均勻度數據為 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。通過溫度傾斜改進向晶片裝載物下方的沉積均勻度。

我們的沉積實驗在水平管式反應器中進行，不過即使在垂直管式反應器使用此前體，沉積也將進行。該前體是經過靠近裝載門的開口送入的。反應氣體 O_2 或 O_3 （用於二



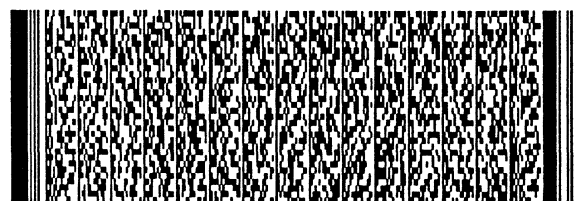
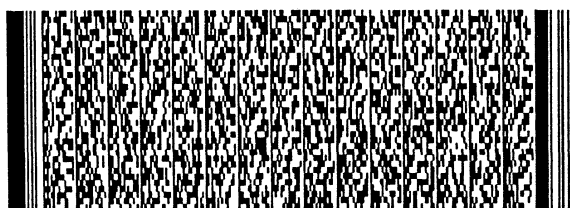
五、發明說明 (14)

氧化矽) 或 N_2O 、 NO 、 NO_2 和 NH_3 (用於氧氮化矽) 也從靠近爐門處的入口單獨地送入。

本發明用實驗說明一種方法，使用二(叔丁基氨基)矽烷前體，在矽晶片上沉積基本純淨的二氧化矽和氧氮化矽薄膜。二(叔丁基氨基)矽烷是一種揮發性非自燃液體，對其處理比矽烷和二氯矽烷更安全。沉積在低於大氣壓的壓力，優選20毫托至2托，在高溫下，優選500-800℃的溫度範圍下進行，使用從二(叔丁基氨基)矽烷得到的蒸汽和反應氣體 O_2 或 O_3 (對於二氧化矽) 或 N_2O 、 NO 或 NO_2 和 NH_3 (對於氧氮化矽)。可以任選地使用惰性氣體稀釋劑如氮或氬來稀釋和控制反應速度。如上所述的反應氣體與二(叔丁基氨基)矽烷的莫耳進料比優選為1:1。

實例1

本發明涉及在250毫托反應器壓力下二(叔丁基氨基)矽烷與氧的反應。在入口處將該前體和氧引入加熱的(550-625℃)反應器中。反應物穿過晶片進入真空室中。保持氧對矽源的比例為1.6:1-2:1。在矽晶片的表面上就沉積了二氧化矽的連續膜。這類膜適合於集成電路的製造。一個典型的實驗在150毫米熱壁低壓化學氣相沉積水平管式反應器中進行，雖然該設備的形狀並不關鍵。本發明涉及將75-100片矽晶片裝入石英反應器、給系統抽真空、讓晶片達到沉積將要發生的溫度。可以通過簡單的電阻加熱提供反應所需的能量。然而，簡單的電阻加熱是有



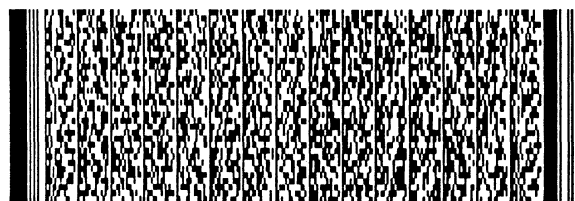
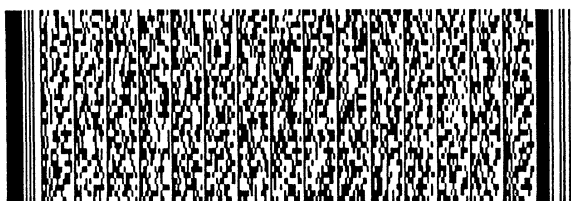
五、發明說明 (15)

利的，因為該設備價格低廉，避免了經常與電漿態反應器相關的輻射膜損害。

用紅外光譜和折射指數來表徵該膜。FT-紅外光譜與熱生長二氧化矽以及使用其他已知氧化物前體如二氯矽烷 + N_2O 、四乙氧基矽烷和二乙基矽烷沉積的二氧化矽膜是一致的。在靠近 1050厘米^{-1} 處有一些強的Si-O-Si非對稱展寬帶，在靠近 810厘米^{-1} 處有一較弱的Si-O-Si對稱展寬。通過在 632.4納米 處的橢圓對稱來測量這類膜的折射指數，對於這類膜，折射指數範圍為 $1.46-1.50$ 。沒有與碳相關的帶。圖1表明二氧化矽沉積速度與溫度的依存關係。二(叔丁基氨基)矽烷以 $55\text{標準厘米}^3/\text{分}$ (sccm) 的流速流動，而氧則以 90 和 120 sccm 的流速流動。對於不同的氧流動，在膜沉積速度、折射指數或與吸收帶沒有明顯的差別。這表明，該方法是很穩定的，即稍微改變變量時沒有變化。

實例2

本方法涉及在 600°C 和 500毫托 的反應器壓力下，二(叔丁基氨基)矽烷與 N_2O 和 NH_3 的反應。如實例1將前體和反應氣體引入加熱的反應器。使用 60 sccm 的二(叔丁基氨基)矽烷與變量的 N_2O 和 NH_3 ，膜性能從氮化矽到各種氧氮化矽可以有所變化。這表現在圖2校正後的FT-紅外光譜中。這裡的百分數是在 N_2O 和 NH_3 混合物中 N_2O 的百分比（總體積流量為 200 sccm ）。平均沉積速度為 $20-29\text{埃}/\text{分}$ ，在 N_2O

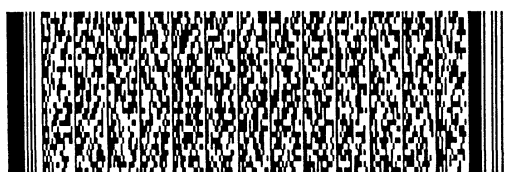


五、發明說明 (16)

百分比越高時速度也越大。在圖3中，顯示了改變反應物的全部影響。對於這類沉積，溫度和壓力分別保持在600°C和500毫托。而膜的折射指數則從接近2.0（氮化矽）至1.46（二氧化矽）。這表明，在單一的反應器中，在固定的溫度和壓力下可以沉積出二氧化矽、氮化矽和氧氮化矽的介電疊層。

二(叔丁基氨基)矽烷在沉積二氧化矽或氧氮化矽或氮化矽都顯示出具有優異的特性和性能。使用具有N-H鍵的化學品，即二(叔丁基氨基)矽烷得到高的沉積速度。使用不含有直接Si-C鍵的化學品，即二(叔丁基氨基)矽烷得到含有最低碳雜質的沉積膜。使用具有叔丁基基團的化學品，即二(叔丁基氨基)矽烷得到最均勻的沉積。按照這一判據，二(叔丁基氨基)矽烷是一種意外優異的二氧化矽和氧氮化矽前體，以及氮化矽前體。

按照優選的實施例描述了本發明，然而本發明的整個範圍應由下面的申請專利範圍來確定。

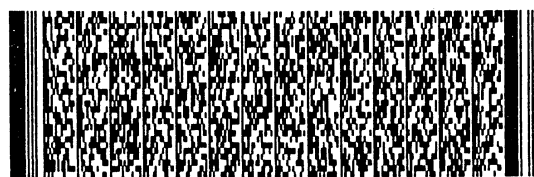
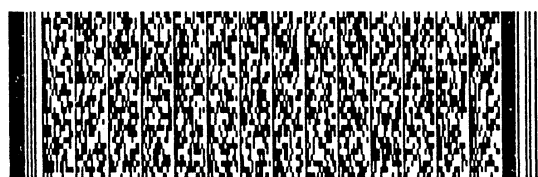


四、中文發明摘要 (發明之名稱：使用二(叔丁基氨基)矽烷沉積二氧化矽、氧氮化矽和氮化矽的方法)

一種由反應氣體 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 和通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷進行二氧化矽和氧氮化矽化學氣相沉積的方法。一種方法由此通過改變反應物 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 ，同時保持 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的恆定流量，可以連續沉積含有範圍從氮化矽至二氧化矽的介電質疊層矽。此類膜適合於在半導體和相關的工業中使用。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESSES FOR THE DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE, SILICON OXYNITRIDE AND SILICON NITRIDE USING BIS(TERTIARYBUTYLAMINO)SILANE)

A process for the chemical vapor deposition of silicon dioxide and silicon oxynitride from reactant gases O_2 , O_3 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3 and a silane of the formula: $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$. A process whereby a stack of silicon containing dielectrics ranging from silicon nitride to silicon oxide may be deposited successively (at the same pressure and temperature) by changing the reactants O_2 , O_3 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3 while maintaing a constant flow of $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$. The films are suitable for use



四、中文發明摘要 (發明之名稱：使用二(叔丁基氨基)矽烷沉積二氧化矽、氧氮化矽和氮化矽的方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESSES FOR THE DEPOSITION OF SILICON DIOXIDE, SILICON OXYNITRIDE AND SILICON NITRIDE USING BIS(TERTIARYBUTYLAMINO)SILANE)

in the semiconductor and related industries.



六、申請專利範圍

1. 一種在基底上沉積選自由二氧化矽和氧氮化矽所組成的族群的含氧矽化合物膜的方法，該方法係通過在高溫下讓二(叔丁基氨基)矽烷，當所述矽化合物是二氧化矽時與選自氧、臭氧和其混合物所組成的族群的反應氣體反應，或者當所述矽化合物是氧氮化矽時與選自氧化氮、氮和其混合物所組成的族群的反應氣體反應來進行，其中

該基底的溫度範圍為500-800℃；

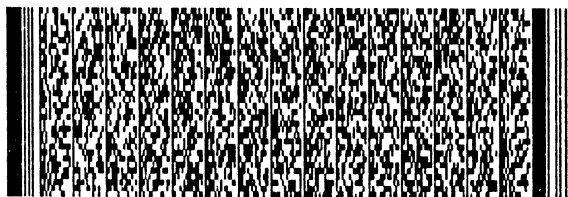
壓力為20毫托至1大氣壓；

該反應氣體與矽烷的莫耳比大於1:1；及

該基底是矽。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中基底是一電子元件。

3. 如申請專利範圍第1項的方法，其中基底是一平板顯示器。



六、申請專利範圍

4. 一種用於在一反應區內在一基底上化學氣相沉積二氧化矽的方法，該方法包括如下的步驟：

a) 在所述反應區內將所述基底加熱至500-800℃的溫度範圍；

b) 在所述反應區內保持基底在20毫托至1大氣壓的壓力下；

c) 向所述反應區引入反應氣體氧和通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷，使所述反應氣體與所述矽烷反應；以及

d) 保持a)至c)的條件，使得足以引起二氧化矽膜沉積到該基底上。

5. 一種用於在一反應區在一基底上化學氣相沉積氧氮化矽的方法，該方法包括如下步驟

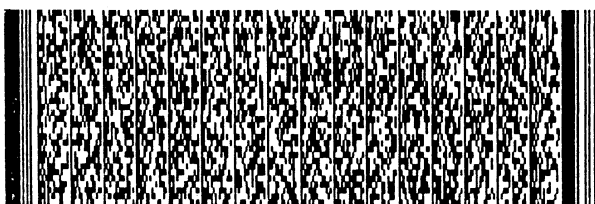
a) 在所述反應區內將所述基底加熱至500-800℃的溫度範圍；

b) 在所述反應區內保持所述基底在20毫托至1大氣壓的壓力下；

c) 向所述反應區引入選自由 N_2O 、 NO 、 NO_2 和其混合物所組成的族群的反應氣體、氮和通式為 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ 的矽烷，並使所述反應氣體與所述矽烷反應；以及

d) 保持a)至c)的條件，使得足以引起氧氮化矽膜沉積到該基底上。

6. 一種在一反應區內在一基底上化學氣相沉積選自



六、申請專利範圍

二氧化矽、氧氮化矽和氮化矽所組成的族群的一疊層矽化合物的方法，該方法包括如下步驟：

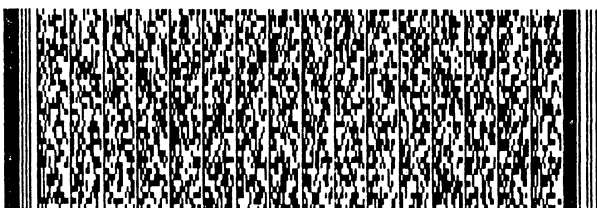
a) 在所述反應區內將所述基底加熱至 $500-800^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍；

b) 在所述反應區內保持該基底在20毫托至1大氣壓的壓力下；

c) 向所述反應區引入通式為 $(t-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{SiH}_2$ 的矽烷；

d) 向所述反應區引入不同量選自 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 和其混合物，適合於進行多疊層沉積含有矽和一個或多個氧、氮和其混合物的矽化合物膜，其中每個疊層可以具有不同量的氧、氮和其混合物，然後使所述反應氣體與所述矽烷反應；以及

e) 保持a)至c)的條件，使得足以引起所述矽化合物膜的所述多疊層沉積到所述基底上。



公告本

圖 1

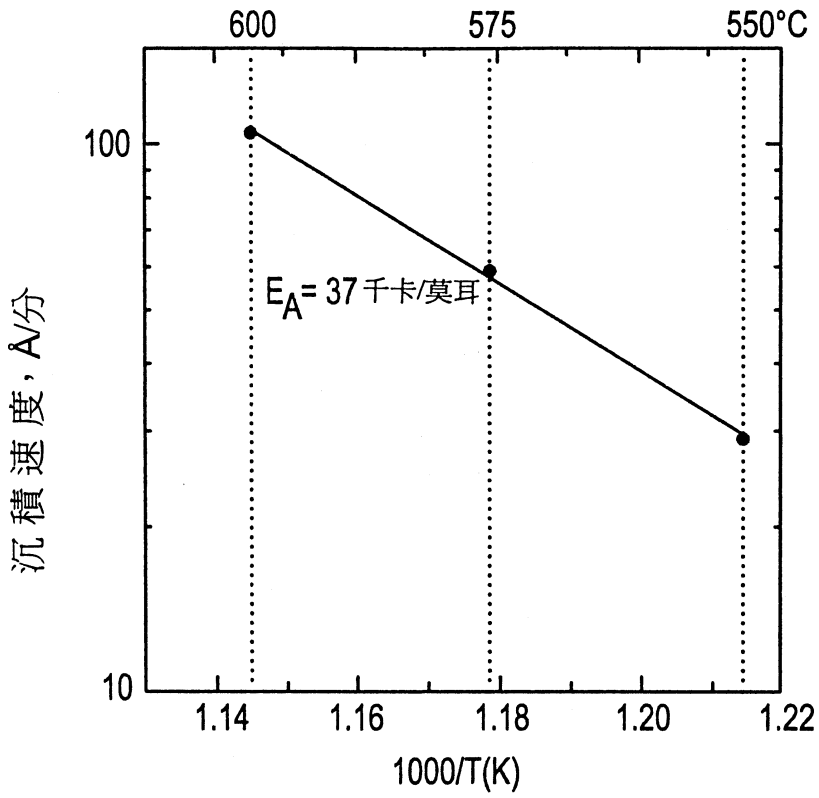


圖 2

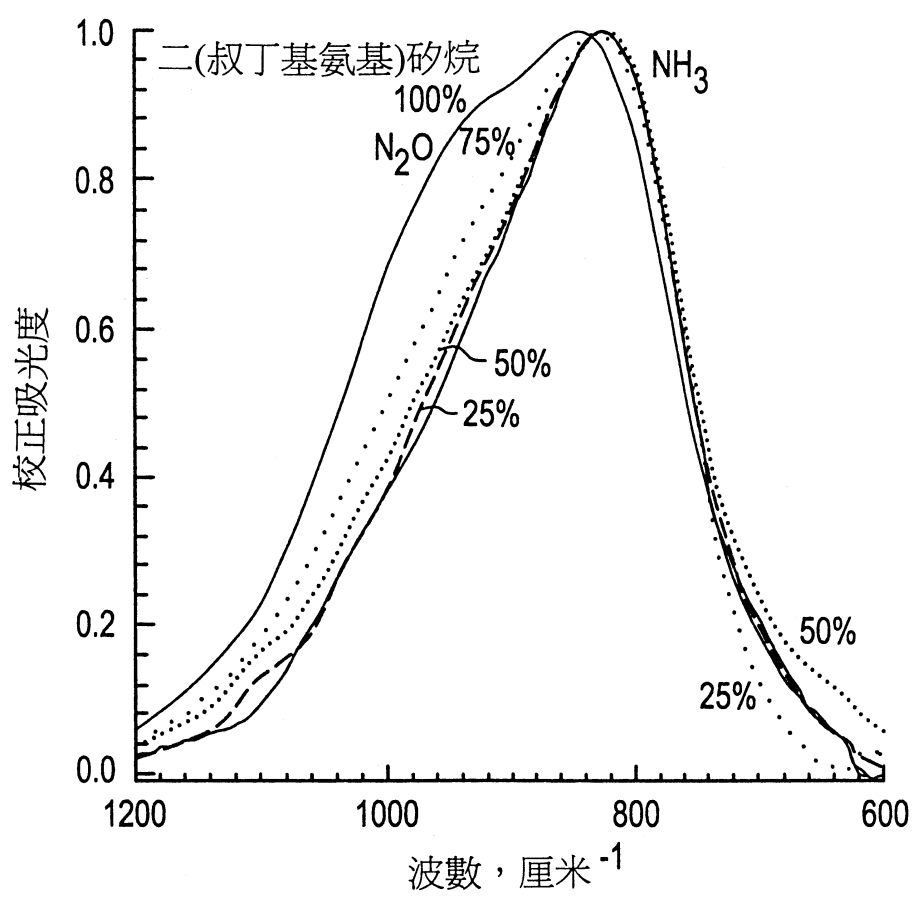


圖 3

