



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104831254 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201410857912.0

(22)申请日 2014.10.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104831254 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(30)优先权数据
61/886,406 2013.10.03 US
14/498,044 2014.09.26 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 H·钱德拉 A·马利卡朱南
雷新建 金武性 K·S·卡瑟尔
M·L·奥尼尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51)Int.Cl.
G23C 16/34(2006.01)

(56)对比文件
CN 103012457 A,2013.04.03,
CN 102295657 A,2011.12.28,
CN 103012457 A,2013.04.03,
CN 1732288 A,2006.02.08,

审查员 刘兴华

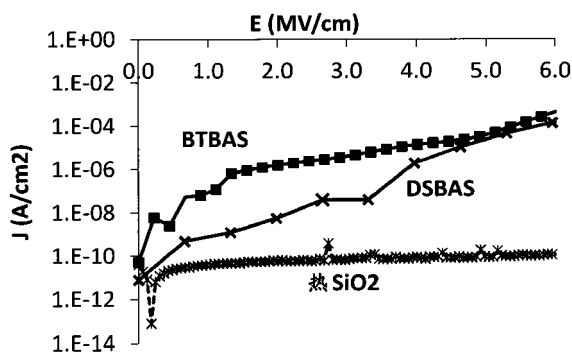
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54)发明名称

氮化硅膜的沉积方法

(57)摘要

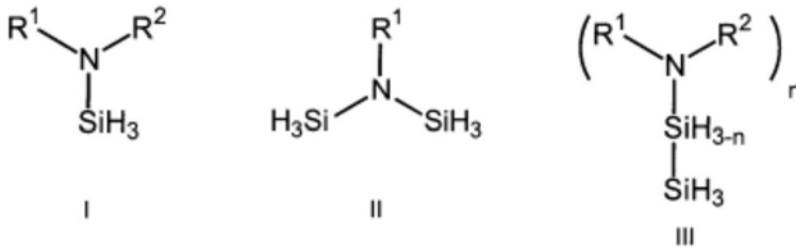
本文描述了形成氮化硅膜的方法。在一个方面,提供了一种形成氮化硅膜的方法,所述方法包括下述步骤:在反应器内提供衬底;向所述反应器内引入至少一种本文描述的具有至少一个SiH₃基团的有机氨基硅烷,其中该至少一种有机氨基硅烷在衬底的至少一部分表面上反应以提供化学吸附层;使用吹扫气体吹扫所述反应器;向所述反应器内引入包含氮和惰性气体的等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以约0.01至约1.5W/cm²范围的功率密度生成。



1. 在衬底的至少一个表面上形成氮化硅膜的方法,该方法包括:

a. 向反应器内提供衬底;

b. 向所述反应器内引入至少一种由下式I、II和III表示的有机氨基硅烷:



其中 (i) R^1 选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; R^2 选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_6 烯基、直链或支链 C_3 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、 C_6 - C_{10} 芳基、直链或支链 C_1 - C_6 氟化烷基、吸电子基团和 C_4 - C_{10} 芳基;任选地,其中 R^1 和 R^2 连接在一起形成选自取代或非取代的芳族环或取代或非取代脂族环的环,以及

(ii) 在式III中, $n=1$ 或 2 ,

其中所述至少一种有机氨基硅烷在所述衬底的至少一部分表面上反应以提供化学吸附层;

c. 使用吹扫气体吹扫所述反应器;

d. 向所述反应器内引入氩和氮等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以 0.01 至 $1.5W/cm^2$ 范围的功率密度生成;和

e. 任选地,采用惰性气体吹扫所述反应器;

和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度;

其中包含氢的等离子体任选地在步骤d之前插入以帮助移除由所述有机氨基硅烷与所述表面之间的反应产生的烃。

2. 如权利要求1所述的方法,其中该方法是气相沉积工艺,并选自至少一种选自等离子体增强化学气相沉积和等离子体增强循环化学气相沉积的气相沉积工艺。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中该方法在 $400^\circ C$ 或更低的一个或多个温度下进行。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中步骤b进一步包括向所述反应器内引入稀有气体。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述至少一种有机氨基硅烷前体选自二异丙基氨基硅烷、二仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基硅烷、N-乙基环己基氨基硅烷、N-异丙基环己基氨基硅烷、2-甲基哌啶子基硅烷、N-甲硅烷基十氢喹啉、2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷、2-(N-甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-叔丁基二硅氮烷、N-叔戊基二硅氮烷、N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷、N-(2-甲基苯基)二硅氮烷、N-(2-乙基苯基)二硅氮烷、N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷、N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷、二异丙基氨基乙硅烷、二异丁基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基乙硅烷、N-乙基环己基氨基乙硅烷、苯基甲基氨基乙硅烷、2-(N-二甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-苯基乙基乙硅烷、N-异丙基环己基氨基乙硅烷、1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅烷。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述氮化硅膜具有 $2.4g/cc$ 或更高的密度。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述包含氢的等离子体选自氢等离子体、氢/氩等离子体、氢/氦等离子体、氢/氙等离子体、氢/氟等离子体、氢/氖等离子体和其混合物。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中该方法在300°C或更低的一个或多个温度下进行。

9. 在衬底的至少一个表面上形成氮化硅膜的方法,该方法包括下述步骤:

a. 向反应器内提供衬底;

b. 向所述反应器内引入至少一种有机氨基硅烷前体,所述有机氨基硅烷前体选自二异丙基氨基硅烷、二仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基硅烷、N-乙基环己基氨基硅烷、N-异丙基环己基氨基硅烷、2-甲基哌啶子基硅烷、N-甲硅烷基十氢喹啉、2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷、2-(N-甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-叔丁基二硅氮烷、N-叔戊基二硅氮烷、N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷、N-(2-甲基苯基)二硅氮烷、N-(2-乙苯基)二硅氮烷、N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷、N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷、二异丙基氨基乙硅烷、二异丁基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基乙硅烷、N-乙基环己基氨基乙硅烷、苯基甲基氨基乙硅烷、2-(N-二甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-苯基乙基乙硅烷、N-异丙基环己基氨基乙硅烷、1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅烷,其中所述至少一种有机氨基硅烷在所述衬底的至少一部分表面上反应以提供化学吸附层;

c. 使用包括至少一种选自氮、稀有气体和其组合的吹扫气体吹扫所述反应器;

d. 向所述反应器内引入氩和氮等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以0.01至1.5W/cm²范围的功率密度生成;和

e. 任选地,采用惰性气体吹扫所述反应器;

和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜的厚度;

其中包含氢的等离子体任选地在步骤d之前插入以帮助移除由所述有机氨基硅烷与所述表面之间的反应产生的烃。

10. 如权利要求9所述的方法,其中该方法是选自至少一种选自等离子体增强化学气相沉积和等离子体增强循环化学气相沉积的气相沉积工艺。

11. 如权利要求9或10所述的方法,其中该方法在400°C或更低的温度下进行。

12. 如权利要求9或10所述的方法,其中步骤b进一步包括向所述反应器内引入稀有气体。

13. 如权利要求9或10所述的方法,其中所述氮化硅膜具有2.4g/cc或更高的密度。

14. 如权利要求9或10所述的方法,其中所述包含氢的等离子体选自氢等离子体、氢/氩等离子体、氢/氦等离子体、氢/氙等离子体、氢/氟等离子体、氢/氖等离子体和其混合物。

15. 如权利要求9或10所述的方法,其中该方法在300°C或更低的温度下进行。

氮化硅膜的沉积方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年10月3日提交的美国临时申请号61/886,406的权益,其披露的全部内容通过引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本文描述使用一种或多种有机氨基硅烷前体沉积保形的、化学计量或非化学计量的氮化硅膜的方法。更特别地,本文描述用于沉积集成电路装置的制作中的氮化硅膜的基于等离子体的工艺,包括但不限于,等离子体增强原子层沉积(“PEALD”)、等离子体增强循环化学气相沉积(“PECCVD”)。

[0005] 低压化学气相沉积(LPCVD)工艺是半导体工业使用的用于氮化硅膜沉积的更加广泛地接受的方法之一。使用氨的低压化学气相沉积(LPCVD)可能需要大于650°C的沉积温度以获得合理的生长速率和均匀性。通常使用较高的沉积温度来提供改进的薄膜性能。生长氮化硅的更常见的工业方法之一是在大于750°C的温度下使用前体硅烷、二氧化硅和/或氨在热壁反应器内通过低压化学气相沉积。但是,使用这种方法具有几个缺点。举例来说,某些前体例如硅烷是易燃的。这在操作和使用中可能存在问题。同样,从二氯硅烷沉积的膜可能包含某些杂质,例如氯和氯化铵,其在沉积工艺中作为副产物形成。

[0006] 在氮化硅膜的沉积中使用的前体如BTBAS和氯代硅烷类通常在大于550°C的温度下沉积膜。半导体装置的微型化趋势和低热预算需要低于400°C的工艺温度和较高的沉积速率。为了防止离子在晶格中的扩散,特别是对于那些包含金属化层的衬底和在多种III-V和II-VI族装置上,应该降低硅膜沉积的温度。

[0007] 美国公开号2013/183835(“’835公开”)描述了在衬底上以低温形成保形氮化硅膜的方法和装置。形成氮化硅层的方法包括实施沉积循环,其包括使工艺气体混合物流入其中具有衬底的工艺室中,其中该工艺气体混合物包含具有不稳定的硅-氮、硅-碳或氮-碳键的前体气体分子,在约20°C至约480°C之间的温度下通过优先断裂不稳定的键活化该前体气体以提供沿着前体气体分子的一或多个反应性位点,在衬底上形成前体材料层,其中活化的前体气体分子在一个或多个反应位点处与衬底的表面键合,以及在该前体材料层上进行等离子体处理过程以形成保形氮化硅层。’835公开教导了工艺气体混合物可进一步包括氨、肼、氮、氩、氢、氮、氙和氦(参见’835公开第0031段)。’835进一步教导在较高功率(例如大于1W/cm²)下在工艺气体混合物中可能较不期望使用氩和氦,因为它在等离子体状态下可能反应性太高并诱导前体分子的过度解离(而不仅仅是协助不稳定键的断裂)(同前)。

[0008] 美国公开号2009/075490(“’490公开”)描述了一种制备氮化硅膜的方法,其包括向反应室中引入硅晶片;向反应室中引入氮化硅化合物;用惰性气体吹扫反应室;以及在适于在硅晶片上形成单分子层氮化硅膜的条件向下向反应室中引入气态形式的含氮共反应物。

[0009] 美国公开号2009/155606(“’606公开”)描述了一种在衬底上沉积氮化硅膜的循环方法。在一个实施方案中,方法包括向反应器中供应氯代硅烷,衬底在该反应器中加工;向反应器中供应吹扫气体;以及向反应器中提供氨等离子体。

[0010] 美国专利号6391803(“’803专利”)描述了一种形成含硅固体薄膜层的原子层沉积

方法。

[0011] 美国专利号6528430 (“’430专利”)描述了一种用于形成氮化硅薄膜的ALD方法,其使用 Si_2Cl_6 和 NH_3 ,或 Si_2Cl_6 和活化的 NH_3 作为反应物。在该方法的一个实施方案中, NH_3 反应物在远程等离子体发生器内产生以形成等离子体,并在Ar载气流中引入室中(参见’430专利第4栏第56-62行)。

[0012] 美国公开号2010/0081293 (“’293公开”)描述了一种沉积氮化硅的方法,其包括向沉积室中引入硅前体和氮自由基前体。该硅前体具有N-“Si-”H键,N-“Si-”Si键和/或Si-“Si-”H键。该氮自由基前体基本不含内在的氧。该氮自由基前体是在沉积室外产生。该硅前体和氮自由基前体相互反应而形成氮化硅基介电层。’293公开进一步教导使用惰性气体自由基前体,其可以从选自Ne、Ar、Kr和/或Xe的初始原料在沉积室外产生(参见’293公开第0027-0028段和权利要求17)。惰性自由基前体可以与选自N、NH和 NH_2 的氮自由基前体结合用于沉积碳化硅基介电层或沉积氮化硅基介电层(参见,同前,权利要求4)。

[0013] 美国公开号2012/196048 (“’048公开”)描述了一种形成薄膜的方法,该方法分别地多次交替在衬底上吸附前体的过程以及使用反应物气体和等离子体处理吸附的表面的过程,其中反应物气体在衬底上基本上均匀地供应,且对等离子体进行脉冲时间调节并且在供应反应物气体的过程中应用。

[0014] 标题为“使用顺序表面反应的 Si_3N_4 膜的原子层控制生长(Atomic layer controlled growth of Si_3N_4 films using sequential surface reactions.)”Klaus等, Surface Science 418:L14-L19(1998)的参考文献描述了一种使用顺序表面化学反应在Si(100)衬底上利用原子层控制沉积 Si_3N_4 薄膜的方法。该 Si_3N_4 膜生长通过将二元反应 $3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ 分为两个半反应而实现。以ABAB...的序列连续应用 SiCl_4 和 NH_3 半反应产生 Si_3N_4 沉积,衬底温度在500-900°K之间并且 SiCl_4 和 NH_3 反应物压力为1-10Torr。

[0015] 标题为“从BTBAS的氮化硅等离子体辅助ALD:等离子体暴露和衬底温度的影响(Plasma-assisted ALD of Silicon Nitride from BTBAS:Influence of Plasma Exposure and Substrate Temperature)”12th International Conference on Atomic Layer Deposition.San Diego,CA.Knoops等(ALD2013)的参考文献教导使用BTBAS(双氨基硅烷)和 N_2 等离子体沉积氮化硅。沉积膜具有约5% O_2 和约5%碳。

[0016] 标题为“含Si-Si-N结构单元的乙硅烷基胺化合物,作为氮化硅的等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)的单源前体(Disilanyl-amines-Compounds Comprising the Structure Unit Si-Si-N,as Single-Source Precursors for Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition(PE-CVD) of Silicon Nitride)”,Schuh等,Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie,619(1993),pp.1347-52的参考文献描述了用于氮化硅膜的PECVD的潜在单源前体,其中该前体具有结构单元Si-Si-N,诸如 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{HSi-SiH}_3$ 、 $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{HSi-SiH}(\text{NEt}_2)_2$ 、 $(i\text{-Pr})_2\text{NH}_2\text{Si-SiH}_3$ 和 $[(i\text{-Pr})_2\text{N}]_2\text{H}_2\text{Si-SiH}_2[\text{N}(i\text{-Pr})_2]$ 。前体1,2-双(二异丙基氨基)乙硅烷(BIPADS)用于氮化硅膜的PECVD沉积。从BIPADS前体获得的膜呈现的折射率范围从1.631-1.814并具有低碳和非常低的氧含量,但具有高的(Si-键合的)氢含量。

[0017] 因此,本领域中需要提供一种用于沉积保形的高质量氮化硅膜的低温(例如工艺温度400°C或更低)方法,其中该膜与使用其它沉积方法获得的其它氮化硅膜相比,具有一

个或多个以下特征:2.4克每立方厘米(g/cc)或更高的密度、低湿蚀刻速率(如在稀氢氟酸(HF)中测量的)及其组合。

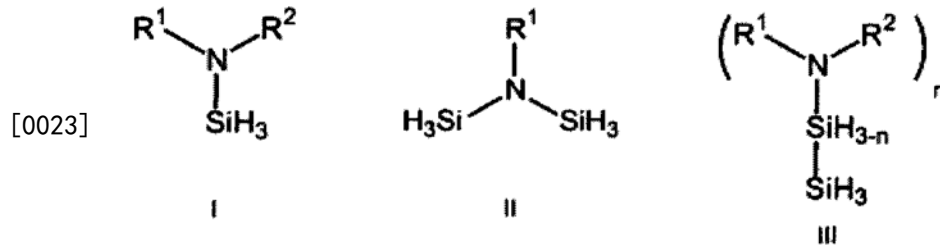
[0018] 发明概述

[0019] 本文描述用于在衬底的至少一部分上形成化学计量或非化学计量的氮化硅膜的方法。

[0020] 在一个方面,提供了一种形成氮化硅膜的方法,该方法包括下述步骤:

[0021] a. 向反应器内提供衬底;

[0022] b. 向所述反应器内引入至少一种由下式I、II和III表示的有机氨基硅烷:



[0024] 其中 R^1 选自直链或支链 C_3 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_{10} 烯基、直链或支链 C_3 - C_{10} 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、吸电子基团和 C_6 - C_{10} 芳基; R^2 选自氢、直链或支链 C_1 - C_{10} 烷基、直链或支链 C_3 - C_6 烯基、直链或支链 C_3 - C_6 炔基、 C_1 - C_6 二烷基氨基、 C_6 - C_{10} 芳基、直链或支链 C_1 - C_6 氟化烷基、吸电子基团和 C_4 - C_{10} 芳基;任选地,其中 R^1 和 R^2 连接在一起形成选自取代或非取代芳族环或取代或非取代脂族环的环,且式III中, $n=1$ 或 2 ,其中该至少一种有机氨基硅烷在所述衬底表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;

[0025] c. 使用吹扫气体吹扫所述反应器;

[0026] d. 向所述反应器内引入包含氮和惰性气体的等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以约 0.01 至约 $1.5W/cm^2$ 范围的功率密度生成;和

[0027] e. 任选地,采用惰性气体吹扫所述反应器;和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度。在某些实施方案中, R^1 和 R^2 相同。在其它实施方案中, R^1 和 R^2 不同。在前述或其它实施方案中, R^1 和 R^2 可连接在一起形成环。在另一些实施方案中, R^1 和 R^2 不连接在一起形成环。

[0028] 在另一个方面,提供了一种通过等离子体增强原子层沉积工艺或等离子体增强ALD样工艺形成氮化硅膜的方法,该方法包括下述步骤:

[0029] a. 向反应器内提供衬底;

[0030] b. 向所述反应器内引入至少一种有机氨基硅烷前体,该前体选自二异丙基氨基硅烷、二仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基硅烷、N-乙基环己基氨基硅烷、2-甲基哌啶子基硅烷、N-甲硅烷基十氢喹啉、2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷、2-(N-甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-叔丁基二硅氮烷、N-叔戊基二硅氮烷、N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷、N-(2-甲基苯基)二硅氮烷、N-(2-乙基苯基)二硅氮烷、N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷、N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷、二异丁基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、二异丙基氨基乙硅烷、N-甲基环己基氨基乙硅烷、N-乙基环己基氨基乙硅烷、苯基甲基氨基乙硅烷、2-(N-二甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-苯基乙基乙硅烷、N-异丙基环己基氨基乙硅烷、1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅烷,

其中该至少一种有机氨基硅烷在所述衬底表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

[0031] c. 使用包括至少一种选自氮气、稀有气体和其组合的吹扫气体吹扫所述反应器；

[0032] d. 向所述反应器内引入含氮等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点，其中该等离子体以约0.01至约1.5W/cm²范围的功率密度生成；和

[0033] e. 任选地，采用惰性气体吹扫所述反应器；和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度。在某些实施方案中，R¹和R²相同。在其它实施方案中，R¹和R²不同。在前述或其它实施方案中，R¹和R²可以连接在一起形成环。在另一些实施方案中，R¹和R²不连接在一起形成环。

[0034] 在进一步的方面，提供了一种在衬底的至少一个表面上形成氮化硅膜的方法，该氮化硅膜包含从约5至约50原子重量百分数的碳，该方法包括下述步骤：

[0035] a. 向反应器内提供衬底；

[0036] b. 向所述反应器内引入至少一种有机氨基硅烷前体，该前体选自二异丙基氨基硅烷、二仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基硅烷、N-乙基环己基氨基硅烷、N-异丙基环己基氨基硅烷、2-甲基哌啶子基硅烷、N-甲基烷基十氢喹啉、2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷、2-(N-甲基烷基甲基氨基)吡啶、N-叔丁基二硅氮烷、N-叔戊基二硅氮烷、N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷、N-(2-甲基苯基)二硅氮烷、N-(2-乙基苯基)二硅氮烷、N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷、N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷、二异丙基氨基乙硅烷、二异丁基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基乙硅烷、N-乙基环己基氨基乙硅烷、苯基甲基氨基乙硅烷、2-(N-二甲烷基甲基氨基)吡啶、N-苯基乙基乙硅烷、N-异丙基环己基氨基乙硅烷、1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅烷，其中至少一种有机氨基硅烷在所述衬底表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

[0037] c. 使用包括至少一种选自氮气、稀有气体和其组合的吹扫气体吹扫所述反应器；

[0038] d. 向所述反应器内引入稀有气体等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点，其中该等离子体以约0.01至约1.5W/cm²范围的功率密度生成；和

[0039] e. 任选地，采用惰性气体吹扫所述反应器；和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度。

[0040] 附图简要说明

[0041] 图1提供了由双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和二仲丁基氨基硅烷(DSBAS)在300°C温度下沉积的氮化硅膜的漏击穿(leakage breakdown)的比较。

[0042] 图2提供了由以下前体：DSBAS、BTBAS和双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)沉积的氮化硅膜的折射率稳定性的比较。

[0043] 图3提供了使用二异丙基氨基硅烷(DIPAS)时折射率(RI)与总流量的氩(Ar)%之间的关系。

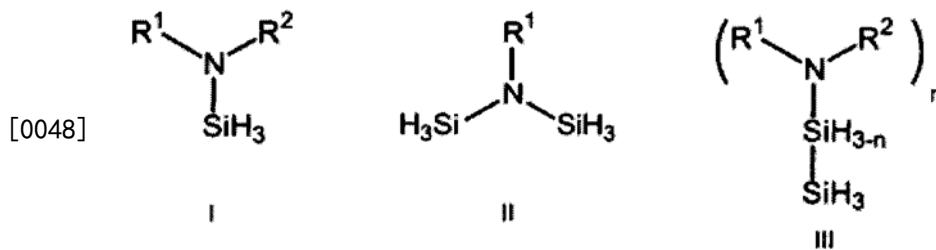
[0044] 发明详述

[0045] 在低温例如400°C或更低的温度下沉积满足被认为是高质量膜的一个或多个标准的保形氮化硅膜是已经长期存在的工业挑战。如果与其它氮化硅膜相比具有一个或多个以

下特征:2.4克每立方厘米(g/cc)或更高的密度、低湿蚀刻速度(如在稀氢氟酸(HF)中测量的)及其组合,则该氮化硅膜被认为是“高质量”膜。在这些或其它实施方案中,高质量氮化硅膜的折射率应为1.9或更高。半导体领域存在一些需要高质量膜的应用,诸如先进图案化或隔片(advanced patterning or spacer)。在一个实施方案中,本文描述在低温或约25°C至约400°C范围的一个或多个沉积温度下使用具有本文描述的式I-III的有机氨基硅烷前体,在包含氮和任选的稀有气体的等离子体工艺中的一种原子层沉积(ALD)或ALD样方法。

[0046] 本文描述了一种在衬底的至少一部分上形成包含硅和氮的化学计量或非化学计量的氮化硅膜的方法。在某些实施方案中,该氮化硅膜进一步包含碳。在这个或其它实施方案中,该氮化硅膜进一步包含氧。

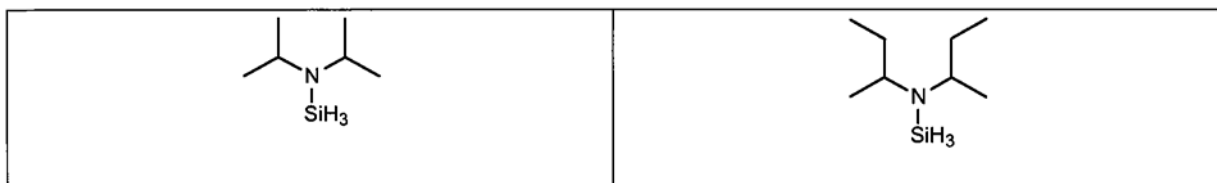
[0047] 本文描述的氮化硅膜使用至少一种有机氨基硅烷进行沉积,该至少一种有机氨基硅烷包含至少一个与氮原子键合的SiH₃基团。该至少一种有机氨基硅烷由下式I、II和III表示:



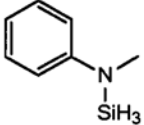
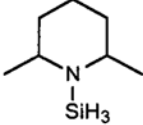
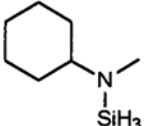
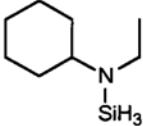
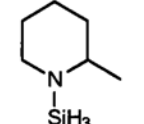
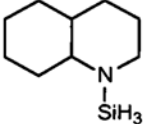
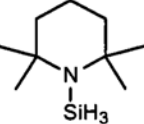
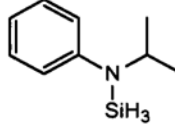
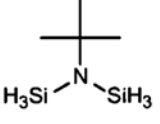
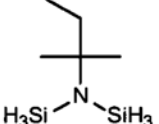
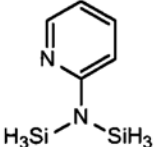
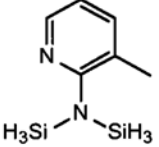
[0049] 其中R¹选自直链或支链C₃-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基;R²选自氢、直链或支链C₁-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₆烯基、直链或支链C₃-C₆炔基、C₁-C₆二烷基氨基、C₆-C₁₀芳基、直链或支链C₁-C₆氟化烷基、吸电子基团和C₄-C₁₀芳基;任选地,其中R¹和R²连接在一起形成选自取代或非取代芳族环或取代或非取代脂族环的环;以及式III中,n=1或2。具有式I、II和III的示例性有机胺基硅烷前体包括但不限于表1中示出的以下前体。

[0050] 表1.具有式I、II、III的前体

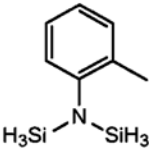
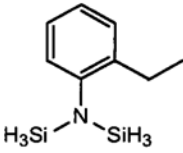
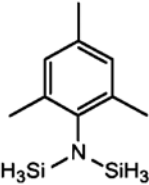
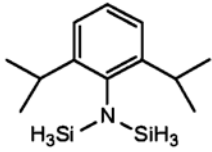
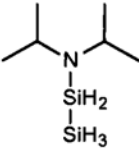
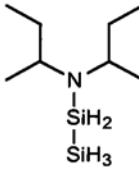
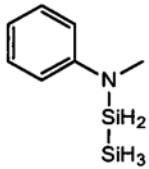
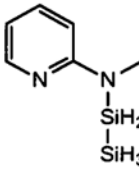
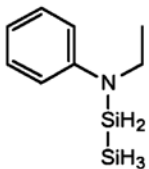
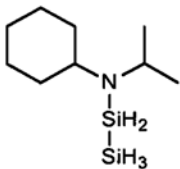
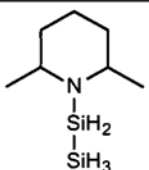
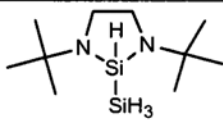
[0051]



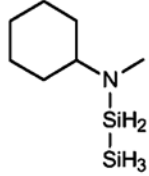
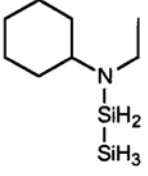
[0052]

二异丙基氨基硅烷	二仲丁基氨基硅烷
 <p data-bbox="336 488 639 533">苯基甲基氨基硅烷</p>	 <p data-bbox="890 495 1299 539">2,6-二甲基哌啶子基硅烷</p>
 <p data-bbox="293 763 679 808">N-甲基环己基氨基硅烷</p>	 <p data-bbox="900 763 1286 808">N-乙基环己基氨基硅烷</p>
 <p data-bbox="316 1032 655 1077">2-甲基哌啶子基硅烷</p>	 <p data-bbox="916 1032 1267 1077">N-甲硅烷基十氢喹啉</p>
 <p data-bbox="256 1301 715 1346">2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷</p>	 <p data-bbox="852 1301 1334 1346">2-(N-甲硅烷基甲基氨基)吡啶</p>
 <p data-bbox="328 1559 639 1603">N-叔丁基二硅氮烷</p>	 <p data-bbox="935 1570 1246 1615">N-叔戊基二硅氮烷</p>
 <p data-bbox="304 1861 663 1906">N-(2-吡啶基)二硅氮烷</p>	 <p data-bbox="847 1861 1334 1906">N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷</p>

[0053]

 <p>N-(2-甲基苯基)二硅氮烷</p>	 <p>N-(2-乙基苯基)二硅氮烷</p>
 <p>N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷</p>	 <p>N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷</p>
 <p>二异丙基氨基乙硅烷</p>	 <p>二仲丁基氨基乙硅烷</p>
 <p>苯基甲基氨基乙硅烷</p>	 <p>2-(N-二甲硅烷基甲基氨基)吡啶</p>
 <p>N-苯基乙基乙硅烷</p>	 <p>N-二异丙基环己基氨基乙硅烷</p>
 <p>1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅</p>	 <p>1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅</p>

[0054]

2,6-二甲基哌啶子基乙硅烷	烷
 <p data-bbox="272 544 699 584">N-甲基环己基氨基乙硅烷</p>	 <p data-bbox="879 539 1305 580">N-乙基环己基氨基乙硅烷</p>

[0055] 本文描述的具有式I、II和III的有机胺基硅烷前体显示出反应性和稳定性的平衡,这使得它们理想地适合作为微电子器件制造工艺中的PEALD或PECCVD前体。关于反应性,某些前体可能具有对于蒸发和递送至反应器以在衬底上沉积为膜而言太高的沸点。具有相对较高沸点的前体需要递送容器或管线必须在给定的真空下加热至或高于前体的沸点以防止在容器、管线或两者中形成冷凝或颗粒。关于稳定性,其它前体可以由于它们分解而形成硅烷(SiH₄)或乙硅烷(Si₂H₆)。硅烷在室温下易燃或其能够自发燃烧,这产生安全和操作的问题。此外,硅烷或乙硅烷和其它副产物的形成降低前体的纯度水平,并且化学纯度中低至1-2%的变化对于可靠半导体制造来说可能被认为是不能接受的。在某些实施方案中,本文描述的具有式I-III的有机氨基硅烷前体在存储6个月或更长,或一年或更长的时间段后包含2重量%或更少,或者1重量%或更少,或者0.5重量%或更少的副产物,这表示是储藏稳定的。除上述优点之外,在某些实施方案中,诸如使用PEALD或PECCVD沉积方法沉积氮化硅膜,本文描述的有机氨基硅烷前体可能能够在相对低的沉积温度下,例如400°C或更低,或300°C或更低,200°C或更低,100°C或更低,沉积高密度材料。在一个特定的实施方案中,有机氨基硅烷前体,诸如式I的前体(例如二异丙基氨基硅烷或二仲丁基氨基硅烷)、式II的前体(例如2,6-二甲基哌啶子基硅烷)或式III的前体(例如二异丙基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷或2,6-二甲基哌啶子基乙硅烷),可以用于通过PEALD或PECCVD在低至200°C或更低的温度下或在环境温度或室温(例如25°C)下沉积氮化硅或碳氮化硅膜。

[0056] 在所述式和整个说明书中,术语“环烷基”表示具有3-10或4-10个碳原子或5-10个碳原子的环状官能团。示例性的环烷基包括,但不限于,环丁基、环戊基、环己基和环辛基。

[0057] 在所述式和整个说明书中,术语“芳基”表示具有5-12个碳原子或6-10个碳原子的芳族环状官能团。示例性的芳基包括,但不限于,苯基、苯甲基、氯苯甲基、甲苯基和邻二甲苯基。

[0058] 在所述式和整个说明书中,术语“烯基”表示具有一个或多个碳碳双键和具有3-10个或3-6个或3-4个碳原子的基团。

[0059] 在所述式和整个说明书中,术语“炔基”表示具有一个或多个碳碳三键和具有3-10或3-6或3-4个碳原子的基团。

[0060] 在所述式和整个说明书中,术语“二烷基氨基”表示具有两个与氮原子连接的烷基和具有1-10个或2-6个或2-4个碳原子的基团。示例性的二烷基氨基包括,但不限于,二甲基氨基、二乙基氨基和乙基甲基氨基。

[0061] 本文使用的术语“吸电子基团”描述起到从Si-N键吸走电子的作用的原子或原子团。合适的吸电子基团或取代基的例子包括,但不限于,腈(CN)。在某些实施方案中,吸电子取代基能够与式I的任何一个中的N相邻或接近。吸电子基团的进一步的非限制性例子包括F、Cl、Br、I、CN、NO₂、RSO和/或RSO₂,其中R可以是C₁-C₁₀烷基,例如,但不限于,甲基或另一个基团。

[0062] 在某些实施方案中,式I-III中烷基、烯基、炔基、烷氧基、二烷基氨基、芳基和/或吸电子基团的一个或多个可被取代,或使得一个或多个取代的原子或原子团替代例如氢原子。示例性的取代基包括但不限于,氧、硫、卤素原子(例如F、Cl、I或Br)、氮和磷。在其它实施方案中,式I-III中烷基、烯基、炔基、烷氧基、二烷基氨基、芳基和/或吸电子基团的一个或多个可以是未取代的。

[0063] 用于形成氮化硅膜或涂层的方法为沉积工艺。本文公开的适合于该方法的沉积工艺的例子包括但不限于,等离子体增强ALD (PEALD) 或等离子体增强循环CVD (PECCVD) 工艺。本文使用的术语“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工艺,该挥发性前体在衬底表面上反应和/或分解以产生期望的沉积。本文使用的术语“原子层沉积工艺”是指自限式(例如在每个反应循环中沉积的膜材料的量是恒定的)顺序表面化学过程,其不同组成的衬底上沉积材料膜。尽管本文使用的前体、试剂和源有时可以描述为“气体的”,但是应理解前体可为液体或固体,其通过直接蒸发、鼓泡或升华,与或不与惰性气体一起输送至反应器中。在某些情况下,蒸发的前体可经过等离子体发生器。在一个实施方案中,使用ALD工艺沉积氮化硅膜。在另一个实施方案中,使用CCVD工艺沉积氮化硅膜。在进一步的实施方案中,使用热CVD工艺沉积氮化硅膜。本文使用的术语“反应器”包括,但不限于,反应室或沉积室。本文中的ALD样工艺定义为循环CVD工艺,其在衬底上提供高保形氮化硅膜,例如氮化硅或碳氮化硅,其显示具有至少一个下述特征:通过椭圆偏振计测量的约为5%或更少的不均匀性百分比、1埃(Å)/循环或更大的沉积速率或其组合。

[0064] 在某些实施方案中,本文公开的方法通过使用在引入反应器之前和/或过程中分隔前体的PEALD或PECCVD法而避免前体的预反应。在这一方面,使用诸如PEALD或PECCVD工艺的沉积技术来沉积氮化硅膜。在一个实施方案中,通过将衬底表面交替地暴露于一种或多种氮化硅前体、含氮源或其它前体或试剂而经由PEALD工艺沉积该膜。膜生长通过表面反应的自限式控制、各种前体或试剂的脉冲长度和沉积温度进行。但是,一旦衬底表面饱和,膜生长就停止。

[0065] 在某些实施方案中,本文描述的方法进一步包含具有上述式I-III的有机氨基硅烷以外的一种或多种附加氮化硅前体。附加氮化硅前体的例子包括但不限于,单氯硅烷、二氯硅烷、六氯乙硅烷。

[0066] 根据该沉积方法,在某些实施方案中,所述至少一种有机氨基硅烷前体可以预定摩尔体积或以约0.1至约1000微摩尔引入反应器中。在这个或其它实施方案中,所述至少一种有机氨基硅烷前体可以引入反应器持续预定时间段。在某些实施方案中,所述时间段范围从约0.001至约500秒。

[0067] 在某些实施方案中,氮化硅膜包含硅和氮。在这些实施方案中,在含氮源存在下形成使用本文描述的方法沉积的氮化硅膜。含氮源可以至少一种含氮源的形式引入反应器内,和/或可附带地存在于其它用于沉积工艺的前体中。合适的含氮源气体可包括,例如氮/

氩等离子体。在某些实施方案中,含氮源包含氮/氩等离子体源气体,其以约1至约2000标准立方厘米(sccm)或约1至约1000sccm范围的流速引入反应器中。含氮源可引入约0.1至约100秒范围的时间。在其中膜使用ALD或循环CVD工艺沉积的实施方案中,前体脉冲可具有大于0.01秒的脉冲持续时间,以及含氮源可具有小于0.01秒的脉冲持续时间,而水脉冲持续时间可具有小于0.01秒的脉冲持续时间。在又一个实施方案中,脉冲之间的吹扫持续时间可低至0秒或其间没有吹扫而连续地脉冲。

[0068] 本文描述的方法中,包括含氮气体,诸如而不限于氮和任选的稀有气体的含氮等离子体可以原位或远程地生成,优选原子质量大于氮的原子质量(即,28amu)的稀有气体。原子质量大于氮的原子质量的稀有气体的存在被认为产生更多的原子氮自由基。氮等离子体源气体以约1至约2000标准立方厘米(sccm)或约1至约1000sccm或更高范围的流速引入反应器中。含氮等离子体可引入约0.01至约100秒或更长范围的时间。在一些实施方案中,前体脉冲可具有大于0.01秒的脉冲持续时间,且含氮等离子体可具有小于0.01秒的脉冲持续时间,而水脉冲持续时间可具有小于0.01秒的脉冲持续时间。在又一个实施方案中,前体脉冲和氮等离子体之间的吹扫持续时间可低至0秒。在又一个实施方案中,当可以使用氢等离子体时,可使用与稀有气体混合的纯氢气(H₂)原位或远程地生成氢等离子体。在包含氮和稀有气体二者的等离子体中,稀有气体的重量百分比可从1wt%至99wt%变化,而在包含氢和稀有气体二者的等离子体中,稀有气体的重量百分比可从1wt%至99wt%变化。

[0069] 如本文处的工作实施例中所展示的,使用现有的有机氨基硅烷如BTBAS,在现有技术中公开的传统含氮等离子体如氮等离子体、氢/氮等离子体不能提供高质量的氮化硅。不受理论束缚,认为包含氮和诸如氩气的稀有气体二者的等离子体可以帮助氮化硅膜的形成,以及在化学吸附表面的至少一部分上提供反应性位点,以使具有式I-III和至少一个SiH₃基团的有机氨基硅烷在后续沉积循环中固定到这些反应性位点上。这使得循环沉积能够发生,而传统含氮等离子体,诸如氮等离子体、氢/氮等离子体可能污染表面,因此产生最小的膜沉积。不受任何理论束缚,由电极面积上的等离子体功率(例如,对于6"晶片ALD反应器的450W等离子体功率,假设电极面积与晶片相同,等离子体密度为约2.5W/cm²)定义的等离子体密度优选低于2W/cm²以减小衬底上及衬底上任何内置结构上潜在的等离子体损坏,而仍然产生可以在半导体制造工艺中实施的高质量氮化硅膜。本文描述的方法的等离子体密度范围从约0.01至约2W/cm²,或从约0.01至约1.5W/cm²,或从约0.01至约1W/cm²。典型的等离子体频率范围从10KHz至2.4GHz,优选从10KHz至60MHz。在一些实施方案中,可使用双RF等离子体,一个范围为10KHz至1MHz的低频率以及另一个选自13.56MHz和27.1MHz的中间频率。

[0070] 本文描述的沉积方法可包括一种或多种吹扫气体。用于吹扫掉未消耗的反应物和/或反应副产物的吹扫气体为不与前体反应的惰性气体。示例性的吹扫气体包括但不限于,氩(Ar)、氮(N₂)、氦(He)、氖(Ne)、氢(H₂)和其混合物。在某些实施方案中,用作吹扫气体的惰性气体包括稀有气体。本文使用的术语“稀有气体”指那些元素周期表18族中存在的气体,且包括氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氙(Xe)、氪(Kr)和其混合物。在一个特别的实施方案中,用作吹扫气体的稀有气体包括氩。在这个或其它实施方案中,包含氩的吹扫气体以约10至约2000sccm的流速范围持续约0.1-1000秒供应至反应器中,从而吹扫可能保留在反应器中的未反应前体材料和任何副产物。

[0071] 供应前体、含氮源和/或其它前体、源气体和/或试剂的各自步骤可通过改变供应它们的时间来进行,以改变获得的氮化硅膜的化学计量组成。

[0072] 施加能量至前体、含氮源、还原剂、其它前体或其组合中的至少一种,以引发反应并在衬底上形成氮化硅膜或涂层。这种能量可以通过热、等离子体、脉冲等离子体、螺旋波等离子体、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提供,但不限于此。在某些实施方案中,可使用第二RF频率源以改变衬底表面处的等离子体特征。在其中沉积涉及等离子体的实施方案中,等离子体生成过程可包括直接等离子体生成过程(其中等离子体直接在反应器中生成)或者可替代地远程等离子体生成过程(其中等离子体在反应器外部生成并供应至反应器中)。

[0073] 有机氨基硅烷前体可以多种方式诸如鼓泡、蒸汽抽运或直接液体注入(DLI)递送至反应室,诸如单晶片或批量PEALD或PECCVD反应器。在一个实施方案中,可利用液体递送体系。在一个替代实施方案中,可使用组合的液体递送和闪蒸工艺装置,诸如,例如MSP Corporation of Shoreview, MN制造的涡轮增压蒸发器,以使得低挥发性材料能够定量地递送,其导致在无前体热分解的情况下可重复的输送和沉积。在液体递送制剂中,本文描述的前体可以纯液体形式输送,或者可替代地,可以使用包含同样前体的溶剂制剂或组合物。因此,在某些实施方案中,前体制剂可包括具有在给定的最终用途应用中期望和有利的适当特性的溶剂组分,以在衬底上成膜。

[0074] 在某些实施方案中,连接前体罐至反应室的气体管线被加热至取决于工艺要求的一个或多个温度,且本文描述的具有式I-III的有机氨基硅烷前体的容器保持在一个或多个鼓泡温度下。在其它实施方案中,将包含至少一种具有本文描述的式的氮化硅前体的溶液注入保持在一个或多个用于直接液体注入的温度下的蒸发器中。

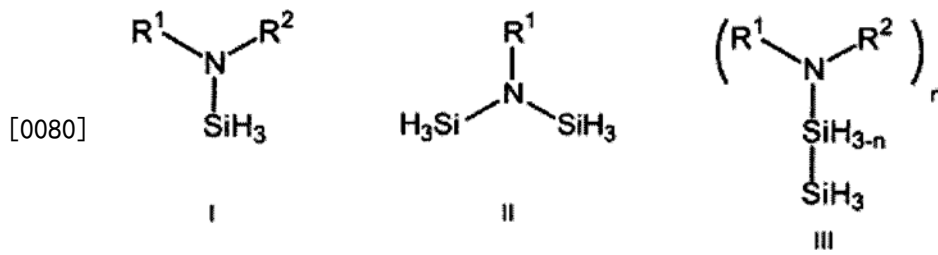
[0075] 氩和/或其它惰性气体的流可作为载气使用,以在前体脉冲过程中帮助递送至少一种有机氨基硅烷前体的蒸气至反应室中。在某些实施方案中,反应室的工艺压力为约2Torr或更小。在其它实施方案中,反应室的工艺压力为约10Torr或更小。

[0076] 在典型的PEALD或PECCVD或PEALD样工艺中,衬底诸如,但不限于,氧化硅、碳掺杂氧化硅、柔性衬底或金属氮化物衬底在反应室中的加热台上加热,所述反应室最初暴露于氮化硅前体以使得有机氨基硅烷化学吸附至衬底表面上。吹扫气体,诸如氮、氩或其它惰性气体从工艺室吹扫掉未吸附的过量有机氨基硅烷。在足够的吹扫后,可向反应室内引入含氮源以与吸附表面反应,随后另一气体吹扫从所述室移除反应副产物。可重复工艺循环以获得期望的膜厚度。在其它实施方案中,真空下的抽吸可用于从工艺室移除未吸附的过量有机氨基硅烷,在抽吸下充分排空后,可向反应室内引入含氮源以与吸附表面反应,随后进行另外的抽吸吹扫以从所述室移除反应副产物。

[0077] 在一个方面,提供了一种形成氮化硅膜的方法,该方法包括下述步骤:

[0078] a. 向反应器内提供衬底;

[0079] b. 向所述反应器内引入至少一种由下式I、II和III表示的有机氨基硅烷:



[0081] 其中R¹选自直链或支链C₃-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₁₀烯基、直链或支链C₃-C₁₀炔基、C₁-C₆二烷基氨基、吸电子基团和C₆-C₁₀芳基；R²选自氢、直链或支链C₁-C₁₀烷基、直链或支链C₃-C₆烯基、直链或支链C₃-C₆炔基、C₁-C₆二烷基氨基、C₆-C₁₀芳基、直链或支链C₁-C₆氟化烷基、吸电子基团和C₄-C₁₀芳基；任选地，其中R¹和R²连接在一起形成选自取代或非取代芳族环或取代或非取代脂族环的环，以及式III中，n=1或2，其中至少一种有机氨基硅烷在所述衬底表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

[0082] c. 使用吹扫气体吹扫所述反应器；

[0083] d. 向所述反应器内引入包含氮和惰性气体的等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点，其中所述等离子体以约0.01至约1.5W/cm²范围的功率密度生成；和

[0084] e. 任选地，采用惰性气体吹扫所述反应器；和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度。在某些实施方案中，R¹和R²相同。在其它实施方案中，R¹和R²不同。在前述或其它实施方案中，R¹和R²可连接在一起形成环。在另一些实施方案中，R¹和R²不连接在一起形成环。任选地，可在步骤d之前插入包含氢的等离子体以帮助移除由所述有机氨基硅烷与表面之间的反应产生的烃。包含氢的等离子体选自氢等离子体、氢/氩等离子体、氢/氦等离子体、氢/氟等离子体和其混合物。

[0085] 在另一个方面，提供了一种通过等离子体增强原子层沉积工艺或等离子体增强ALD样工艺形成氮化硅膜的方法，该方法包括下述步骤：

[0086] a. 向反应器内提供衬底；

[0087] b. 向所述反应器内引入至少一种有机氨基硅烷前体，其选自二异丙基氨基硅烷、二仲丁基氨基硅烷、苯基甲基氨基硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基硅烷、N-乙基环己基氨基硅烷、N-异丙基环己基氨基硅烷、2-甲基哌啶子基硅烷、N-甲硅烷基十氢喹啉、2,2,6,6-四甲基哌啶子基硅烷、2-(N-甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-叔丁基二硅氮烷、N-叔戊基二硅氮烷、N-(3-甲基-2-吡啶基)二硅氮烷、N-(2-甲基苯基)二硅氮烷、N-(2-乙基苯基)二硅氮烷、N-(2,4,6-三甲基苯基)二硅氮烷、N-(2,6-二异丙基苯基)二硅氮烷、二异丙基氨基乙硅烷、二异丁基氨基乙硅烷、二仲丁基氨基乙硅烷、2,6-二甲基哌啶子基硅烷、N-甲基环己基氨基乙硅烷、N-乙基环己基氨基乙硅烷、苯基甲基氨基乙硅烷、2-(N-二甲硅烷基甲基氨基)吡啶、N-苯基乙基乙硅烷、N-异丙基环己基氨基乙硅烷、1,1-(N,N'-二叔丁基乙二胺基)乙硅烷，其中至少一种有机氨基硅烷在所述衬底表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

[0088] c. 使用包括至少一种选自氮、稀有气体和其组合的吹扫气体吹扫所述反应器；

[0089] d. 向所述反应器内引入含氮等离子体以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点，其中所述等离子体以约0.01至约1.5W/cm²范围的功率密度生成；和

[0090] e. 任选地, 采用惰性气体吹扫所述反应器; 和其中重复步骤b至e直到获得期望的氮化硅膜厚度。

[0091] 以上步骤限定了本文描述方法的一个循环; 且该循环可重复直到获得期望的氮化硅膜厚度。在这个或其它实施方案中, 应理解, 本文描述的方法的步骤可以多种顺序实施, 可顺序或同时 (例如在另一个步骤的至少一部分过程中) 和其任意组合方式实施。尽管氮使用量总是低于相对于可用的硅的化学计量, 但供应前体和含氧源的相应步骤可通过改变供应它们的持续时间来实施以改变获得的氮化硅膜的化学计量组成。

[0092] 在本文描述的方法的某些实施方案中, 重复步骤b-e以提供厚度范围从约0.1至约500埃, 或从约0.1至约5埃, 或从约0.1至约10埃, 或从约0.1至约50埃, 或从约0.1至约100埃的氮化硅膜。在本文描述的方法的一个特定实施方案中, 可在步骤d之前插入包含氢的等离子体以帮助移除由所述有机氨基硅烷与表面之间的反应产生的烃。包含氢的等离子体选自自氢等离子体、氢/氩等离子体、氢/氦等离子体、氢/氟等离子体和其混合物。

[0093] 在某些实施方案中, 获得的含氮化硅的膜或涂层可暴露于沉积后处理, 所述沉积后处理例如, 但不限于, 等离子体处理、化学处理、紫外光照射、电子束照射和/或其它处理以影响膜的一个或多个特性。

[0094] 在某些实施方案中, 本文描述的含氮化硅膜具有6或更小的介电常数。在这些或其它实施方案中, 所述膜可具有约5或更小, 或约4或更小, 或约3.5或更小的介电常数。但是, 可预想具有其它介电常数 (例如更高或更低) 的膜可根据所述膜期望的最终用途而形成。使用本文描述的有机氨基硅烷前体和工艺而形成的含硅膜或氮化硅膜的例子具有分子式 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{N}_v\text{H}_w$, 其中如通过例如XPS或其它方法确定的, Si范围从约10%到约40%; O范围从约0%到约5%; C范围从约0%到约10%; N范围从约0%到约75%或从约0%到50%; 和H范围从约0%到约10%原子重量百分数, 其中 $x+y+z+v+w=100$ 原子重量百分数。

[0095] 在其中膜使用包含稀有气体的等离子体沉积的一个特定实施方案中, 如通过例如XPS或其它方法确定的, 氮化硅膜包含从约5%至约50%原子重量百分数的碳。在这个特定实施方案中, 氮化硅膜进一步包含其中Si范围从约10%到约40%; O范围从约0%到约5%; N范围从约0%到约75%或从约0%到50%; 和H范围从约0%到约10%原子重量百分数, 其中所述膜的总重量百分数合计100原子重量百分数。

[0096] 如前所述, 本文描述的方法可用于在衬底的至少一部分上沉积氮化硅膜。合适衬底的例子包括, 但不限于硅、 SiO_2 、 Si_3N_4 、OSG、FSG、碳化硅、氢化的碳化硅、氮化硅、氢化的氮化硅、碳氮化硅、氢化的碳氮化硅、氮化硼、抗反射涂层、光致抗蚀剂、柔性衬底例如IGZO、有机聚合物、多孔有机和无机材料、金属例如铜和铝及扩散阻挡层例如但不限于TiN、Ti(C)N、TaN、Ta(C)N、Ta、W或WN。该膜与多种后续工艺步骤诸如, 例如, 化学机械平坦化(CMP)和各向异性刻蚀工艺相容。

[0097] 沉积的膜具有多种应用, 其包括, 但不限于, 计算机芯片、光学器件、磁信息存储器、支持材料或衬底上的涂层、微电子机械系统(MEMS)、纳米电子机械系统、薄膜晶体管(TFT)、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)、IGZO和液晶显示器(LCD)。

[0098] 以下实施例举例说明本文描述的沉积氮化硅膜的方法, 但不旨在以任何方式限制本发明。

实施例

[0099] 在以下实施例中,除非另有说明,从沉积在中等电阻率(14-17 Ω -cm)单晶硅晶片衬底上的样品膜获得性能。所有膜沉积使用300mm生产设备,ASM Stellar 3000PEALD反应器,或者CN-1,150mm实验室规模喷头型ALD反应器实施。

[0100] ASM Stellar反应器设备是单晶片生产设备。该反应室是配备有27.1MHz直接等离子体的Folded Lateral Reactor (FLR)。在典型的沉积中,除非另有说明,室压力固定在2Torr。在沉积过程中使用附加惰性气体以保持室压力。有机氨基硅烷前体使用15Torr下蒸气抽吸递送至反应器或伴随1Torr蒸气压的200标准立方厘米(sccm) Ar气体。所有实施例,包括比较实施例,使用500W的RF等离子体功率在大约300mm晶片的电极面积上进行,其提供0.7W/cm²的功率密度。

[0101] CN-1反应器具有设计有13.56MHz直接等离子体的喷头。在典型的工艺条件中,除非另有说明,室压力固定在2Torr。使用附加惰性气体以保持室压力。使用50sccm的Ar在14Torr蒸气压下递送有机氨基硅烷前体,或者在只有氮的工艺中,使用蒸气抽吸(即完全不使用氩)来递送前体。在150mm晶片的电极面积上使用的典型RF功率是125W以提供0.7W/cm²的功率密度。膜沉积包括表2中列出的步骤。表2中的步骤1-4构成一个PEALD循环并被重复,而且除非另有规定,总共重复1000次以得到期望的膜厚度。

[0102] 表2. 含氮化硅膜PEALD中使用的步骤

[0103]

步骤	
1	向反应器引入有机氨基硅烷前体; 使用附加惰性气体来保持室压力以提供化学吸附层
2	采用惰性气体从反应室吹扫有机氨基硅烷前体
3	活化等离子体以与化学吸附层的表面反应并产生反应性位点
4	吹扫出未反应的等离子体物质

[0104] 反应指数(RI)和沉积膜的厚度使用椭圆偏振计测量。膜的不均匀性使用标准公式计算:%不均匀性=((最大厚度-最小厚度)/(2*平均(avg)厚度))。膜结构和组成使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱法和X射线光电子能谱法(XPS)分析。膜密度使用X射线反射法(XRR)测量。在稀HF溶液(49%HF水比例为1:99)中执行湿蚀刻速率。热氧化物SiO₂膜以同样的程序蚀刻以验证溶液浓度的一致性。

[0105] 比较实施例1.使用双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和Ar/N₂等离子体的PEALD氮化硅膜

[0106] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至温度300℃,室压力为约2Torr。沉积工艺在表2中描述,在下列工艺条件下重复1000次:

[0107] 1.递送有机氨基硅烷前体:双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)

[0108] 递送方法:蒸气抽吸

[0109] 氩流量:300sccm

[0110] BTBAS脉冲:1秒

- [0111] 2. 惰性气体吹扫
- [0112] 氩流量:300sccm
- [0113] 吹扫时间:2秒
- [0114] 3. 等离子体开启
- [0115] 氩流量:300sccm
- [0116] 氮流量:400sccm
- [0117] 等离子体功率:500W (0.7W/cm²)
- [0118] 等离子体时间:5秒
- [0119] 4. 吹扫等离子体
- [0120] 氩流量:300sccm
- [0121] 吹扫时间:2秒
- [0122] 氮化硅膜以0.41埃/循环沉积,具有折射率1.84。膜含1.3%氧和11.7%碳,具有密度2.3g/cc。膜湿蚀刻速率高于4.5埃/秒(27nm/min)。
- [0123] 比较实施例2.使用双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)和Ar/N₂等离子体的PEALD氮化硅膜
- [0124] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至温度300℃,室压力约为2Torr。沉积工艺与比较实施例1中描述的相同。
- [0125] 氮化硅膜以0.22埃/循环沉积,具有折射率1.88。膜含3.9%氧和11.9%碳,具有密度2.2g/cc。膜湿蚀刻速率高于3.75埃/秒(>23nm/min)。
- [0126] 比较实施例3.使用双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和Ar/NH₃等离子体的PEALD氮化硅膜
- [0127] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至300℃,室压力约2Torr。沉积工艺按表2中描述的进行,在下列工艺条件下重复1000次:
- [0128] 1. 递送有机氨基硅烷前体:双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)
- [0129] 递送方法:蒸气抽吸
- [0130] 氩流量:300sccm
- [0131] BTBAS脉冲:1秒
- [0132] 2. 惰性气体吹扫
- [0133] 氩流量:300sccm
- [0134] 吹扫时间:2秒
- [0135] 3. 等离子体开启
- [0136] 氩流量:300sccm
- [0137] 氮流量:400sccm
- [0138] 等离子体功率:500W (0.7W/cm²)
- [0139] 等离子体时间:5秒
- [0140] 4. 吹扫等离子体
- [0141] 氩流量:300sccm
- [0142] 吹扫时间:2秒
- [0143] 观察到具有最小沉积速率(<0.05埃/循环)的氮化硅膜。膜太薄以至不能精确测

量折射率。

[0144] 实施例1.使用二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD氮化硅膜

[0145] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至温度300℃,室压力约为2Torr。沉积工艺使用表2中描述的步骤实施并重复1000次。使用的工艺条件与比较实施例1中描述的相同,具有变化的前体脉冲:0.5至5秒。沉积速率和折射率汇总在下表3中。

[0146] 表3.使用DIPAS和Ar/N₂等离子体的含氮化硅膜的沉积膜的沉积速率和折射率

[0147]

样品号	DIPAS脉冲 (s)	沉积速率 (埃/循环)	折射率
1	0.5	0.18	1.97
2	1	0.20	1.96
3	1	0.20	1.95
4	2	0.24	1.95
5	5	0.30	1.94
6	5	0.25	1.95

[0148] 表4.使用DIPAS和Ar/N₂等离子体的氮化硅膜的性能

[0149]

样品号	C (%)	氧含量 (%)	密度 (g/cc)	在dHF中的WER (埃/秒)
2	5.6	2.8	2.8	0.4
5	5.2	1.5	2.7	0.3
6	6.2	2.1	2.7	0.4

[0150] 挑选膜2、5和6代表进行进一步膜表征的实施例。测量这些膜的膜杂质、密度和在稀HF中的湿蚀刻速率,并且结果提供在下表4中。如表4中的结果所示,由DIPAS沉积的氮化硅膜相对于比较实施例1中的BTBAS沉积膜具有较低的碳含量、较高的密度和较低的湿蚀刻速率。

[0151] 实施例2.使用二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD含氮化硅膜

[0152] 沉积工艺使用表2中描述的步骤实施并重复1000次。使用的工艺条件与比较实施例1中描述的相同,采用变化的前体脉冲,范围从0.2至5秒。测量所有沉积膜的沉积速率和折射率,并提供在下表5中。沉积速率和折射率二者均显示与实施例1中所示的DIPAS一致。

[0153] 表5.使用DSBAS和Ar/N₂等离子体的含氮化硅膜的沉积膜的沉积速率和折射率

[0154]

样品号	DSBAS脉冲 (s)	沉积速率 (埃/循环)	折射率
1	0.2	0.16	1.96
2	0.5	0.19	1.93
3	1	0.22	1.92
4	5	0.30	1.90

[0155] 实施例3.使用具有各种不同氩 (Ar) 百分比的二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD含氮化硅膜

[0156] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至300℃,室压力约为2Torr。在室温下,DSBAS使用200sccm Ar载气在1Torr蒸气压下递送至反应器。衬底温度设置在300

℃。气体和前体管线温度在反应器之前相应地调节以防止冷凝。使用表2中描述的步骤并使用下列工艺参数进行沉积：

[0157] 1. 向反应器引入有机氨基硅烷前体：DSBAS

[0158] 氩流量=300sccm

[0159] Si前体脉冲：1秒

[0160] 2. 惰性气体吹扫

[0161] 氩流量：300sccm

[0162] 吹扫时间：5秒

[0163] 3. 等离子体开启

[0164] 氩流量：325425sccm

[0165] 氮流量：75-200sccm

[0166] 氩和氮总流量：500sccm

[0167] 室压力：2Torr

[0168] 等离子体功率：500W (0.7W/cm²)

[0169] 等离子体时间：5秒

[0170] 4. 吹扫等离子体

[0171] 氩流量：300sccm

[0172] 室压力：2Torr

[0173] 吹扫时间：0.5秒

[0174] 计算采用DSBAS和使用各种Ar与N₂比率的Ar/N₂等离子体沉积的氮化硅膜的每循环生长 (GPC) 和折射率, 并提供在表6中。

[0175] 表6. 由二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 沉积的膜的GPC和折射率

[0176]

样品号	氩流量 (sccm)	氮流量 (sccm)	Ar/总流量	GPC (埃/循环)	%不均匀 性	折射率
1-1	300	200	60%	0.17	14.4%	1.994
1-2	375	125	75%	0.25	4.3%	1.977
1-3	425	75	85%	0.24	6.1%	1.935

[0177] 表7包含由二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 和使用各种氩与氮比率的Ar/N₂等离子体沉积的含氮化硅膜的碳含量 (使用XPS测量) 及稀HF湿蚀刻速率的比较。优化的氩和氮流量提高每循环生长 (GPC) 和膜均匀性而不影响膜性能。在任一种情况中, 沉积膜的碳含量为6-7%, 蚀刻速率为0.50埃/秒, 以及膜密度为2.8g/cc。

[0178] 表7. 来自二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 的膜性能

[0179]

样品号	氩流量 (sccm)	氮流量 (sccm)	Ar/总流 量	C 含量 (%)	dHF 湿蚀刻 速率(埃/秒)	密度 (g/cc)
1-1	300	200	60%	6.8%	0.50	2.8
1-2	375	125	75%	6.1%	0.55	2.8

[0180] 实施例4. 使用苯基甲基氨基硅烷 (PMAS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD含氮化硅的氮化硅膜

[0181] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至300℃, 室压力约为2Torr。在室温下以1Torr蒸气压使用200sccm Ar载气将PMAS递送至反应室。衬底温度设置在300℃。气体和前体管线温度在至反应器之前相应地调节以防止冷凝。使用表2中描述的步骤, 在与实施例3中提供的工艺参数类似的工艺参数下进行沉积。在等离子体步骤或步骤3过程中, 氩和氮流量分别为300sccm和200sccm。获得的膜具有0.18埃/循环的每循环生长和1.95的折射率。膜同样具有0.53埃/秒的稀HF WER。

[0182] 实施例5. 使用苯基甲基氨基乙硅烷 (PMADS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD含氮化硅膜

[0183] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至300℃, 室压力约为2Torr。在室温下以1Torr蒸气压使用200sccm Ar载气将PMADS递送至反应室。衬底温度设置在300℃。气体和前体管线温度在至反应器之前相应地调节以防止冷凝。使用表2中描述的步骤和实施例3中提供的工艺参数进行沉积。在等离子体步骤或步骤3的过程中, 氩和氮流量分别为300sccm和200sccm。获得的膜具有0.22埃/循环的每循环生长和1.94的折射率。该膜还具有0.77埃/秒的稀HF WER和7.0%原子重量% (at.%) 的碳杂质。

[0184] 实施例6. 使用二异丙基氨基乙硅烷 (DIPADS) 和Ar/N₂等离子体的PEALD含氮化硅的氮化硅膜

[0185] 硅晶片装入Stellar 3000PEALD反应器中并且加热至300℃, 室压力约为2Torr。使用蒸气抽吸在15Torr下将DIPADS递送至反应室。衬底温度设置在300℃。气体和前体管线温度在到达反应器之前相应地调节以防止冷凝。使用表2中描述的步骤并使用实施例3中提供的工艺参数进行沉积。在等离子体步骤或步骤3的过程中, 氩和氮流量分别为300sccm和200sccm。获得的膜具有0.26埃/循环的每循环生长和1.92的折射率。该膜还具有0.67埃/秒的稀HF WER和4.9at.%的碳杂质。

[0186] 实施例7. 使用二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 和双(叔丁基氨基) 硅烷 (BTBAS) 沉积的PEALD膜的电学性质的比较

[0187] 使用单氨基硅烷前体或二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 及以下双氨基硅烷前体或双(叔丁基氨基) 硅烷 (BTBAS) 和双(二乙基氨基) 硅烷 (BDEAS) 在ASM Stellar PEALD设备中沉积膜。前体在室温下以1Torr蒸气压使用200sccm Ar载气递送至反应室。衬底温度设置在300℃。使用表2中提供的工艺步骤和使用实施例3中描述的工艺条件, 并使用在等离子体步骤或步骤3过程中的375sccm的氩和125sccm的氮进行沉积。

[0188] 图1中示出了由DSBAS和BTBAS沉积的膜的漏电流比较。图1显示DSBAS沉积的膜具有低电场(E) (<4MV/cm) 下高一个数量级的较好漏电流(J)。

[0189] 实施例8. 使用二仲丁基氨基硅烷 (DSBAS) 和双(叔丁基氨基) 硅烷 (BTBAS) 和双(二

乙基氨基)硅烷(BDEAS)沉积的PEALD膜的比较

[0190] 使用前体二仲丁基氨基硅烷(DSBAS)和双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)在ASM Stellar 3000PEALD设备中沉积膜。前体各自在室温下、1Torr蒸气压下使用200sccm Ar载气递送至反应室。衬底温度设置在200℃。气体和前体管线温度在至反应器之前相应地调节以防止冷凝。与上述不同,沉积如实施例7中描述的进行。沉积后立刻测量各沉积的膜的折射率和每循环生长,并提供在表8中。

[0191] 表8. 在200℃由DSBAS、BTBAS和BDEAS沉积的如此沉积的膜的比较

[0192]

前体	GPC (埃/循环)	折射率
DSBAS	0.33	1.86
BTBAS	0.87	1.75
BDEAS	0.71	1.54

[0193] 参见表8,使用单氨基硅烷前体DSBAS沉积的膜具有最高的折射率,表明它更加为氮化硅膜。在二氨基硅烷类中,BDEAS具有最低的折射率1.54,表明更硅氧化物样膜。这些膜的折射率在样品储存在环境气氛中后再次测量。图2显示了由于氧化使膜的折射率随时间减小。在所述三个膜中,单氨基硅烷沉积的膜DSBAS膜具有比二氨基硅烷沉积的膜或BTBAS或BDEAS更高的稳定性。在二氨基硅烷沉积的膜中,BTBAS膜显示在环境中大约1天(~24小时)后折射率从1.75降至1.57。其余的二氨基硅烷沉积的膜或BDEAS显示出甚至更坏的稳定性或刚好在沉积之后的膜折射率为1.57。在环境中放置150小时(7天)后通过XPS分析膜的组成。XPS分析显示双氨基硅烷沉积的膜或BDEAS和BTBAS沉积的膜均包含58%O、6%C和3.5%N,而单氨基硅烷沉积的膜或DSBAS膜包含2.5%O、13.9%C和41%N。因此,DSBAS沉积的膜比BTBAS或BDEAS沉积的膜更稳定。

[0194] 实施例9. 使用二异丙基氨基硅烷(DIPAS)用CN-1喷头型反应器的PEALD含氮化硅膜

[0195] 硅晶片装入CN-1PEALD反应器中并且加热至300℃,室压力为2Torr。DIPAS使用鼓泡方法递送至反应器中。ALD循环由表2中提供的工艺步骤组成并且使用以下工艺参数:

[0196] 1. 向反应器引入有机氨基硅烷前体

[0197] DIPAS:50sccm氩通过前体容器

[0198] 氩流量:100sccm

[0199] Si前体脉冲:1秒

[0200] 2. 惰性气体吹扫

[0201] 氩和氮总流量500sccm

[0202] 吹扫时间:10秒

[0203] 3. 等离子体开启

[0204] 氩流量:0-500sccm

[0205] 氮流量:0-500sccm

[0206] 氩和氮总流量:500sccm

[0207] 等离子体功率:125W(0.7W/cm²)

[0208] 等离子体时间:5秒

[0209] 4. 等离子体吹扫

[0210] 氩和氮总流量:500sccm

[0211] 吹扫时间:10秒

[0212] 表9提供了使用DIPAS沉积的膜的工艺参数和膜性能。典型的DIPAS膜具有1.2-2.2%的碳杂质。

[0213] 表9. 使用DIPAS沉积的含氮化硅膜的工艺参数和性能

[0214]

Ar 流量 (sccm)	N ₂ (sccm)	Ar/总流 量 (%)	GPC (埃/循环)	%不均 匀性	折射率	C 含量 (% at)
0	500	0	0.14	4.1	1.91	1.0
50	450	10	0.13	3.7	1.89	N/A
100	400	20	0.13	3.6	1.91	1.2
200	300	40	0.12	2.3	1.88	N/A
250	250	50	0.10	3.0	1.92	1.5
300	200	60	0.09	2.2	1.93	N/A
375	125	75	0.07	1.8	1.98	2.2
450	50	90	0.07	6.5	1.95	N/A
500	0	100	0.07	5.6	2.00	28.3

[0215] 实施例10. 使用二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 在CN-1喷头型反应器中的PEALD含氮和硅膜

[0216] 由二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 和He/N₂等离子体沉积含硅膜。除了使用氦替代氩气体之外,工艺参数和ALD步骤与实施例9中描述的相同。表10显示使用He/N₂等离子体沉积的膜以及很低的稀HF湿蚀刻阻抗 (WER)。在所有测试的He/N₂比率中,膜具有的WER > 22.1nm/min及折射率低于1.85。

[0217] 表10. 由DIPAS和He/N₂等离子体沉积的含氮化硅膜的工艺参数和膜性能

[0218]

He 流量 (sccm)	N ₂ (sccm)	Ar/总流量	GPC (埃/循环)	折射率	dHF WER (nm/min)
150	350	30%	0.15	1.85	>22.1
250	250	50%	0.15	1.80	>23.1

[0219]

350	150	70%	0.17	1.79	>24.5
-----	-----	-----	------	------	-------

[0220] 实施例11. 使用二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 在CN-1喷头型反应器中的PEALD含氮化

硅膜

[0221] 含硅膜由二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 和仅N₂等离子体,在300℃下使用屏蔽PEALD反应器沉积,室压力为2Torr,详细的工艺参数如下:

[0222] 1.向反应器引入有机氨基硅烷前体:DIPAS

[0223] 递送方法:蒸气抽吸

[0224] Si前体脉冲:1秒

[0225] N₂流量:500sccm

[0226] 2.惰气吹扫

[0227] 氮流量:500sccm

[0228] 吹扫时间:10秒

[0229] 3.等离子体开启

[0230] 氮流量:500sccm

[0231] 等离子体功率:125W (0.7W/cm²)

[0232] 等离子体时间:5秒

[0233] 4.吹扫等离子体

[0234] 氮流量:500sccm

[0235] 吹扫时间:10秒

[0236] 每循环生长为0.15埃/循环,折射率为1.93。

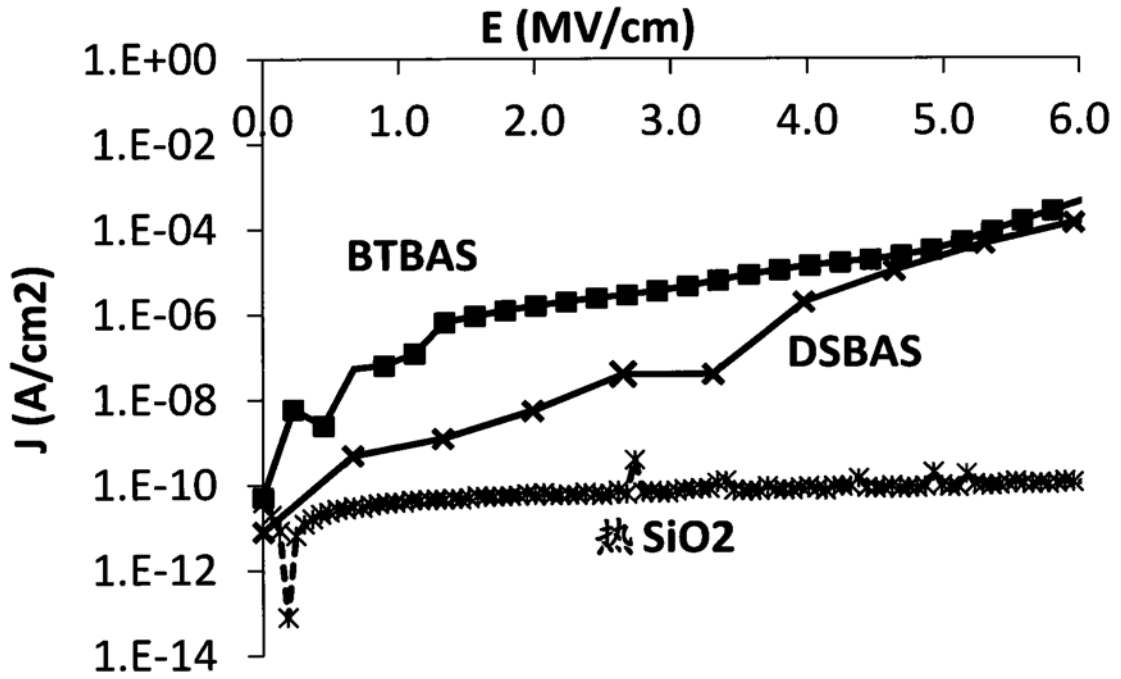


图1

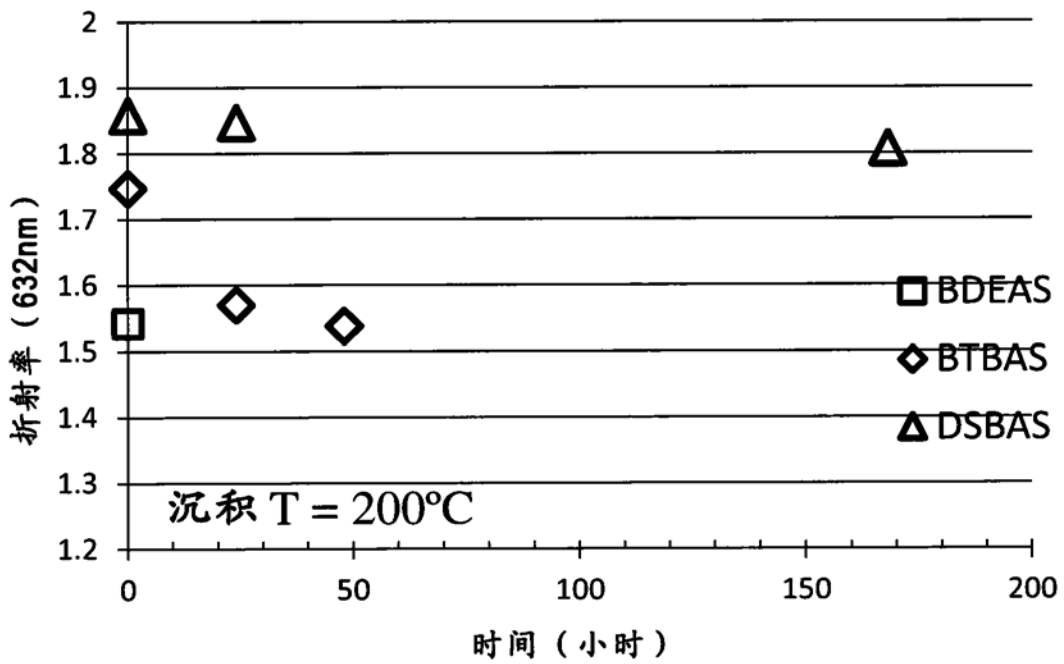


图2

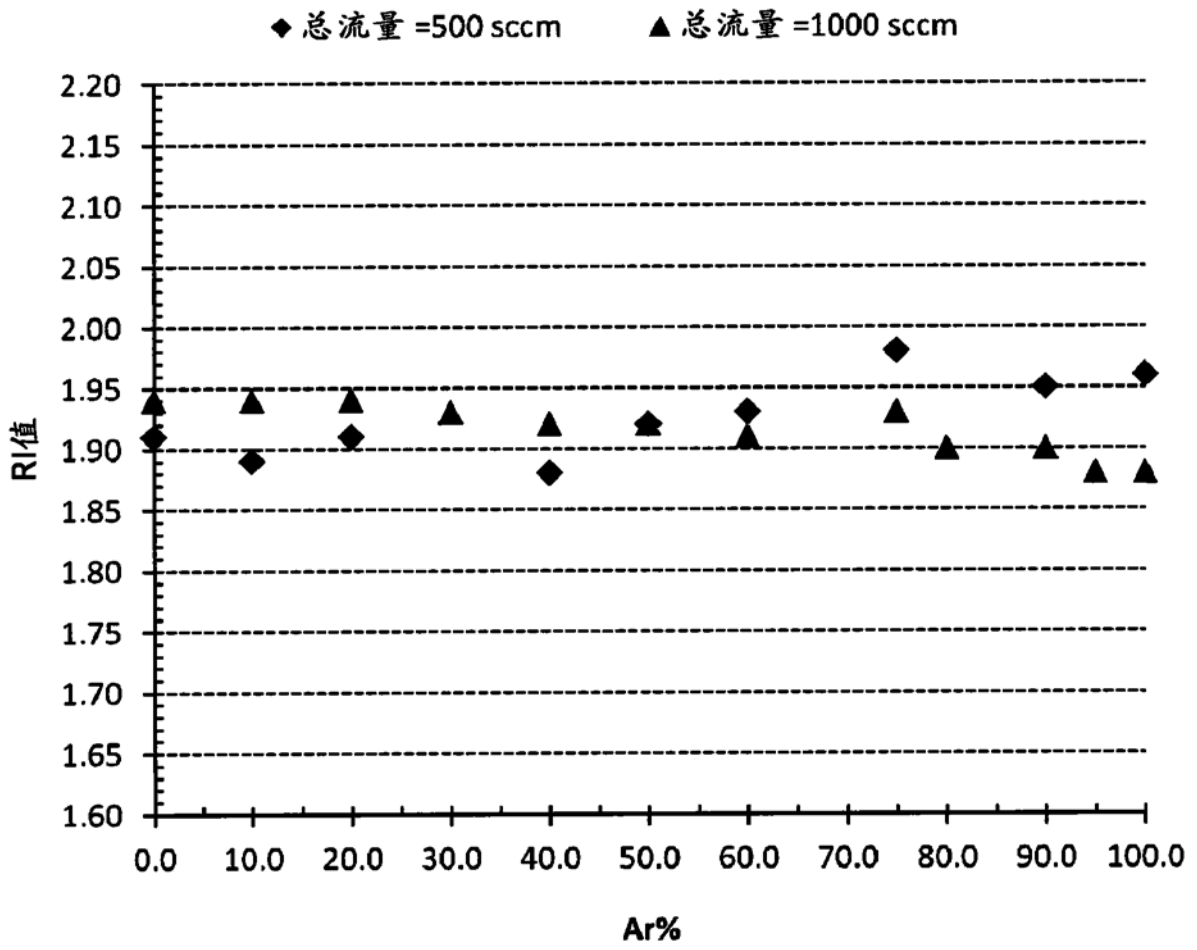


图3