

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680014903.9

[43] 公开日 2008 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 101171366A

[22] 申请日 2006. 3. 17

[21] 申请号 200680014903.9

[30] 优先权

[32] 2005. 3. 17 [33] JP [31] 077608/2005

[86] 国际申请 PCT/EP2006/060829 2006. 3. 17

[87] 国际公布 WO2006/097525 英 2006. 9. 21

[85] 进入国家阶段日期 2007. 11. 1

[71] 申请人 乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 C·迪萨拉 J·伽蒂诺 柳田和孝
塚田惠理 铃木育夫

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

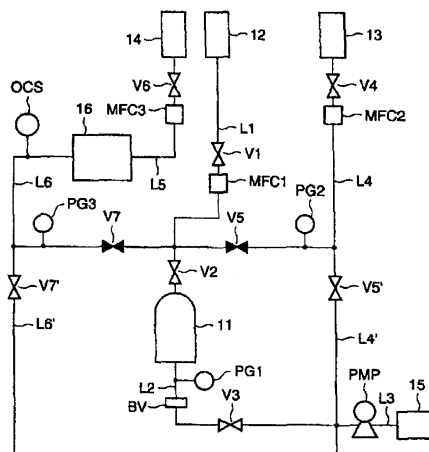
权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 4 页

[54] 发明名称

形成含氧化硅的薄膜的方法

[57] 摘要

一种形成氧化硅薄膜的方法，包括以下步骤：
在反应室内提供处理基材；在减压下在 50 - 400℃ 的基材温度下通过向该反应室中供入惰性气体而吹扫在该反应室内的气体，在相同的温度下和在减压下，通过将气态硅化合物脉冲式引入该反应室而使硅化合物吸附在该处理基材上，在相同的温度下和在减压下，用惰性气体吹扫该反应室中未吸附的硅化合物，在相同的温度下和在减压下，将含臭氧的混合气体的脉冲引入该反应室中并通过与吸附在该处理基材上的硅化合物发生氧化反应而产生氧化硅；和如有必要，重复步骤 1) - 4) 以在该基材上获得所需的厚度。



1. 一种形成含氧化硅的薄膜的方法，其包括以下步骤：

a) 将基材提供到反应室中，

b) 将至少一种选自由以下物质组成的组的含硅化合物注入该反应室：

- 通式 $(R_1R_2N)_xSiH_{4-x}$ 的氨基硅烷，其中 R_1 和 R_2 是 H， C_1-C_4 线性、支化或环状碳链， x 为 1-4；

- 以下通式的烷氧基硅烷或乙酰氧基硅烷：

$Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ 或

$(OR^1)(OR^2)(OR^3)SiSi(OR^4)(OR^5)(OR^6)$ 或

$(OR^1)(OR^2)(OR^3)SiRSi(OR^4)(OR^5)(OR^6)$ 或

$Si(O-C(=O)-R^1)(O-C(=O)-R^2)(O-C(=O)-R^3)(O-C(=O)-R^4)$ ，优选四(乙酰氧基)硅烷 $Si(O-C(=O)-Me)_4$

其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地是 H，O， C^1-C_6 线性、支化或环状碳链；

- 通式 $(SiH_3)_nR$ 的硅烷，其中 n 为 1-4， R 选自由 H、N、O、 CH_2 、 CH_2-CH_2 、 SiH_2 、 SiH 、Si 组成的组；

- 通式 $Si(NCO)_4$ 的四(异氰酸根合)硅烷；

c) 将至少一种含氧气体，优选选自臭氧、氧气和/或水分(水)组成的组，注入该反应室，

d) 在该反应室中在小于 $400^\circ C$ 的温度下使至少一种含硅化合物和至少一种含臭氧气体反应以获得沉积到该基材上的含氧化硅的薄膜，

e) 重复步骤 b)-d) 直到获得所需的薄膜厚度。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在将该基材引入之后，在进行步骤 b)、c)、d) 和/或 e) 之前在反应室中将该基材加热，优选加热至反应室温度。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 b) 和/或 c) 中的至少一个通过不连续注入所述化合物和/或气体中的至少一种来进行。

4. 根据权利要求 1-3 中一项的方法，其中在反应室中进行脉冲式化学

蒸气沉积(CVD)或原子层沉积(ALD)。

5. 根据权利要求 1-4 中一项的方法, 其中在反应室中同时注入至少一种化合物和至少一种含氧气体。

6. 根据权利要求 1-4 中一项的方法, 其中在反应室中交替注入至少一种化合物和至少一种含氧气体。

7. 根据权利要求 1-6 中一项的方法, 其中在另一种化合物和/或至少一种含氧气体注入之前, 将所述至少一种化合物或至少一种含氧气体吸附在基材的表面上。

8. 根据权利要求 1-7 中一项的方法, 其中在反应室中, 在每种化合物和/或含氧气体注入之后接着注入吹扫气体, 如注入惰性气体。

9. 根据权利要求 1-8 中一项的方法, 其中重复化合物和/或气体注入直到获得所需的含 SiO_2 薄膜的厚度。

10. 根据权利要求 1-9 中一项的方法, 其中反应室压力为至多 100 托, 优选至多为 5 托。

11. 根据权利要求 1-10 中一项的方法, 其中该含 SiO_2 的薄膜中 H 键含量小于 $8 \cdot 10^{21}$ 原子/cc。

12. 根据权利要求 1-11 中一项的方法, 其中该含臭氧的气体是包含氧气和臭氧的气体混合物, 其中臭氧与氧气的比例小于 20 体积%, 优选 5-20 体积%。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中将该氧气/臭氧气体混合物稀释到惰性气体中, 优选稀释到氮气中。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项的方法, 其中该含硅化合物选自包括如下物质的组:

(TSA)三甲硅烷基胺

$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$

DSO 二硅氧烷

$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$

BDEAS 双

(二乙基氨基)硅烷 $\text{SiH}_2(\text{NEt}_2)_2$

BDMAS

双(二甲基氨基)硅烷 $\text{SiH}_2(\text{NMe}_2)_2$

TriDMAS

三(二乙基氨基)硅烷 $\text{SiH}(\text{NMe}_2)_3$

双(三甲基甲硅烷基氨基)硅烷	$\text{SiH}_2(\text{NHSiMe}_3)_2$
TICS 四(异氰酸根合)硅烷	$\text{Si}(\text{NCO})_4$
TEAS 四(乙氨基)硅烷	$\text{Si}(\text{NHEt})_4$
TEOS 四(乙氧基)硅烷	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
BTESE 双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
TAS 四(乙酰氧基)硅烷	$\text{Si}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$

15. 根据权利要求 1-14 中任一项的方法, 其中还将惰性气体引入该反应室。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项的方法, 其中将少量催化剂, 如少于 1% 的 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 或 NHEt_2 引入该反应室。

形成含氧化硅的薄膜的方法

本发明涉及一种使用硅前体和氧化性气体形成含氧化硅的薄膜的方法。

背景：

在 CMOS 半导体装置的前端制造中，在每个 MOS 晶体管的栅电极上形成钝化膜如 SiN。这种 SiN 薄膜沉积在该栅电极(如多晶硅或金属层)的顶面和侧面上以增加每个晶体管的击穿电压。

已经尝试降低此类 SiN 的温度沉积，以达到不高于 400℃ 的温度。

然而，在小于 400℃ 的温度下沉积的 SiN 薄膜通常具有较差的膜质量。为了克服这个问题，已经建议使用 SiO₂ 薄膜增强 SiN 薄膜性能(“双垫片”)并因此制得有效的电阻隔层以显著地改进装置性能。此外，将 SiO₂ 薄膜用作 STI(浅沟绝缘体)、层间介电(ILD)层、钝化层、蚀刻终止层并且尝试找到在低温即小于 400℃ 下这些 SiO₂ 层的沉积方法。在双重间隔物应用的具体情形下，在低沉积温度(最多 300℃)下进行的非常薄(20-50Å 厚)的薄膜的沉积不应导致金属电极的氧化并且沿着栅极都应是完全均匀的，并且原子层沉积方法是最适合此种要求的。就 STI 应用而言，应在 500℃ 以下以高的沉积速率(数百 Å/分钟)沉积保形薄膜。

由硅烷和氧气在低温下使用 PECVD 反应器制成的氧化硅薄膜的沉积对于这些应用迄今还没有成功，这归因于由此获得的 SiO_x 薄膜中引入了 Si-H 键，这种键可能是由于作为前体气体引入的硅烷气体中存在氢气而产生的。然后这种 Si-H 键可能容易与环境中的氧源反应产生 Si-OH 键。

此种 Si-OH 键的存在增加了晶体管具有增加的漏电流的危险并因此导致相关的晶体管具有降低的击穿电压。

本发明人相信用以产生 SiO_2 薄膜的 Si 前体中大量与硅原子键接的氢原子的存在和氧气或含氧气体的存在还可能引起水分(H_2O)形成,其然后与 Si 反应产生 SiOH 。

本发明人还相信含硅化合物应优选具有在含氢残余物方面具有高纯度以限制 H_2O 产生, 优选它应含有不到 100ppm H_2 或含 H 化合物。

概要:

本发明的主要目的是提供一种在 400°C 或以下的温度下在基材上形成氧化硅薄膜的方法, 该方法在该 SiO_2 薄膜形成过程中阻止或限制 OH 键的形成。

根据本发明, 提供了含氧化硅的薄膜的形成方法, 包括以下步骤:

a) 将基材提供到反应室中,

b) 将至少一种选自以下物质组成的组的含硅化合物注入该反应室:

- 通式 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_x\text{SiH}_{4-x}$ 的氨基硅烷, 其中 R^1 和 R^2 独立地是 H, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 线性、支化或环状碳链, x 为 1-4,

- 以下通式的烷氧基硅烷或乙酰氧基硅烷:

$\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 或

$(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ 或

$(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiRSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ 或

$\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$, 优选四(乙酰氧基)硅烷 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$

其中 R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立地是 H, O, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 线性、支化或环状碳链。

- 通式 $(\text{SiH}_3)_n\text{R}$ 的硅烷, 其中 n 为 1-4, R 选自由 H、N、O、 CH_2 、 C_2H_4 、 SiH_2 、 SiH 、Si 组成的组。

- 通式 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 的四(异氰酸根合)硅烷

c) 将至少一种含氧气体, 优选臭氧和/或氧气和/或水分(水)注入该反应室。

d)在该反应室中在小于 500℃的温度下使至少一种含硅化合物和至少一种含氧气体反应以获得沉积到该基材上的含氧化硅的薄膜。

e)重复步骤 b)-d)直到获得所需的 SiO₂ 薄膜厚度。

优选地,在基材引入之后,在进行步骤 b)、c)、d)和/或 e)之前将该基材在反应室内加热,优选加热至反应室温度。

根据本发明一个优选的实施方案,至少一个步骤 b)和/或 c)是通过不连续注入所述化合物和/或气体中的至少一种进行。例如,在反应室中进行脉冲式的 CVD 或 ALD。

虽然可以在反应室中进行至少一种化合物和至少一种含氧气体的同时注入,但是优选在反应室中提供至少一种化合物和至少一种含氧气体的交替注入。

根据另一个实施方案,在注入另一种化合物和/或至少一种含氧气体之前,至少一种化合物或至少一种含氧气体在基材的表面上。

优选地,向反应室注入每种化合物和/或含氧气体之后,接着注入吹扫气体如惰性气体,而更优选,重复化合物和/或气体注入直到获得所需的含 SiO₂ 薄膜厚度。反应室内部的压力应优选小于 100 托,更优选小于 2 托。优选地,含 SiO₂ 的薄膜中的 H 含量小于 8.10^{21} 原子/cc。

根据另一个实施方案,含臭氧气体是包含氧气和臭氧的气体混合物,其中 O₃/O₂ 的比例小于 30 体积%,优选为 5 体积%-20 体积%。

优选地,将该氧气/臭氧气体混合物稀释到惰性气体中,优选稀释到氮气中。

含硅化合物应该包含低于 100ppm H₂ 并且应该优选选自如下物质组成的组:

(TSA)三甲硅烷基胺	(SiH ₃) ₃ N
DSO 二硅氧烷	(SiH ₃) ₂ O
BDEAS 双(二乙基氨基)硅烷	SiH ₂ (NEt ₂) ₂
BDMAS 双(二甲基氨基)硅烷	SiH ₂ (NMe ₂) ₂
TriDMAS 三(二乙基氨基)硅烷	SiH(NMe ₂) ₃

双(三甲基甲硅烷基氨基)硅烷	$\text{SiH}_2(\text{NHSiMe}_3)_2$
TICS 四(异氰酸根合)硅烷	$\text{Si}(\text{NCO})_4$
TEAS 四(乙氨基)硅烷	$\text{Si}(\text{NHEt})_4$
TEOS 四(乙氧基)硅烷	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
BTESE 双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷	$(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
TAS 四(乙酰氧基)硅烷	$\text{Si}(-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$

本发明还提供形成氧化硅薄膜的方法，该方法抑制或阻止在薄膜形成过程中在不高于 500℃ 的低温度下 OH 键引入，其中氧化硅薄膜的厚度被容易地控制并且该氧化硅薄膜是高度可靠的，例如，当应用到栅电极侧面时减少漏电流。

本发明的方法还提供 SiO_2 薄膜，尤其是当使用 ALD 方法在每次注入之间通过氮气吹扫沉积时，该 SiO_2 薄膜具有可用于间隙填充应用或可用于 DRAM 的电容器电极的非常高的保形性(即在沟道的顶部和底部沉积均匀薄膜的能力)，即填满表面上所有空腔并提供均匀 SiO_2 层的薄膜。

优选的实施方案：

本文下面将详细描述根据本发明形成氧化硅薄膜的方法。它包括：

- 连续地或通过脉冲将使用的氧源和通式 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_x\text{SiH}_{4-x}$ 的氨基硅烷独立地引入反应器，其中 x 为 1-4，其中 R^1 和 R^2 独立地是 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 线性、支化或环状碳链。优选通过 ALD 方法注入。

优选地，烷基氨基硅烷是双(二乙基氨基)硅烷(BDEAS)、双(二甲基氨基)硅烷(BDMAS)或三(二甲基氨基)硅烷(TriDMAS)。该烷基氨基硅烷被吸附在基材的表面上(在最初阶段，这一步骤阻止在氧源的引入过程中下方金属电极的可能氧化)。在使用惰性气体从反应器中排空氨基硅烷的吹扫时间之后，通过脉冲引入氧源所述氧源可以由氧气/臭氧气体混合物(通常：氧气中有 5-20 体积%臭氧)、氧气、水分和/或过氧化氢(H_2O_2)或其组合，构成。然后循环由一个氨基硅烷脉冲、一个吹扫气体脉冲、一个含氧气体脉冲、一个吹扫气体脉冲组成。循环的数目由目标厚度确定，考虑在给定实

验条件下获得的每个循环的沉积速率。沉积温度可以低到室温和高至 500℃，其中操作压力为 0.1-100 托(13-13300Pa)。具有非常低的碳和氢含量的高质量薄膜优选在 200-400℃在 0.1-10 托(13-1330Pa)压力下进行沉积。

- 连续地或通过脉冲将使用的氧源和具有如下通式的烷氧基硅烷或乙酰氧基硅烷独立地引入反应器中： $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ ，或 $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ ，或 $(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)\text{SiRSi}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ ，或 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^3)(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^4)$ ，优选四(乙酰氧基)硅烷 $\text{Si}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Me})_4$ ，

其中 R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 独立地是 H，O，C₁-C₆ 线性、支化或环状碳链。优选通过 ALD 方法注入。优选地，烷氧基硅烷是 $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ (BTESE)。该烷氧基硅烷被吸附在基材的表面上(在最初阶段，这一步骤阻止在氧源的引入过程中下方金属电极的可能氧化)。在使用惰性气体从反应器中排空氨基硅烷的吹扫时间之后，通过脉冲引入氧源，所述氧源可以由氧气/臭氧气体混合物(通常：氧气中有 5-20 体积%臭氧)、氧气、水分和/或过氧化氢(H₂O₂)或其组合构成。然后进行由一个烷氧基硅烷脉冲、一个吹扫气体脉冲、一个含氧气体脉冲、一个吹扫气体脉冲组成的循环。循环的数目由目标厚度确定，考虑在给定实验条件下获得的每个循环的沉积速率。沉积温度可以低到室温和高至 500℃，其中操作压力为 0.1-100 托(13-13300Pa)。具有非常低的碳和氢含量的高质量薄膜优选在 200-400℃在 0.1-10 托(13-1330Pa)压力下进行沉积。

- 连续地或通过脉冲将使用的氧源和具有通式 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 的四(异氰酸根合)硅烷独立地引入反应器。优选地，通过脉冲-CVD 方法注入。该异氰酸根合硅烷被吸附在基材的表面上(在最初阶段，这一步骤阻止在氧源的引入过程中下方金属电极的可能氧化)。在使用惰性气体从反应器中排空硅烷化合物的吹扫时间之后，通过脉冲引入氧源，所述氧源可以由氧气/臭氧气体混合物(通常：氧气中有 5-20 体积%臭氧)、氧气、水分和/或过氧化氢(H₂O₂)或其组合构成。然后进行由一个异氰酸根合硅烷脉冲、一个吹扫气体脉冲、

一个含氧气体脉冲、一个吹扫气体脉冲组成的循环。循环的数目由目标厚度确定,考虑在给定实验条件下获得的每个循环的沉积速率。沉积温度可以低到室温和高至 500℃,其中操作压力为 0.1-100 托(13-13300Pa)。具有非常低的碳和氢含量的高质量薄膜优选在 200-400℃在 0.1-10 托(13-1330Pa) 压力下进行沉积。

- 以 ALD 形式使用氧源、通式 $(\text{SiH}_3)_x\text{R}$ 的硅烷(硅烷、二硅烷、三硅烷、三甲硅烷基胺),其中可以为 1-4,其中 R 选自 H、N、O、 CH_2 、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 、 SiH_2 、 SiH 、Si,其中可能使用催化剂。优选地,硅烷是无 C 硅烷。最优选地,硅烷是三甲硅烷基胺。可以将非常小量(<1%)的催化剂引入反应器。上述硅烷难以按 ALD 条件使用,因为它们在硅晶片上的吸附是不利的。催化剂的使用帮助硅烷吸附在基材上或吸附在下方的层上。在使用惰性气体从反应器中排空硅烷的吹扫循环时间之后,通过脉冲引入氧源,所述氧源可以由氧气/臭氧气体混合物(通常:氧气中有 5-20 体积%臭氧)、氧气、水分和/或过氧化氢(H_2O_2)和其任意组合组成。然后进行由一个催化剂脉冲、一个吹扫气体脉冲、一个硅烷脉冲、一个吹扫气体脉冲、一个氧源脉冲、再一个吹扫时间组成的循环。可能地,催化剂的引入与硅烷同时进行,因此减少循环过程中的步骤数目,于是减少其持续时间。催化剂是胺或含金属的分子,优选含早期过渡金属的分子,最优选含铪的分子,如 $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ 。对于某些应用,催化剂应该是无 C 的。因此建议使用卤化物或硝酸盐,例如 HfCl_4 或 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 。循环的数目由目标厚度确定,考虑在给定实验条件下获得的每个循环的沉积速率。沉积温度可以低到室温和高至 400℃,其中操作压力为 0.1-100 托。具有非常低的碳和氢含量的高质量薄膜优选在 200-500℃的温度和 0.1-10 托的压力下沉积。

优选地,根据本发明的方法如下进行:

在已将基材引入反应室中之后,首先通过在减压下在 50-400℃的基材温度下将惰性气体供入该反应室而吹扫在该腔室内的气体。然后,在相同的温度下和在减压下,将气态硅化合物的脉冲输送到反应室中并通过吸附在该处理基材上形成此硅化合物的薄层。接着将惰性气体供入该反应室中

以从中吹扫未反应的(未吸附的)硅化合物,之后将含氧气体的脉冲输送到该反应室中。含臭氧的气体将吸附在该基材上的硅化合物的薄层氧化,从而形成非常薄的氧化硅层并将惰性气体注入该反应室中以吹扫未反应的产物。通过重复惰性气体吹扫、气态硅化合物脉冲、惰性气体吹扫和含氧混合气体脉冲的这一顺序,氧化硅薄膜以所需厚度在该基材上形成。

优选地,基材应该是用于制造半导体装置的硅晶片(或 SOI),或沉积在其上的层,或用于制造液晶显示器的玻璃基材,或沉积在其上的层。将其上已经形成了栅电极的半导体基材用作基材,尤其是当将氧化硅薄膜用于改进栅极击穿电压的目的时。

室中的减压优选为 0.1-1000 托(13-1330kPa),更优选为 1-10 托(133-1330kPa)。

基材温度应该优选为至少 50℃且至多 500℃,更优选为 200-400℃,而 250-350℃是更优选的。

与本发明的方法一起使用的惰性气体应优选是氮气、氩气和/或氦气。

上述硅化合物可以例举的是硅氢化物如硅烷[SiH₄]、二硅烷[(SiH₃)₂]、三硅烷[(SiH₃)₂SiH₂]、烷基硅烷[(SiH₃)_nR,其中 R 表示 C₁-C₆ 直链、支化或环状烷烃]、三甲硅烷基胺[(SiH₃)₃N]和二硅氧烷[(SiH₃)₂O];醇硅如 TEOS[Si(OC₂H₅)₄]、TMOS[Si(OCH₃)₄]、双三乙氧基甲硅烷基乙烷和三烷基甲硅烷基烷烃[(RO)₃Si-Alk-Si(OR)₃,其中 R 是 C₁-C₆ 烷烃]、异氰酸根合硅烷 Si(NCO)₄、乙酰氧基硅烷 (Si(-O-C(=O)-CH₃)₄ 和 BDEAS(SiH₂(NEt₂)₂)。

当硅化合物在环境温度下为气态时,优选将其从例如钢瓶脉冲加入反应室中。当硅化合物在环境温度下是液体时,如在 TEOS 的情况下,可以使用起泡器技术将其脉冲加入室中。具体来说,将硅化合物的溶液放入容器中,根据需要加热,使用放入该容器中的惰性气体起泡管通过将惰性气体(例如,氮气、氩气、氦气)鼓泡通过而使该溶液夹带在该惰性气体中,并引入该反应室。也可以使用液体质量流量控制仪和汽化器的组合。

含氧混合气体将硅化合物氧化并将其转化成氧化硅。此混合气体可以

例举的是臭氧和氧气的混合气体和臭氧加氧气加惰性气体如氮气、氩气或氦气的混合气体。此混合气体中的臭氧浓度优选为 0.1-20 体积%。小于 0.1 体积%的臭氧浓度产生影响在低温下硅化合物的单原子层彻底氧化的问题的可能性。另一方面，大于 20%的臭氧浓度产生遇到由于与臭氧相关的毒性、不稳定性和危险性而引起的处理问题的可能性。

可以以 1.0-100sccm 的流速将气态硅化合物的脉冲输送到反应室中，例如，保持 0.1-10 秒。可以以 10-1000sccm 的流速将含氧气体的脉冲输送到反应室中，例如，保持 0.1-10 秒。

附图简述：

现将参照以下附图详细地描述本发明。

图 1 是在根据本发明的一个实施方案的成膜方法中使用的成膜装置(在惰性气体吹扫注入过程中)的示意图。

图 2 是图 1 的成膜装置在 Si 化合物气体注入过程中的示意图。

图 3 是图 1 的成膜装置在臭氧/氧气脉冲的注入过程中的示意图。

图 4 是具有根据本发明沉积的 SiO_2 薄膜的 MOS 晶体管的金属栅极的视图。

在图 1 上，成膜装置配设有反应室 11；氮气钢瓶 12，它是惰性气体进料(例如，氮气)之源；Si 化合物气体钢瓶 13，它是气态 Si 化合物进料之源；和氧气钢瓶 14，它是氧气进料之源。在单晶片装置的情况下，将感受器(未显示)布置在反应室 11 内并在其上安装一个半导体基材(未显示)，例如，硅基材。在该感受器内提供加热器以将该半导体基材加热到规定的反应温度。在间歇型装置的情况下，在反应室 11 内拥有 5-200 个半导体基材。间歇型装置中的加热器可以具有与单晶片装置中的加热器不同的结构。

氮气钢瓶 12 通过管线 L1 与反应室 11 连接。以从上游侧考虑的给定顺序在管线 L1 中提供截止阀 V1 和流速控制仪，例如，质量流量控制仪 MFC1。还在反应室 11 附近的管线 L1 中提供截止阀 V2。

在反应室 11 底部提供延伸到真空泵 PMP 的排气管线 L2。以从上游

侧考虑的给定顺序在管线 L2 中提供压力计 PG1、用于背压控制的蝶形阀 BV 和截止阀 V3。该真空泵 PMP 通过管线 L3 与去毒装置 15 连接。与气体物质及其水平对应,该去毒装置 15 可以是例如,燃烧型去毒装置或干式去毒装置。

Si 化合物气体钢瓶 13 通过管线 L4 与截止阀 V2 上游的管线 L1(在截止阀 V2 和质量流量控制仪 MFC1 之间)连接。以从上游侧考虑的给定顺序在管线 L4 中布置截止阀 V4、质量流量控制仪 MFC2、压力计 PG2 和截止阀 V5。管线 L4 从压力计 PG2 上游分支并且所得的支线 L4'与真空泵 PMP 上游的排气管线 L2(在真空泵 PMP 和截止阀 V3 之间)连接。在支线 L4'中提供截止阀 V5'。截止阀 V5 和 V5'的状态是同步的,满足当一个打开时另一个关闭。

氧气钢瓶 14 配设有延伸至臭氧发生器 16 的管线 L5;该管线 L5 以从上游侧考虑的给定顺序配设有截止阀 V6 和质量流量控制仪 MFC3。臭氧发生器 16 通过管线 L6 与截止阀 V2 上游的管线 L1(在截止阀 V2 和质量流量控制仪 MFC1 之间)连接。以从上游侧考虑的给定顺序在管线 L6 中提供臭氧浓度传感器 OCS、压力计 PG3 和截止阀 V7。管线 L6 还从压力计 PG3 的上游分支并且所得的支线 L6'与真空泵 PMP 上游的排气管线 L2(在真空泵 PMP 和截止阀 V3 之间)连接。在支线 L6'中提供截止阀 V7'。截止阀 V7 和 V7'的状态是同步的,满足当一个打开时另一个关闭。

氧气和臭氧发生器 16 产生的臭氧的混合气体流入管线 L6。在恒定的氧气进料流速下,混合气体中臭氧浓度的控制主要取决于施加于臭氧发生器 16 上的压力和功率。结果,通过用布置在管线 L6 中的臭氧浓度传感器 OCS 测量臭氧水平并基于此测量值对臭氧发生器 16 的施加功率和容器压力加以反馈控制来控制臭氧浓度。

下文中使用图 1-3 描述的成膜装置描述形成氧化硅薄膜的方法的实施方案。

1) 氮气吹扫

将处理基材,例如半导体晶片(未显示)安装在反应室 11 内的感受器上,并通过引入感受器的温度调节器将该晶片加热到 50-400℃。如图 1 所示,截止阀 V5 和 V7 关闭,其它截止阀 V1-V4、V6、V5'和 V7'全部打开。在图 1 中关闭的控制阀显示为黑色填充的,而打开的控制阀显示为白色。在以下描述中以同样方式显示截止阀的状态。

然后,在通过真空泵 PMP 的操作经由排气管线 L2 将反应室 11 内的气体排出的同时,从氮气钢瓶 12 经由管线 L1 引入氮气并且在通过质量流量控制仪 MFC1 的进料流速控制下进入反应室 11 中。通过排出反应室 11 内的气体并将氮气供入反应室 11 中从而以所需的真空(例如,0.1-1000 托)进行氮气吹扫,并且反应室 11 的内部被氮气取代。

从上述氮气吹扫步骤开始并继续,在通过质量流量控制仪 MFC2 的进料流速控制下将 Si 化合物气体连续地从 Si 化合物气体钢瓶 13 加入管线 L4 中。然而,在上述氮气吹扫步骤的过程中,位于与延伸至反应室 11 的管线 L1 连接的管线 L4 中的截止阀 V5 关闭,位于与排气管线 L2 连接的支线 L4'中的截止阀 V5'打开,结果是在氮气吹扫步骤过程中此 Si 化合物气体没有输入反应室 11,而是经由管线 L4 和 L4'供入排气管线 L2 而被排出。

此外,从上述氮气吹扫步骤开始并继续,在通过质量流量控制仪 MFC3 的进料流速控制下将氧气经由管线 L5 连续地从氧气钢瓶 14 供到臭氧发生器 16 中。将所需的功率水平施加于臭氧发生器 16,并且将以所需浓度包含臭氧的氧气(混合气体)从臭氧发生器 16 供入管线 L6,同时用臭氧和氧气的混合气体流经的管线 L6 中提供的臭氧浓度传感器 OCS 测量臭氧水平,并基于所得测量值进行臭氧发生器 16 的施加功率和容器压力的反馈控制。然而,在上述氮气吹扫步骤过程中,位于与延伸至反应室 11 的管线 L1 连接的管线 L6 中的截止阀 V7 关闭,位于与排气管线 L2 连接的支线 L6'中的截止阀 V7'打开,结果是此臭氧+氧气的混合气体在氮气吹扫步骤过程中没有供入反应室 11,而是经由管线 L6 和 L6'供入排气管线 L2 而被排出。

2) Si 化合物气体脉冲

从图 1 中示出的状态开始, 支线 L4' 中的截止阀 V5' 关闭, 与此操作同步, 管线 L4 中的截止阀 V5 打开, 如图 2 所示。在所需时间之后, 则将这些截止阀 V5 和 V5' 中每一个的状态反转。在其中截止阀 V5 打开的间隔过程中, 将来自 Si 化合物气体钢瓶 13 的 Si 化合物气体在流速控制下从管线 L4 供入管线 L1 中并与氮气一起脉冲加入反应室 11 中。此脉冲导致 Si 化合物近似单分子层吸附在安装在反应室 11 中的感受器上的半导体晶片的加热表面上。

3) 氮气吹扫

在已经输送了 Si 化合物气体脉冲之后, 通过将管线 L4 和支线 L4' 中的截止阀 V5 和 V5' 的状态从图 2 中的状态反转如图 1 中那样进行氮气吹扫。当这样进行时, 利用氮气排出残留在反应室 11 中的未反应的 Si 化合物并且再次通过氮气取代反应室 11 的内部。

4) 臭氧+氧气混合气体脉冲

从图 1 中示出的状态开始, 支线 L6' 中的截止阀 V7' 关闭, 与此操作同步, 管线 L6 中的截止阀 V7 打开, 如图 3 所示。在所需时间之后, 则将这些截止阀 V7 和 V7' 中每一个的状态反转。在其中截止阀 V7 打开的间隔过程中, 将上述的臭氧和氧气的混合气体从管线 L6 供入管线 L1 中并与氮气一起脉冲加入反应室 11 中。通过此脉冲, 吸附在安装在反应室 11 中的感受器上的半导体晶片的加热表面上的 Si 化合物被臭氧+氧气混合气体氧化, 导致在半导体晶片的表面上形成了近似单分子层形式的氧化硅薄膜。

通过重复这些步骤 1) 氮气吹扫, 2) Si 化合物气体脉冲, 3) 氮气吹扫和 4) 臭氧+氧气混合气体脉冲在该半导体晶片的表面上形成了所需厚度的氧化硅薄膜。在 4) 输送臭氧+氧气混合气体脉冲之后, 通过使管线 L6 和支线 L6' 中的截止阀 V7 和 V7' 的状态从图 3 中的状态反转如图 1 中那样进行氮气吹扫。当这样进行时, 利用氮气排出残留在反应室 11 中的反应副产物和未反应的臭氧+氧气混合气体并且再次通过氮气取代反应室 11 的内部。

使用图 1-3 示出并如上所述的成膜装置在氧化硅薄膜形成中使用在环境温度下为气态的 Si 化合物作为气态 Si 化合物的实例。然而，当使用在环境温度下为液体的 Si 化合物如 TEOS 时，仍可以使用起泡程序将气态 Si 化合物引入反应室 11 中。具体来说，提供起泡器代替图 1-3 中示出的 Si 化合物气体钢瓶 13 并且将该起泡器与从氮气运载管线 L1 中的阀 V1 上游分出的支线连接，使之可以重复以下步骤：1) 氮气吹扫，2) Si 化合物气体脉冲，3) 氮气吹扫，和 4) 臭氧+氧气混合气体脉冲。

可以连续地引入一种反应物，同时可以通过脉冲(脉冲式的 CVD 形式)引入其它反应物。

根据上述实施方案，通过输送 Si 化合物气体脉冲引起 Si 化合物在加热到不大于 400℃ 的较低温度的处理基材的表面上的近似单分子层吸附，然后在惰性气体(例如，氮气)吹扫之后，输送含臭氧的混合气体(例如，臭氧+氧气混合气体)的脉冲，通过该混合气体中臭氧的强氧化作用使吸附在该处理基材的表面上的 Si 化合物彻底氧化，使得能够形成呈近似单分子层形式的氧化硅薄膜。此外，在氧化反应之后执行惰性气体(例如，氮气)吹扫使得可以阻止该反应室内的水分被已经形成的氧化硅薄膜吸附。这样能够形成 OH 键的引入已经被抑制或阻止的优异氧化硅薄膜。此种氧化硅薄膜具有，例如，关于低漏电流方面的优异性能。

此外，因为吸附在处理基材表面上的 Si 化合物被含适合量(例如，5-20% 的浓度)臭氧的混合气体的脉冲氧化，所以已通过 CVD 方法使用含臭氧的混合气体证实的对处理基材表面的氧化可以受到阻止。对处理基材几乎不存在影响，因为这种含臭氧的混合气体的要求量在低温下作为脉冲被引入。这样使得可以将带有不能忍受高温的薄膜或易氧化的金属薄膜或金属硅化物薄膜的处理基材用于形成根据本实施方案的氧化硅薄膜。

图 4 示出了包括根据本发明的 SiO₂ 层的 MOS 晶体管的侧视图。在晶片 100 上，栅极介电材料中的栅极 101 设置在相应的漏极 105 和源极 106 上方，其中金属电极 102 沉积在 101 之上。保护性氧化硅薄膜 103 横向设置在栅极 101 和金属栅电极 102 的横向端上。

SiO₂ 薄膜 103 也沉积在源极 106 和漏极 105 的顶部上。

下面将根据图 1-4 描述本发明的实施例：

实施例 1

使用上面描述的图 1-3 中示出的成膜装置。将硅晶片置于反应室 11 中的感受器上并且将该晶片加热到 100℃。根据上文描述的实施方案使用下述条件通过重复步骤 1) 氮气吹扫，2) Si 化合物气体脉冲，3) 氮气吹扫，和 4) 臭氧+氧气混合气体脉冲形成氧化硅薄膜。

1) 氮气吹扫

- 反应室内的压力：3 托
- 氮气进料流速：130sccm
- 氮气吹扫时间：6 秒

2) Si 化合物气体脉冲

- 反应室内的压力：3 托
- Si 化合物气体：三甲硅烷基胺(TSA)气体
- TSA 气体进料流速：2sccm
- TSA 脉冲时间：1 秒

3) 氮气吹扫

- 反应室内的压力：3 托
- 氮气进料流速：130sccm
- 氮气吹扫时间：6 秒

4) 臭氧+氧气混合气体脉冲

- 反应室内的压力：3 托
- 臭氧+氧气混合气体(5%臭氧浓度)的进料流速：20sccm
- 混合气体脉冲时间：2 秒

实施例 2

通过与实施例 1 中相同的方法形成氧化硅薄膜，但是在这种情况下将

放置在反应室 11 内的感受器上的硅晶片加热到 200℃。

实施例 3

通过与实施例 1 中相同的方法形成氧化硅薄膜,但是在这种情况下将放置在反应室 11 内的感受器上的硅晶片加热到 300℃。

在实施例 1-3 中,在所述成膜程序的每个循环测量氧化硅薄膜的厚度(实施例 1 进行 50 个循环)。在实施例 1-3 中可以以大约 1.2-1.7Å/循环的速度形成具有良好厚度控制而没有诱导期的氧化硅薄膜。

此外,在 200 个循环之后对实施例 3 中制备的氧化硅薄膜(晶片温度:300℃)进行 FT-IR 分析。结果报道在图 5 中。从图 5 中的结果可以看到 Si-O-Si 键的峰,它鉴定为氧化硅,而没有看到源于 H-SiO₃ 的 Si-H 键的峰。更具体地说,它证实了在 300℃的低温下薄膜制备可以提供其中 OH 键引入受到阻止的优异的氧化硅薄膜。

使用其表面上带有钼薄膜的硅晶片作为样品,使用与实施例 1-3 相同的方法在钼薄膜表面上形成氧化硅薄膜(100 个循环)。接着检查钼薄膜的状态,它形成氧化硅薄膜的垫层。没有观察到钼薄膜的氧化,即使在使用臭氧+氧气混合气体(臭氧浓度=5%)作为氧化气体也是如此。

实施例 4

使用 BDEAS 和臭氧的 SiO₂ 薄膜的 ALD 沉积:

使用图 1-3 的设备,用 BDEAS 和臭氧/氧气的混合物通过 ALD 成功地在硅和铌上沉积了薄膜。

该反应室是通过常规加热器加热的热壁反应器。臭氧发生器产生臭氧并且在 -0.01MPaG 下其浓度大约为 150g/m³。通过将惰性气体(氮气)鼓泡到液体氨基硅烷中而将 BDEAS(双(二乙基氨基)硅烷, SiH₂(NEt₂)₂)引入反应室 11 中。实验条件是:

- 7.0sccm O₃

- 93sccm O₂

- BDEAS:1sccm[1-7sccm 范围内]
- N₂: 50sccm
- 温度范围为 200-400℃
- 操作压力: 1 托[0.1-5 托范围内]
- 吹扫和脉冲时间一般各自设置在 5 秒。
- 循环的数目一般设置到 600 个循环。

进行实验以测定薄膜特征如沉积速率、沉积温度、薄膜质量和薄膜组成。

在 Si 晶片上获得了 SiO₂ 薄膜。在 200、250、300、350 和 400℃ 下进行沉积。根据 Auger 深度分析, 所述沉积膜确实既不包括氮又不包括碳。

SiO₂ 薄膜沉积的循环数目有不同(350、600 和 900 个循环沉积试验)并且检测沉积的 SiO₂ 薄膜发现没有诱导时间或诱导时间可忽略, 如图 6 所示。

在铱上进行沉积以观察金属电极的可能氧化。Auger 曲线显示了 ALD SiO₂ 和铱基材之间的明显界面, 因此没有观察到金属氧化。

实施例 5

使用 BDMAS 和臭氧的 SiO₂ 薄膜的 ALD 沉积:

以与实施例 4 相同的条件进行类似的实验。在 1 托和 250-300℃ 下以 0.3A/循环的沉积速率获得了高质量薄膜。

实施例 6

使用 TriDMAS 和臭氧的 SiO₂ 薄膜的 ALD 沉积:

以与实施例 4 相同的条件进行类似的实验。在 1 托和 250-300℃ 下以 0.2A/循环的沉积速率获得了高质量薄膜。

实施例 7

使用 TSA、臭氧和催化剂[Hf(NEt₂)₄]的 SiO₂ 薄膜的 ALD 沉积:

通过交替地引入在氮气中稀释的 Hf(NEt₂)₄、N₂、TSA、N₂ 和臭氧/氧

气 O_3/O_2 混合物通过 ALD 成功地在硅上沉积了薄膜(经由质量流量控制仪将氮气鼓泡入 $Hf(NEt_2)_4$ 提供此催化剂和 N_2 的混合物, 以类似的方式将该混合物交替地引入反应器 11)。

该反应室是通过常规加热器加热的热壁管式反应器。通过将惰性气体(氮气)鼓泡进入液体氨基硅烷而将 BDEAS 引入炉中。典型的实验条件是:

- 4sccm O_3
- 96sccm O_2
- TSA: :1sccm[1-7sccm 范围内]
- N_2 : 100sccm
- 温度: $400^\circ C$
- 操作压力: 5 托
- 脉冲持续时间一般各自设置在 5 秒和脉冲持续时间一般设置在 10

秒

- 循环数是 44 个循环。

通过 Auger 频谱观察不含可检测水平的铪的氧化硅薄膜。

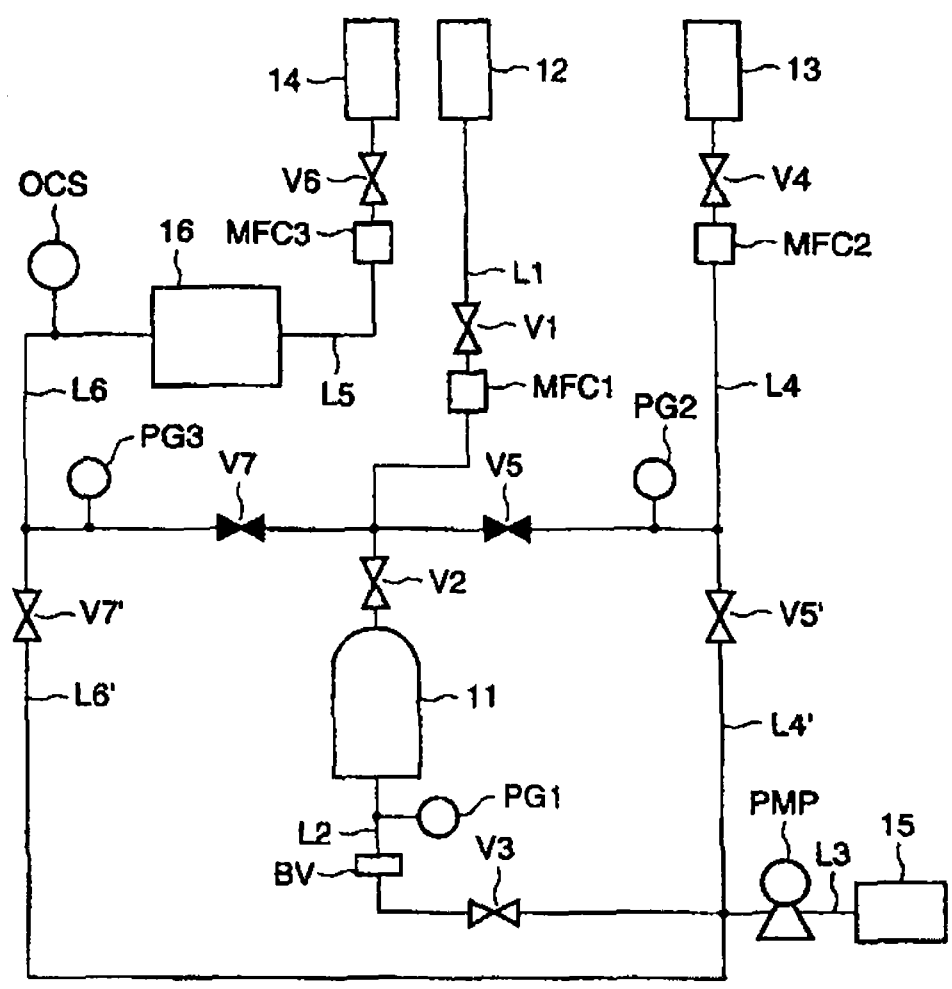


图 1

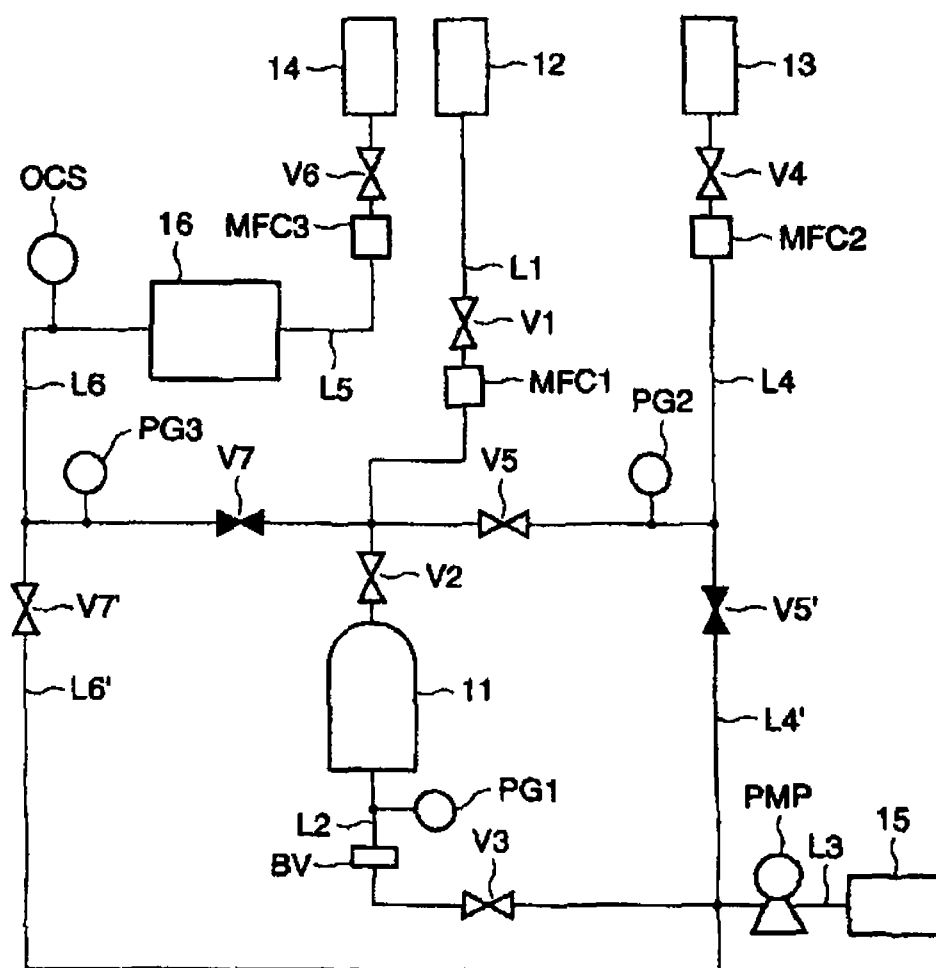


图 2

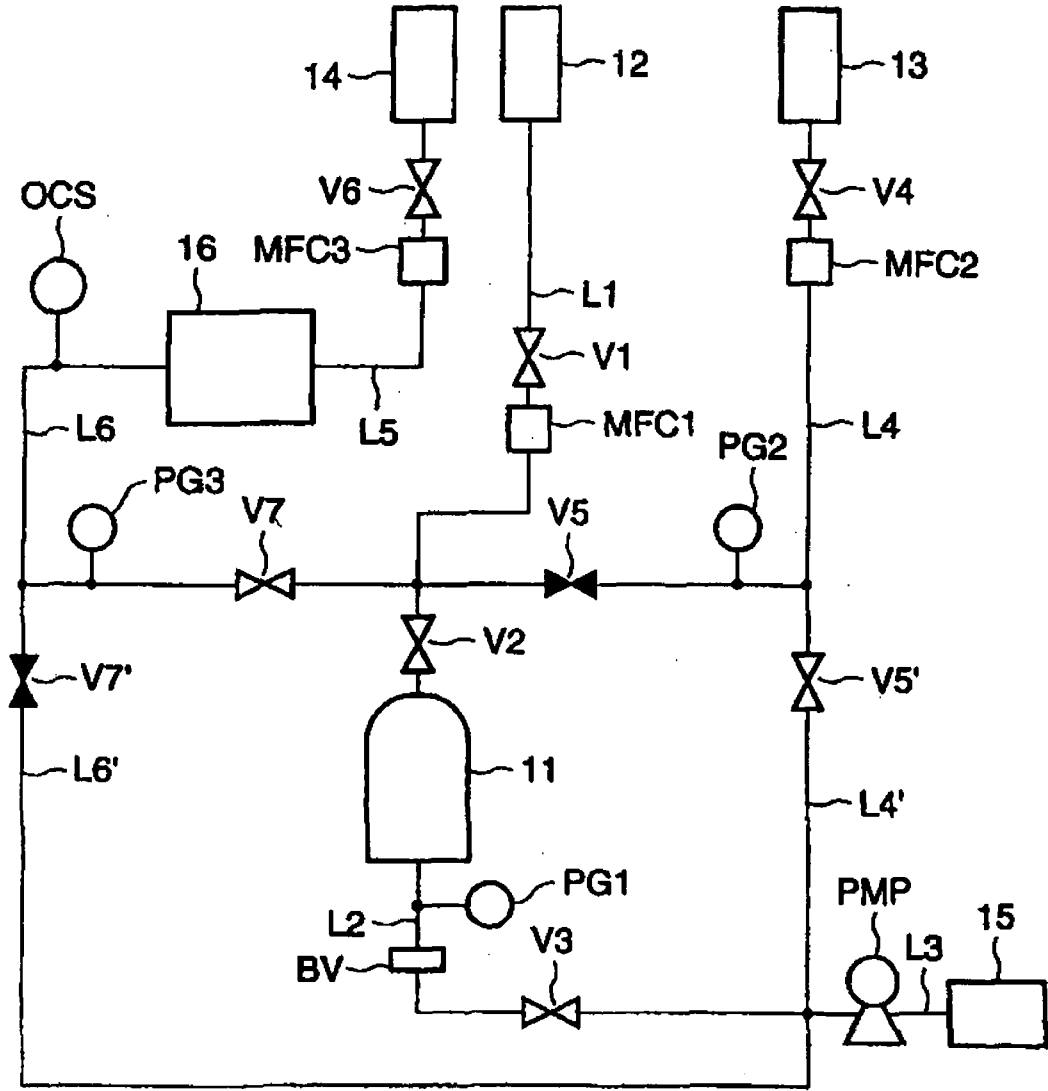


图 3

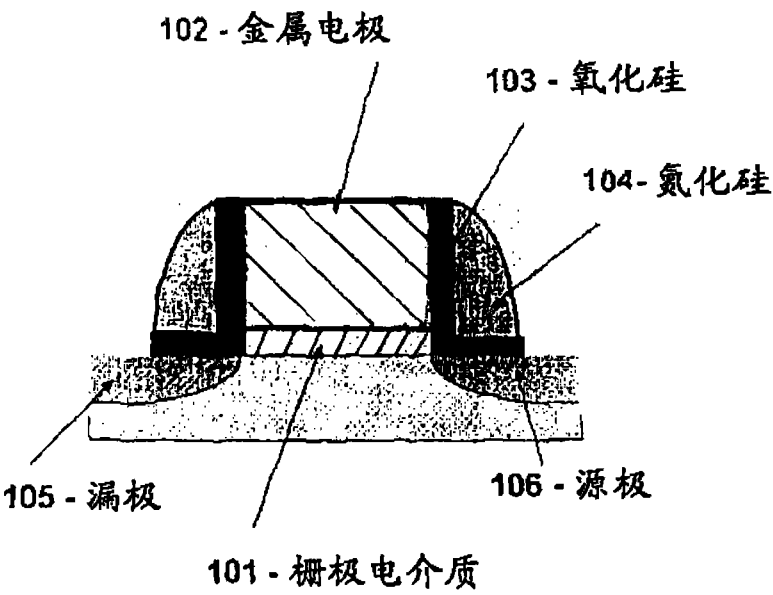


图 4