

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01L 21/31

H01L 21/469

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811030.1

[43]公开日 2002年10月16日

[11]公开号 CN 1375111A

[22]申请日 2000.6.15 [21]申请号 00811030.1

[30]优先权

[32]1999.7.9 [33]US [31]60/143,198

[32]2000.4.4 [33]US [31]09/542,612

[86]国际申请 PCT/US00/16642 2000.6.15

[87]国际公布 WO01/04942 英 2001.1.18

[85]进入国家阶段日期 2002.1.29

[71]申请人 ASML 美国公司

地址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 S·简 Z·袁

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

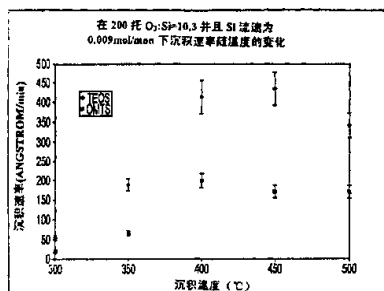
代理人 王杰

权利要求书1页 说明书17页 附图页数15页

[54]发明名称 用烷基硅氧烷低聚物和臭氧化学气相沉积氧化硅薄膜

[57]摘要

本发明提供一种在具有至少一个室的化学气相沉积系统中,在半导体基片的表面上沉积氧化物薄膜的方法,该方法包括如下步骤:向所述的室提供烷基硅氧烷前体、臭氧;并将所述的烷基硅氧烷前体与臭氧进行热反应从而在基片的表面上沉积氧化物薄膜。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种在具有至少一个室的化学气相沉积 (CVD) 系统中, 在半导体基片的表面上沉积氧化物薄膜的方法, 该方法包括如下步骤:

向所述的室提供具有如下通式的烷基硅氧烷前体:



其中 n 为 1 或 2;

向所述的室提供臭氧; 和

将所述的烷基硅氧烷前体与臭氧进行热反应从而在基片的表面上沉积氧化物薄膜。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的热反应步骤是在约 300°C ~ 600°C 的温度下进行的, 且所述室保持在约 100 ~ 700 托的压力下。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中所述的热反应步骤是在约 200 ~ 600°C 的温度下进行的, 且所述室保持在约大气压下。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在约 200 ~ 600 托的压力下以臭氧和硅 (O_3Si) 表示的烷基硅氧烷和臭氧的摩尔浓度比为约 5 ~ 15。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中在约大气压下以臭氧和硅 (O_3Si) 表示的烷基硅氧烷和臭氧的摩尔浓度比为约 5 ~ 15。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述的烷基硅氧烷前体选自八甲基三硅氧烷和十甲基四硅氧烷。

说明书

用烷基硅氧烷低聚物和臭氧化学气相沉积氧化硅薄膜

发明领域

本发明涉及在半导体基片的表面上沉积氧化硅薄膜的方法，更具体地说，本发明涉及用烷基硅氧烷低聚物前体和臭氧通过化学气相沉积法沉积薄膜。

发明背景

二氧化硅的化学气相沉积 (CVD) 是一种广泛使用的制造技术，它可用于沉积在半导体生产中使用的电介质薄膜或层。当前主要使用两种 CVD 法在半导体基片或晶片上沉积二氧化硅 (SiO_2)。这两种主要的方法是硅烷/氧气 (SiH_4/O_2) 法和三乙氧基硅烷/臭氧 (TEOS/ O_3) 法。其中，由于用 TEOS/ O_3 法沉积的 SiO_2 薄膜质量优异，尤其是其薄膜的填缝能力，所以该方法已广泛地用于半导体的生产。在目前超大规模集成电路 (VLSI) 制造中，这一优点对于减少半导体设备部件的形体尺寸和增加其纵横比变得尤为重要。因此，人们正在努力增强 TEOS/ O_3 法的填缝能力。

除了了解和改进 TEOS/ O_3 法以得到更好的填缝能力的工作以外，人们还努力开发可用于沉积 SiO_2 薄膜的新的有机硅前体，其与 TEOS/ O_3 法沉积的薄膜相比性能优越或相当。这些新的有机硅前体包括六甲基二硅氧烷 (HMDSO)，六甲基二硅氮烷 (HMDS)，八甲基环四硅氧烷 (OMCTS)，和 2, 4, 6, 8-四甲基环四硅氧烷 (TMCTS)。与用 TEOS/ O_3 法沉积的薄膜相比，由这些前体沉积的 SiO_2 薄膜的性能与其类似或更差，因此与现有的 TEOS/ O_3 化学过程相比没有优越性。

在新的化学前体开发过程中，必须考虑到不同类型的 CVD 系统。在半导体工业中可使用各种 CVD 系统，并且通常分成两组：热系统和等离子体增强系统。热系统利用热能分离化学前体，并经反应而在基片上沉积出一层或薄膜。热 CVD 系统通常在大气压 (称为 APCVD 系统)

或低压（称为 LPCVD 系统）下工作。与之相比，等离子体增强系统利用离子化的气体（即等离子体）来分离化学品。当用此两种类型的系统去实现相同的功能时，即都在基片沉积出一层时，两个系统会使用完全不同的反应器和系统设计并且在完全不同的反应动力学和工艺条件下操作。现已发现，当一种工艺化学适于一种类型的 CVD 系统时，它就不再适于另一种类型的 CVD 系统。例如，作为前体的硅烷和氧气（ SiH_4/O_2 ）是可反应的，并且能发生爆炸，因于此问题，TEOS/ O_3 前体化学可广泛的应用在热 CVD 型系统中。TEOS/ O_2 前体化学用在等离子体 CVD 型系统中是很适合的，而 TEOS/ O_3 前体化学却不是这样。现已发现 SiH_4/O_2 前体化学可用在等离子体 CVD 系统中。

当上述前体化学广泛的用在半导体工业上时，特别是当设备的密度降低并且要求薄膜的填缝性能增加时，就需要不断的去开发改进的前体化学及其工艺。而且，常规的前体的成本和/或消耗较高，因此需要开发新的、低价格和/或消耗的前体。

发明概述

因此，本发明的一个目的是提供一种改进的前体化学以及在半导体基片的表面上沉积氧化物薄膜或层的方法。

本发明的一个相关目的是提供一种可促进降低 CVD 系统的所有者成本（CoO）的沉积薄膜的方法。

本发明提供一种用挥发性烷基硅氧烷前体沉积氧化物薄膜或层的方法。具体地说，本发明的烷基硅氧烷前体具有下面的通式： $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_n \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ，其中， $n=1$ 和 2 。这种前体可与臭氧发生热反应生成用于在半导体基片的表面上沉积的二氧化硅，并且其最大的好处是它可用于亚（sub） 0.18 微米设备的场合。实际上，很早就有人研究过这种烷基硅氧烷—六甲基二硅氧烷的二聚物。特别有利的方法为热 CVD 法，该方法不需要使用复杂的等离子体 CVD 技术。此外，通过在臭氧存在下将掺杂剂前体例如磷和/或硼前体与烷基硅氧烷前体共注射，用本发明的热 CVD 法也可形成磷硅酸盐玻璃（PSG），硼硅酸盐玻璃（BSG）和硼磷硅酸盐玻璃（BPSG）薄膜。发明人发现用

本发明的方法与用传统的 TEOS 相比可显著地降低化学品的使用并获得优异的填缝，同时保持了相同的薄膜质量和沉积速率。此外，根据本发明的一个实施方案，八甲基三硅氧烷 (OMTS) 在气相中与臭氧混合。现已发现该 OMTS 法与传统的 TEOS 法相比在废气管线中产生较少的颗粒，这样在大批量生产过程中可显著地减少对腔室废物的清除。发明人还发现根据本发明方法，二氧化硅的沉积速率对晶片温度的敏感度要比传统方法要差，这是一个改进二氧化硅沉积厚度均匀性十分重要的因素。

附图的简要说明

本发明的其它目的和优点在参照附图阅读了本发明的详细描述和所附的权利要求后将变得一目了然。

图 1 是本发明方法使用的 CVD 系统的一个实施方案的示意图，

图 2 是本发明方法使用的注射器的一个实施方案的示意图。

图 3 为在 200 托， $O_3:Si = 10.3$ 并且 Si 流速为 $0.009\text{mol}/\text{min}$ 下，传统前体和本发明一个前体的沉积速率随温度而变化的图。

图 4 是在 30:1BOE 下，传统前体和本发明一个前体的沉积蚀刻比（与热氧化物相比）随沉积温度变化的图。

图 5 是在 900°C 的 N_2 中沉积薄膜时，传统前体和本发明一个前体在 30 分钟内收缩量随沉积温度变化的图。

图 6 是 $Si:O_3 = 10.3$ 并且 Si 流速为 $0.009\text{mol}/\text{min}$ 下，传统前体和根据本发明一个实施方案前体的沉积速率随压力而变化的图。

图 7 是在 30:1BOE 下，传统前体和本发明一个前体的沉积蚀刻比（与热氧化物相比）随压力变化的图。

图 8 说明了在 900°C 的 N_2 中沉积薄膜时，在 30 分钟内收缩量随传统前体和本发明一个前体的压力的变化。

图 9 说明了在 200 托和 450°C 下，传统前体和本发明的一个前体的沉积速率随 $O_3: Si$ 的变化。

图 10a-c 为扫描电子显微镜照片，它说明了在 450°C ，600 托以及 $O_3: Si = 10.3$ 下沉积的传统前体的填缝能力；和分别在 500°C ，200

托, $O_3: Si = 5$ 以及 $500^\circ C$, 200 托, $O_3: Si = 11.0$ 下沉积的两个本发明前体的填缝能力。

图 11 示出了 OMTS 和 TEOS 的填缝能力随沉积速率的变化。

图 12 说明了在 $450^\circ C$ 和 200 托下沉积薄膜的应力随传统前体和本发明一个前体的 $O_3: Si$ 比的变化。

图 13 是根据本发明另一实施方案, 在大气压下不同 $O_3: Si$ 比下, 沉积速率随温度而变化的图。

图 14 说明了在大气压下实现不同 $O_3: Si$ 比的情况下, WER 随沉积温度的变化。

图 15 说明了在大气压下, 不同 $O_3: Si$ 比的情况下, 收缩量随沉积温度的变化。

图 16 示出了在大气压下, 不同温度的情况下, 沉积速率随 $O_3: Si$ 比的变化。

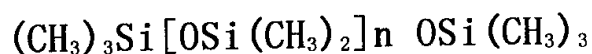
图 17a-c 为扫描电子显微镜照片, 它说明了在大气压下用 a) 在 $500^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 TEOS; b) 在 $550^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 TEOS; 以及 c) 在 $450^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 TEOS 下沉积的层的填缝。

图 18a-c 为扫描电子显微镜照片, 它说明了在大气压下用 a) 在 $500^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 OMTS; b) 在 $550^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 OMTS; 以及 c) 在 $450^\circ C$, $O_3: Si = 12$ 的 OMTS 下沉积的层的填缝。

图 19 示出了在大气压下, 不同的 $O_3: Si$ 比下, 沉积应力随温度的变化。

发明的详细描述

本发明提供一种用烷基硅氧烷前体通过热化学气相沉积在基片的表面上沉积氧化物薄膜或层的方法。具体地说, 烷基硅氧烷前体具有下述通式:



其中 n 为 1 或 2。

因此, 适合本发明的烷基硅氧烷前体包括: 八甲基三硅氧烷(OMTS)和十甲基四硅氧烷。在热 CVD 系统中烷基硅氧烷前体可与臭氧反应,

从而在基片的表面上沉积氧化物层或氧化物薄膜（例如二氧化硅）。

本发明的方法还包括在沉积室中使烷基硅氧烷前体与臭氧进行热反应，从而在基片的表面上沉积氧化物薄膜。热反应是在约 300 ~ 600 °C，优选在约 350 ~ 550 °C，最优选在约 450 ~ 550 °C 的温度下进行的。反应可在 CVD 室中的不同压力下进行。在一个实施方案中，该方法是在低压下，具体地说在约 100 ~ 700 托，更优选在 200 ~ 600 托的压力下进行。在另一实施方案中，该方法在大气压下，即约 760 托下进行。

本发明方法的另一重要方面是反应物的浓度比或 Mol%，具体地说，在烷基硅氧烷前体中臭氧与硅含量的摩尔比（表示为 O₃: Si）。当在低压下工作时，臭氧与硅的摩尔比为约 3 ~ 20 Mol%，更优选为约 5 ~ 15 Mol%，最优选的 O₃: Si 的比为 6 ~ 14 Mol%。当在大气压下工作时，臭氧与硅的摩尔比为约 3 ~ 20 Mol%，更优选为约 5 ~ 15 Mol%，最优选的 O₃: Si 的比为 6 ~ 14 Mol%。为了实现这一浓度比要适当的选择烷基硅氧烷前体的气流速率。气流速率的实际数值可根据许多已知的因素来改变，例如装置的设计，工作压力，以及所需沉积速率。

在图 1 中说明了适于实施本发明方法的一种热 CVD 系统 20。图 1 是 CVD 系统 20 的一个简化的示意图，该 CVD 系统 20 通常包括一 CVD 室 22，该室内含有一加热卡盘或基座 24，用于支撑与注射器 28 相邻的晶片或基片 26。在注射器 28 和基片 26 之间形成沉积区 30。该基片可通过平移装置 32 相对于注射器 28 移动。值得注意的是，虽然显示出了一种 CVD 系统，但是本发明的方法也可用其它的热 CVD 系统来实施，例如在 US4834020 中描述的传送带化大气压（conveyorized atmospheric pressure）CVD（APCVD）系统，在此引入本文以供参考。

本发明的烷基硅氧烷前体通常为液态并且必须在引入注射器 28 之前蒸发。液态烷基硅氧烷前体可通过液体流量计（LFM）34 计量，而后在可商购的定向液体注射器（DLI）36 中蒸发。蒸发的烷基硅氧烷前体从 DLI36 中排出，然后输送到注射器 28。液态前体也可用扩散器来蒸发。扩散器在本领域是众所周知，任何合适类型的扩散器都可

使用，例如在 US5078922 中所描述的那些。

为沉积薄膜，将烷基硅氧烷前体和其它反应性的和惰性气体输送到注射器 28 中。在图 2 中更加详细地描述了适于实施本发明方法注射器的一个实施方案。通常注射器 28 是由多个交叉沟或沿注射器 28 长度方向延伸的压力通风系统 40 组成，每个压力通风系统 40 通过窄槽状通道 46 与共同的气体传输面 44 相连，通道 46 也是沿注射器 28 的长度方向延伸的。气体经气体传输面 44 排到位于晶片基片 26 上面的沉积区 30 上。在低压实施方案中，优选沉积气分别喂入每个压力通风系统 40 中。废气通道 48 可从沉积区 30 去除未反应的气体和副产物。可用泵（未示）来对室进行排气。在低压实施方案中，优选室中的压力为约 200~600 托。在大气压的实施方案中，室中的压力保持在约 760 托。注射器还公开在 US5683516 以及专利申请系列号为 09/113,823 (Attorney Docket No. A-59471-4/AJT/MSS) 中，在这里将它们作为参考资料引入。虽然已描述了注射器的一个具体的实例，但可以理解许多其它类型的注射器也适合于实施本发明的方法。

为了沉积薄膜，优选气相的烷基硅氧烷用惰性气体，例如氮气进行稀释并流到注射器 28 中。在此情况下，其它的反应气体，臭氧 (O_3) 也可输送到注射器 28 中。在气体注射器的出口处，烷基硅氧烷蒸气与臭氧混合并被输送到晶片或基片的表面上。当压力为 200~600 托或在大气压下时，优选将基片加热到约 300~600 $^{\circ}C$ 。

烷基硅氧烷在气相中与臭氧反应形成另外的中间体。沉积速率随该速率变化，另外也取决于操作条件。烷基硅氧烷和中间体扩散到加热的表面上，反应后在基片的表面上形成固体薄膜。

特别有利的是，本发明的烷基硅氧烷前体含有一个以上的 Si 原子/前体分子。传统的 TEOS 前体仅含有一个 Si 原子/前体分子。因此，当达到相同的沉积速率的时候，与等量的 TEOS 相比，本发明所使用的前体总量减少了。用较少的前体是非常有益的，例如可抑制粉末的形成并且与传统的 TEOS/臭氧法相比，所形成的副产物的数量也较少。所以，受副产物和粉末形成影响的系统的寿命得到了增强并且还减少

了粉末形成的问题。

而且，由于烷基硅氧烷分子与 TEOS 相比具有一个以上的 Si 原子，所以用本发明方法沉积的二氧化硅的量更大。此外，现已发现烷基硅氧烷的扩散速率仅比 TEOS 小一点。当与传统的 TEOS 比较时，这两个因素使得本发明的前体具有相当的或增强的填缝能力。

在本发明的另一方面中，烷基硅氧烷前体可与掺杂剂，例如烷基硼酸盐和/或烷基磷酸盐或烷基亚磷酸盐在气相中混合并与臭氧共同注射到基片表面上从而生成掺杂的二氧化硅例如 BSG，PSG 和 BPSG。

特别有利的是，当使用等量的传统 TEOS 前体时，本发明的方法可用相同量的、达到较高沉积速率的前体分子引入一个以上的 Si 原子。另外，用较少量的烷基硅氧烷化学品可获得与传统的 TEOS/O₃ 法相同的产量。这样就降低了运转半导体加工设备的所有者成本 (CoO) 3 倍或更多。

根据本发明，在不降低沉积速率的情况下，通过引入少量的化学品，因气相反应形成的粉末有所减少，这是因为在气相中气相反应随化学浓度而变化。因此，可显著减少在室中和排气区域中的沉积前馏分的清除，这是一个巨大的进步。而且，较低的流速也减少了副产物的形成。这提高了 CVD 系统中部件的寿命，这些部件由于长期暴露于这些副产物中并被这些副产物侵蚀而退化并腐蚀。

发明人发现根据本发明的前体和方法沉积的薄膜与传统的 TEOS 法沉积的薄膜相比，具有较低的温度敏感性。TEOS 对温度非常敏感。前体的温度敏感性对在晶片上沉积薄膜的厚度均匀性有着显著的影响。这就对沉积设备，特别是对晶片的载体提出了严格的要求，以便提供均匀加热。当前，用 TEOS 法沉积的薄膜是受到限制的，并且不能获得不均匀度低于约 2% 的薄膜，而且在工业上需要达到约 1% 数量级的较低的不均匀度。

下面提供许多实施例。根据本发明的方法，测试八甲基三硅氧烷 (OMTS)，评估用 OMTS 沉积的薄膜，并与传统的 TEOS/O₃ 法进行比较。下述实施例仅用于说明的目的，而并不意味着对本发明范围的限制。

OMTS 和 TEOS 的某些性能列于下面的表 1 中。根据本发明的一个实施方案，该方法是用 OMTS 在 300~500℃ 的温度范围内，在约 200~600 托的可变压力范围内（即，低压），以及用 O₃ 作为共反应物的条件下进行的。为了进行比较，也用 TEOS 法沉积薄膜。研究改变温度，压力，和臭氧浓度对沉积速率和沉积薄膜的碳含量的影响。薄膜质量诸如蚀刻速率，收缩量，碳含量和沉积薄膜的应力，与用传统 TEOS/O₃ 法沉积的 SiO₂ 薄膜进行比较。还要研究 OMTS 和 TEOS 沉积薄膜的填缝能力。根据本发明的另一实施方案，该方法是在大气压下进行的。也要研究改变温度，O₃ 浓度对沉积速率和沉积薄膜中碳控制和薄膜质量的影响。

表 1. OMTS 和 TEOS 的物理性能

前体	OMTS	TEOS
分子式	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
分子量	236	208
凝固点	-82℃	-85℃
沸点	153℃	167℃
比重	.81	.94
蒸气压数据	$\ln P_v(\text{kPa}) =$ $141.67 - [10826.6/T(\text{K})] - 18.8$ $\ln T(\text{K}) + 1.23 \times 10^{-5} T(\text{K})^2$	$\ln P_v(\text{托}) =$ $19.3197 - [5562.3/T(\text{K})]$
在 20℃ 的蒸气压	4 托	2 托

实验分别是在图 1 和 2 中所示的配有线形注射器的 CVD 系统中进行的。真空泵（未示出）与室相连，并通过阀与之隔离，以便将室中的压力控制在低于大气压的压力下。TEOS 和 OMTS 的液体流速是通过液体流量计（LFM）控制的，并将其输送到 DLI，在那里所有注入的流体完全蒸发。用温度控制器监测并控制蒸发器的温度。然后，将蒸气同稀释的氮一起输入如图 2 中所示的注射器的入口 40。将 DLI36 通向注射器 28 的管线加热到 120℃ 以防止前体蒸气冷凝。

通过将氧气通入 Sumitomo (Model SGN-04CUA-95-8) 臭氧发生器

(未示)来产生臭氧。来自于臭氧发生器的排出物是由氧气和臭氧的混合物组成的,该混合物与作为稀释气体的氮气在一起通过注射器 28 的出口 40 引入反应器中。臭氧浓度可通过改变供应到生成臭氧的电解池的功率来改变。

臭氧、OMTS 和氮气由注射器输送到加工室中。在该实施方案中,加工室使用了三个注射器,气体分别输送到端口 40 和每个注射器 28 中。用侧端口 41 和通道 47 将氮气流供给到注射器 28 的侧面,该侧面有助于隔离沉积区 30 并且可减少注射器 28 和室 22 的表面上粉末的集结。气体在每个注射器 28 的任一侧上通过排气通道 48 排出。虽然用具体的注射器进行了描述,但本领域的普通技术人员可以理解使用其它的注射和热 CVD 系统结构也可实施本发明的方法。

晶片放在用铬镍铁合金加热器 26 加热的铝卡盘 24 上。晶片的表面温度用在 400℃ ~ 500℃ 下温度校准规范为 ±1.6℃ 的热电耦 (TC) 晶片来测量。加热卡盘 24 与传送器 32 相连,以便使晶片在注射器下面以变速沿直线移动。这样可以通过控制卡盘 24 的速度来控制沉积时间。

在可变的压力下进行实验 (低压)

在各种加工条件下,在 200mm p 型 [100] 硅基片上沉积薄膜。更具体地说,薄膜用本发明的 OMTS 进行沉积。为了进行比较薄膜还要用传统的 TEOS 进行沉积。加工条件列于下面的表 2 中。

表 2. 沉积法的条件

压力 (托)	200 - 600
晶片温度 (℃)	300 - 500
TEOS 流速 (mol/min)	9×10^{-3}
OMTS 流速 (mol/min)	3×10^{-3}
臭氧/氧流速 (slm)	30
臭氧浓度 (g/m ³)	75 - 165
入口稀释氮 (slm)	25
出口稀释氮 (slm)	25
分离器氮流 (slm)	10
扩散器温度 (℃)	140

在每种条件下进行三到五次沉积。由于晶片上的沉积极不均匀，因此采用 Prometrix spectromap (Model SM200/E) 在除了 10mm 边缘以外的 49 个点测量薄膜的厚度。这是由于在实验过程中晶片温度极不均匀，从晶片边缘的约 265℃ 变化为晶片中心的约 301℃。因此，在该项工作中所报导的沉积温度相当于晶片中心的温度。尽管去除了 10mm 的边缘，但沉积的均匀性还有 7-15% 1σ 变化。当温度从 300℃ 增加到 500℃ 时，均匀性增加。这是因为随着温度的增加，沉积变为传质控制而不是动力学控制，因此沉积成为气流场的函数而不是温度的函数。所以上述观察结果暗示出气流场比温度更均匀。

在保持在室温下的 30: 1BOE 溶液中蚀刻薄膜，蚀刻前后测量其厚度以测定其蚀刻速率。晶片在 900℃ 氮气 (N_2) 环境下于加热炉 (Canary, NOBLE IPS 812) 中退火 30 分钟。通过在退火前后测量厚度来测定收缩量。应力是在干燥的 N_2 环境下用应力计 (Tencor, FLX-2410) 测量的。在薄膜中的碳含量是用带有 6KeV 能量的 O_2 离子束 (Charles Evans & Associate, California) 的基于四极的二次离子质谱法 (SIMS) 进行分析的。被组成一定图案的晶片是通过次级电子显微镜 (SEM) (Philips XL40 FEG) 进行分析的以测量其填缝程度。

现在讨论实验的结果。如上所述，与在一个 TEOS 分子中含有一个硅原子相比，每个 OMTS 分子含有三个硅原子。因此，在 TEOS 和 OMTS 沉积的薄膜间的比较是基于前体的摩尔数或硅 (Si) 的摩尔数。下面讨论其结果。正如在图中所说明的，这些结果是以 Si 的摩尔数而不是以前体分子的摩尔数表示的，并且将在相关的地方讨论一下使用它作为参照的含义。

沉积温度在 300~500℃ 的范围内变化，并且要研究其对沉积速率和薄膜性能例如湿蚀刻比，收缩量和填缝能力的影响。压力、臭氧对硅的浓度比 (O_3 : Si) 以及 Si 的流速，分别在 200 托以及 10.3 和 0.009mol/min 下，保持恒定。比较 TEOS 和 OMTS 的结果并列于图 3, 4 和 5 中。

图 3 说明了沉积速率随温度的变化, 它表明了当沉积温度从 300 ~ 400℃ 时, OMTS 的沉积速率从约 25Å/min 增加到 200 Å/min, 然后随着温度增加到 500℃ 而略有降低。尽管当温度增加到 500℃ 时, 沉积速率显示出明显的降低, 但 TEOS 的沉积速率随温度变化还是表现出了类似的趋势。对于用不同 Si 源例如 TEOS 和 OMTS 的 O₃ 基化学来说, 这一趋势在文献中已有报导。在高温下沉积速率的降低要归因于寄生气相反应。这表明沉积速率达到最大值时的温度对于 TEOS/O₃ 而言会随着压力的增加而降低。

在 200 托, 300 ~ 400℃ 的温度下, 与 OMTS 相比, TEOS 沉积速率会随着温度更快的增加。这表明与 TEOS 相比, 对于 OMTS 而言由于晶片表面温度的变化, 薄膜厚度的变化是很小的, 这正是人们所希望具有的性能。

图 3 还表明, 在 200 托的压力下 OMTS 的沉积速率总比 TEOS 的沉积速率低, 即使在 Si 流速相同的情况下也是如此。这是因为当 OMTS 的流速为 TEOS 流速的三分之一时, 用 OMTS 的 Si 浓度仅是 TEOS 的 Si 浓度的三分之一。

值得注意的是, 根据本发明的方法, 通过调节卡盘的水准并通过改变输送管线的温度用 OMTS 就可实现图 3 中所示的将近三倍的沉积速率。这些速率没有被报导的原因是因为基线是建立在不同于最佳条件的水平条件下的。其最显著的优点就在于由 TEOS 提供的相同的沉积速率可通过仅使用三分之一量的 OMTS 就可实现。这样可将成本降低 6 倍, 因为 OMTS 的成本大约为 TEOS 成本的一半(TEOS ~ 28 美分/g 和 OMTS ~ 16 美分/g)。

薄膜的另一重要性能是湿蚀刻比。湿蚀刻比 (WER) 是通过将沉积的 CVD 薄膜的蚀刻速率与热氧化物的蚀刻速率进行比较测定的。在图 4 中, 200 托, O₃: Si = 10 和 Si 流速为 0.009mol/min 下示出了 WER 随沉积温度的变化。数据表明对于用 OMTS 沉积的薄膜的 WER, 不论沉积温度怎样变化, 其基本上恒定地保持在约 3, 而对于用 TEOS 沉积的薄膜而言, 当沉积温度从 300℃ 增加到 500℃ 时, 其 WER 从约 7 降低到

约 3。这表明由 TEOS 沉积的薄膜密度会随沉积温度的增加而增加，但当使用 OMTS 时，其相对于沉积温度是相当恒定的。

图 5 示出了在不同沉积温度下由 TEOS 和 OMTS 沉积的 SiO_2 薄膜的收缩量。压力恒定在 200 托， O_3 : Si = 10，Si 的流速为 0.009mol/min。与用 TEOS 沉积的薄膜的收缩量相比，用 OMTS 沉积的薄膜的收缩量要略微偏低。薄膜的收缩量（由 TEOS 和 OMTS 沉积）会随着沉积温度从 300℃ 增加到 450℃ 而降低，然后在 500℃ 下恒定在收缩量约为 5%。

薄膜的收缩归因于（基于对热解吸的研究）与水有关的物质，例如 H_2O ，OH，O 和 H_2 ， O_2 以及与乙氧基有关的物质例如 OC_2H_5 ， OC_2H_4 ， C_2H_5 和 C_2H_4 的损失，它们的产生是由于前体不完全分解造成的。高温将导致前体更完全的分解并因此会使收缩量降低。

用 OMTS 沉积的薄膜的碳含量从 300℃（200 托， O_3 : Si = 10）时的约 2×10^{19} 原子/厘米³ 降低到 450℃（200 托， O_3 : Si = 10）时的约 2.5×10^{18} 原子/厘米³。这最可能是由于在较高的温度下发生了更完全的分解。由 TEOS 沉积的薄膜的碳含量从 300℃（200 托， O_3 : Si = 10）时的约 2×10^{18} 原子/厘米³ 降低到 450℃（200 托， O_3 : Si = 10）时的约 1×10^{18} 原子/厘米³。因此，由 TEOS 沉积的薄膜中碳的含量更低，尤其是在较低的沉积温度（300℃）下。

上述数据表明，考虑到由 TEOS 和 OMTS 沉积薄膜的沉积速率，WER 和收缩量，在 400 ~ 450℃ 的温度范围内运转将会得到最好的薄膜质量。接着测定在该温度范围内压力的作用。下面将在不同的部分讨论温度对填缝能力的影响。

CVD 室 22 的工作压力在 400℃ 和 450℃ 下从 200 托变为 600 托，下面将探讨一下其对薄膜性能的影响。正如图 6 中所描述的那样，用 TEOS 和 OMTS 沉积的速率会随着压力的增加而增加。该沉积速率的增加可能是归因于前体的分压随压力的增加而增加。

虽然在图 6 中没有表示，但在 700 托，400℃ 下，用 OMTS 会使沉积速率高达 1000Å/min。对于等量的可利用硅而言，考虑到 OMTS 的流速为 TEOS 流速的将近三分之一，人们可仅使用三分之一量的 OMTS，

并且还可达到与 TEOS 相同的产量。这样可明显的降低 CVD 系统所有者成本 (CoC) 并使得工艺取得显著的进步。

参考图 7, 它进一步说明了增加压力会导致在 400℃ 下用 TEOS 或 OMTS 沉积的薄膜的 WER 的增加。但 WER 在 450℃ 下无论压力如何始终保持恒定。这就和文献中报导的 TEOS 的研究结果相一致。优选本发明的方法工作在 450℃ 或更高的温度下, 而不是 400℃ 的温度, 以便压力的变化不会显著的影响 WER。

图 8 显示了压力对薄膜收缩量的影响。数据显示收缩量通常会随着压力 (即沉积速率的增加) 而增加。在较高的压力和沉积速率下, 前体的分解可能相对不完全, 这会导致在退火循环过程中, 大量的有机和水状物质排出。但为了能得出确定的结论还需要对其作进一步的研究。

当压力增加到 600 托时, 在 200 托 (450℃, $O_3: Si = 10$) 下用 OMTS 沉积的薄膜中碳含量恒定地保持在 2.5×10^{18} 原子/厘米³。类似地, 当压力增加到 600 托时, 在 200 托 (450℃, $O_3: Si = 10$) 下用 TEOS 沉积的薄膜中碳含量恒定地保持在 1×10^{18} 原子/厘米³。

下面将评估臭氧与硅的浓度比 ($O_3: Si$)。图 9 表明 $O_3: Si$ 比从约 5 增加到 11 将导致 TEOS 和 OMTS 的沉积速率呈直线上升。这就与文献中报导的 TEOS 的研究结果相一致。对于 TEOS 和 OMTS 两者而言, WER 和收缩量没有随 $O_3: Si$ 比的增加显示出任何可感知的变化。WER 对于 TEOS 和 OMTS 来说, 分别恒定地保持在约 4 和 3。 $O_3: Si$ 比没有影响对于 TEOS 和 OMTS 分别恒定保持在约 8 和 6 的收缩量。

在半导体制造中, 薄膜的填缝能力是特别重要的。当设备的密度缩小时, 薄膜的填缝能力就变得更为重要。用本发明方法沉积薄膜的显著优点在于与传统的 TEOS 薄膜相比, 它极大的改进了填缝能力。由此来评估填缝能力, 上面的分析表明与在 300 - 400℃ 下的 TEOS 和 OMTS 相比, 在约 400 - 500℃ 下的操作将会得到更好的薄膜质量 (低的 WER 和收缩量)。因此, 根据本发明方法沉积的薄膜的填缝能力与在下面的加工条件: 温度为 400 - 500℃, 压力为 200 - 600 托下的 TEOS 薄膜

进行了比较。

如图 10b 所示, 用 TEOS 作为前体可完全填充的最小形体尺寸为约 $0.7\mu\text{m}$, 纵横比为 1.0。TEOS 薄膜是在 450°C , 600 托和 $\text{O}_3:\text{Si} = 10.3$ 下沉积的。小于 $0.7\mu\text{m}$ 的形体尺寸不能用 TEOS 作为前体通过改变温度 ($400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$) 或改变压力 (200 ~ 600 托) 来填充。

如图 10b 所示, 用 OMTS 作为单体可完全填充的最小形体尺寸为约 100nm, 纵横比约为 8。OMTS 薄膜在 500°C , 200 托以及 $\text{O}_3:\text{Si}$ 约为 5.0 (沉积速率约为 $100 \text{ \AA}/\text{min}$) 下沉积。

对于图 11 中所示的用 TEOS 和 OMTS 沉积的薄膜而言, 完全填充的最小形体尺寸的间隙以沉积速率的函数(这可认为是 Thiele 模数的测量)作图。在图 11 中与数据点相邻的数值代表纵横比。对于沉积速率大于 $250 \text{ \AA}/\text{min}$ 的数据点(右上角), 其所代表的纵横比为 1.0。这些数据与 Thiele 模数的理论基础相一致。它表明能用 OMTS 而不能用 TEOS 完全填充较小的形体尺寸。

最后随 450°C 沉积温度和 200 托的压力下 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比的变化来测量由 OMTS 和 TEOS 沉积的薄膜的应力。数据显示在图 12 中, 它说明对于 TEOS 和 OMTS 两者而言, 沉积薄膜的应力为拉伸应力, 并且随着 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比的增加而保持恒定。另外, 由这两种前体形成的薄膜的沉积应力似乎是相当的。

本发明方法的另一优点是减少了有害粉末的集结。用现有技术的 TEOS 法会在 CVD 反应期间发生明显的粉末(通常为氧化物和副产物)形成现象。粉末沉积在注射器和室的表面上, 阻塞排气管线并损害泵。粉末也是薄膜中最重要的微粒污染源。粉末的集结降低了 CVD 系统的寿命, 并且由于必须将粉末不断地从表面上清除掉, 所以增加了系统的停机时间。本发明的烷基硅氧烷前体减少了粉末的集结, 因为仅需要较少的化学品沉积同样量的氧化物, 因而产生的副产物的量也较低。此外, 发明人相信, 烷基硅氧烷化合物(特别是 OMTS)比 TEOS 更稳定并且在气相中不太可能发生反应, 因此产生的颗粒也很少。

在大气压下进行实验

在本发明的另一说明性实施方案中，本发明的方法是在大气压下运转的商用 WJ-999APCVD 系统中实施的。由于流体控制 (flow containment) 问题，所以仅用头两个室沉积。在每个温度设置点记录下系统的情况以便左、右和中心彼此都在 5℃ 的范围内。为了将化学流体从 60sccm/室 (对于 TEOS) 减少到 20sccm/室 (对于 OMTS)，OMTS 的扩散器温度降到 50℃ (与 TEOS 的 75℃ 相比较)。对系统不再作其它的改变。通过注射器端口混合的 OMTS、氮气和臭氧气流在分别通过入口、分离器和出口时保持在 6slm, 14slm 和 10slm。臭氧浓度在每个温度下从 158 - 66g/m³ 变化以致于 O₃: Si 的比变为 12, 10, 7 和 5。沉积温度以 50℃ 的间距从 350℃ 变为 550℃。不向系统中加入掺杂剂。

采用 Prometrix spectromap (Model SM200/E) 在除了 6mm 边缘以外的 49 个点测量薄膜的厚度。在保持在室温下的 30: 1BOE 溶液中蚀刻具有沉积薄膜的晶片，蚀刻前后测量其厚度以测定其蚀刻速率。晶片在 900℃ 的 N₂ 环境下于加热炉 (Canary, NOBLE IPS 812) 中退火 30 分钟。通过在退火前后测量厚度来测定收缩量。应力是在干燥的 N₂ 环境下用应力计 (Tencor, FLX-2410) 测量的。被组成一定图案的晶片通过次级电子显微镜 (SEM) (Philips XL40 FEG) 进行分析以测量其填缝程度。它们在 30: 1 的 BOE 溶液中被蚀刻 20 秒钟。

在较宽泛的加工条件下进行 TEOS 和 OMTS 沉积 SiO₂ 膜的实验。由 TEOS 和 OMTS 沉积的薄膜间的比较是基于 Si 的摩尔数而不是基于前体的摩尔数。

沉积温度在 350 ~ 550℃ 间变化，在四个不同的 O₃: Si 值下研究其对沉积速率和薄膜性能例如湿蚀刻比、收缩量和填缝能力的影响。在图 13, 14 和 15 中说明了 TEOS 和 OMTS 的比较结果。

具体地说，图 13 表明当在约 2000 Å/min 下，沉积温度从 350℃ 增加到 550℃ 时，OMTS 的沉积速率保持恒定。与之相比，TEOS 的沉积速率会随着沉积温度的增加而急剧地降低。值得注意的是，在较低的温度下，TEOS 和 OMTS 的沉积速率明显不同。可是，在 500℃ 或更高的温度下，即使 OMTS 的流速为 TEOS 的三分之一两者的速率也是相当的。

这就说明 OMTS 的反应性要比 TEOS 的低，因此，沉积速率对沉积温度的变化不那么敏感。换句话说，OMTS 比 TEOS 显示出了更低的温度敏感性，由此用 OMTS 沉积的薄膜比用 TEOS 沉积的薄膜在厚度上显示出较低的不均匀性。

通过将 CVD 薄膜的蚀刻速率与热氧化物的蚀刻速率进行比较来测定湿蚀刻比 (WER)。图 14 中的数据表明 OMTS 和 TEOS 的 WER 是可比较的并且如所期望的那样随沉积温度的增加而降低。

图 15 示出了在不同的沉积温度下由 TEOS 和 OMTS 沉积的 SiO_2 薄膜的收缩量。与用 TEOS 沉积的薄膜相比，尤其是在低于 400°C 的温度下，用 OMTS 沉积薄膜的收缩量要略微偏低。薄膜（由 TEOS 和 OMTS 沉积的）的收缩量会随沉积温度从 350°C 增加到 500°C 而降低，然后在 500°C 下基本恒定地保持在约 4.5%。

图 16 表明 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比从约 5 增加到 12 会导致 OMTS 的沉积速率直线的增加。可是，在 TEOS 情况下沉积速率相对于 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比显示出最大值。这一数据进一步证实了在气相中 OMTS（与 TEOS 相比）较低的反应性。对于 TEOS 和 OMTS 而言，WER 和收缩量随着 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比的增加没有显示出任何可感知的变化。

在 IBM STI 晶片上评估前体的填缝能力，其结果将用这些结构进行讨论。图 17a-c 扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示出在不同的加工条件下由 TEOS 法实现的填缝。这些图表明在 500°C 或更高的温度下（图 17a）TEOS 能用倾斜的 (sloped) 侧壁完全填充大小为 $0.13\mu\text{m}$ ，纵横比约 2 的间隙。可是，在 550°C 下接缝就变得一目了然（图 17b）。在 450°C 或更低的温度下，虽然没有键孔形成（图 17c）但接缝也是显而易见的。平均填缝能力会随着 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比的降低而降低。

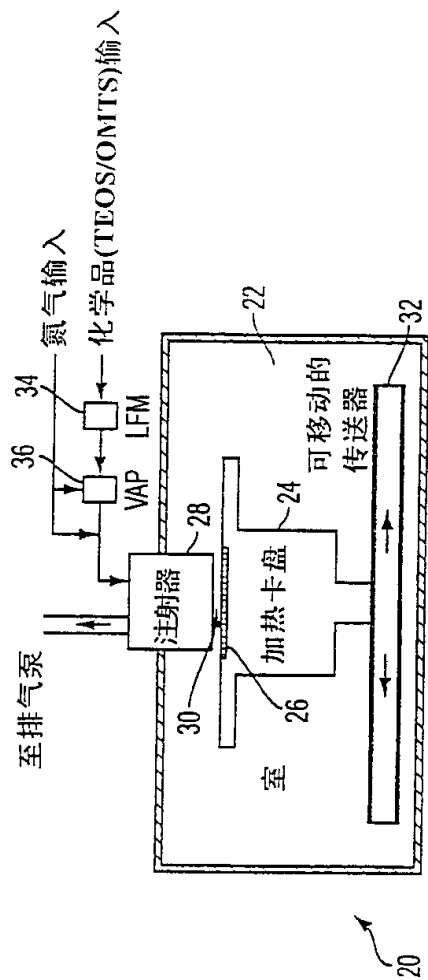
用 OMTS 也同样显示出这一趋势，正如在图 18a-c 的 SEM 照片中所说明的那样。在 500°C （图 18a）完成填缝，而在 550°C （图 18b）和 450°C （图 18c）接缝是显而易见的。可是，在 OMTS 的情况下，与 TEOS 相比，填缝能力随着 $\text{O}_3:\text{Si}$ 比的降低急剧地下降。应该提到的是 OMTS 的填缝能力可通过进一步增加 $\text{O}_3:\text{Si}$ 的比来改进。

随沉积温度的变化测量由 OMTS 和 TEOS 沉积的薄膜应力，其数据列于图 19 中。在所有情况下沉积薄膜的应力为拉伸应力。因为一些晶片是在 30 分钟的操作中测量的，而其它的晶片是在 2~3 个小时后测量的。（由于受到逻辑的约束）这些数据应仅视为是定性的。数据表明，用 TEOS 和 OMTS 沉积的薄膜的沉积应力是相当的。在 TEOS 的情况下，较高的 $O_3: Si$ 比将导致较高的沉积应力。这一趋势似乎与 OMTS 的情况相反。现在还没有其它确定的结论。

用烷基硅氧烷前体沉积的二氧化硅薄膜，其质量例如湿蚀刻比、收缩量、碳含量和填缝能力与由 TEOS 沉积的薄膜是相当的。另外，前体要比 TEOS 用的少，因而与 TEOS 相比产生的副产物也较低。这就会增加注射器和 CVD 室的寿命。由于使用了三分之一量的化学品，所以 OMTS 的薄膜沉积速率要比在摸索条件下的 OMTS 的沉积速率低。可是，甚至当使用三分之一的 OMTS（与 TEOS 相比）时，其沉积速率也可与 TEOS 的沉积速率相比。

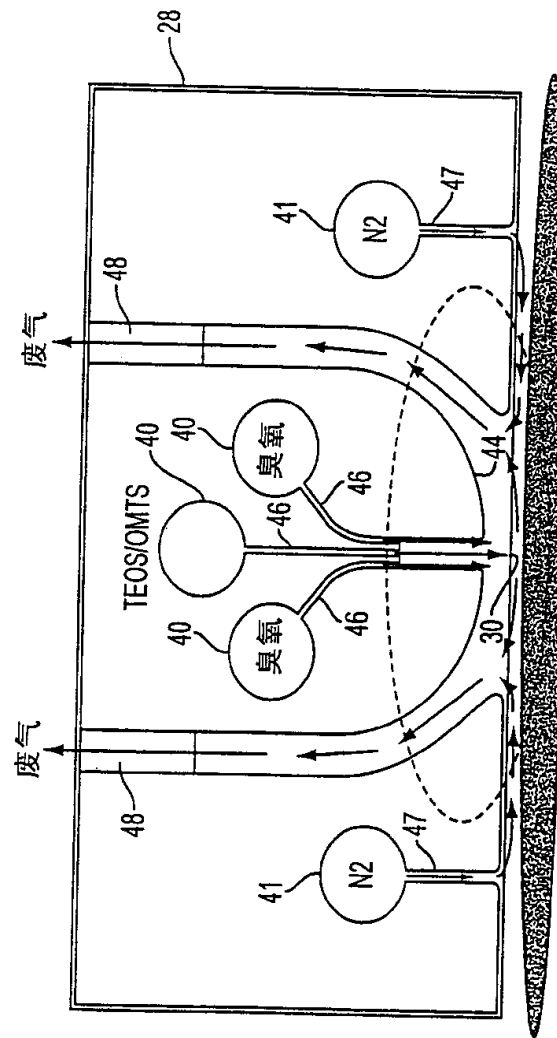
虽然本发明参照几个具体的实施方案进行了描述，但这些描述仅是说明性的，它并不构成对本发明的限制。本领域的普通技术人员所进行的各种改进都没有脱离本发明的范围。

说明书附图



实验系统的示意图

图 1



200mm 或 300mm 基片

线性注射器详细示意图

图 2

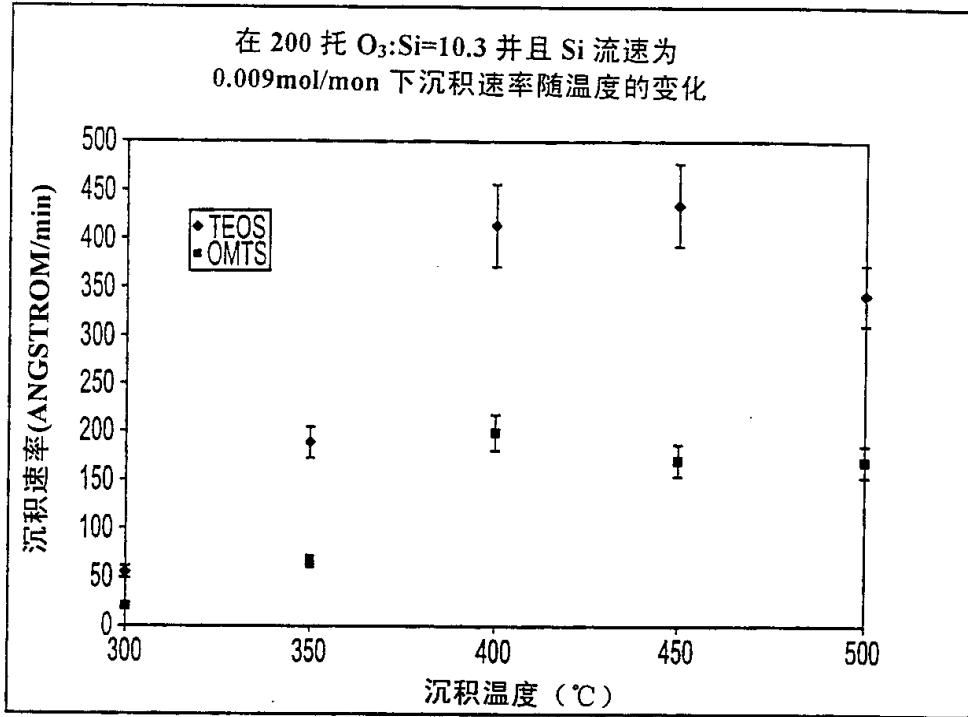


图 3

在 30:1 的 BOE 中, 沉积的蚀刻比 (与热氧化物相比) 随沉积温度的变化

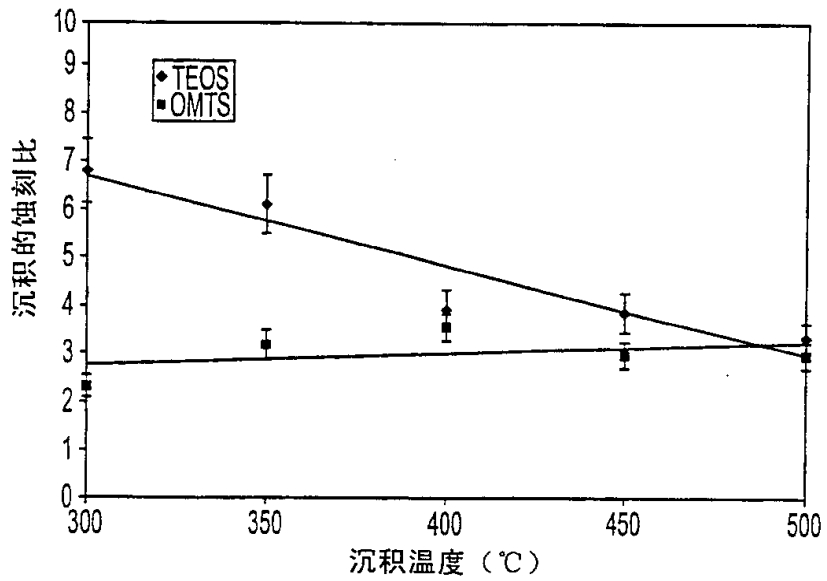


图 4

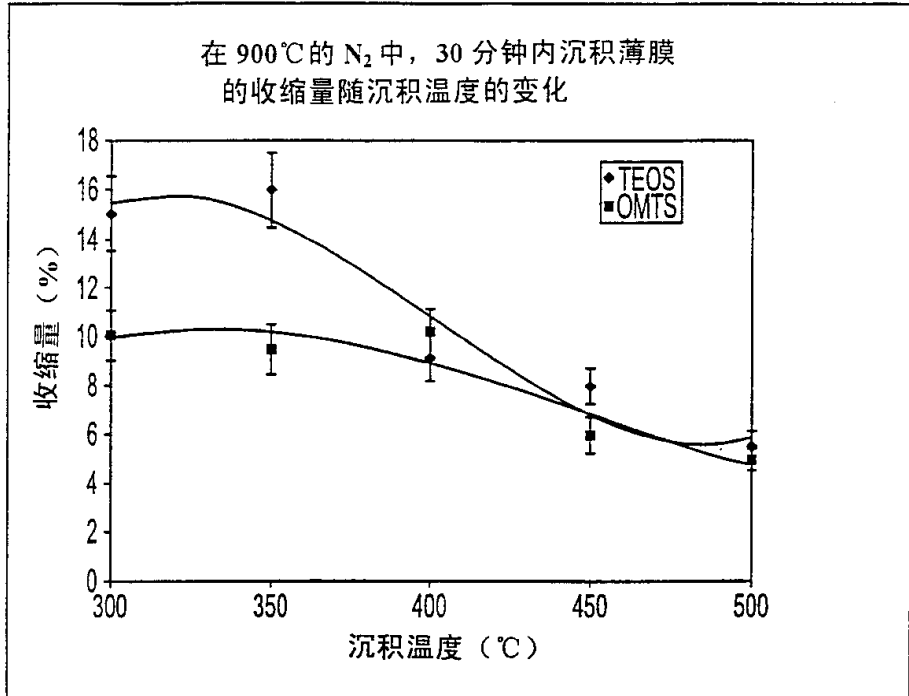


图 5

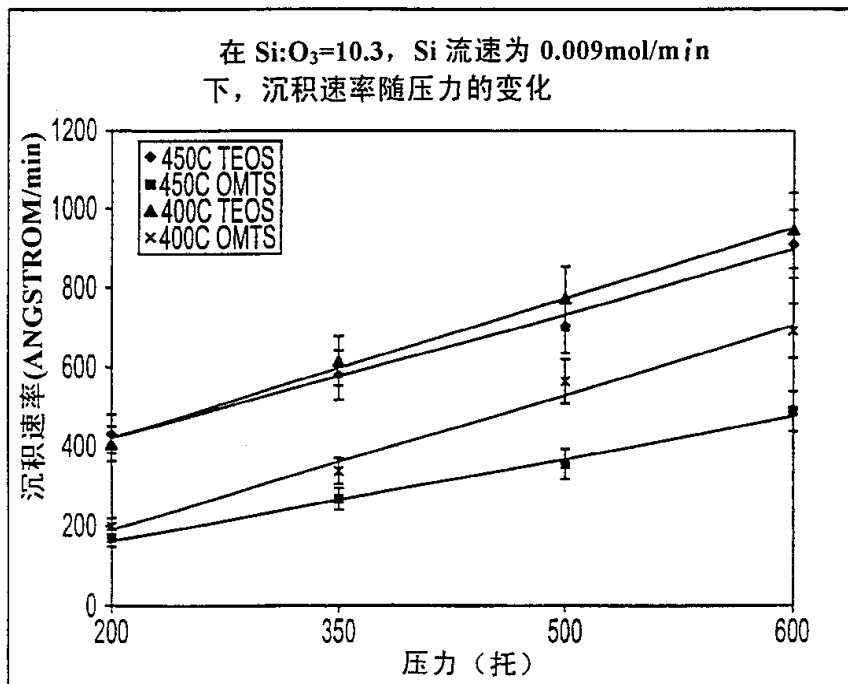


图 6

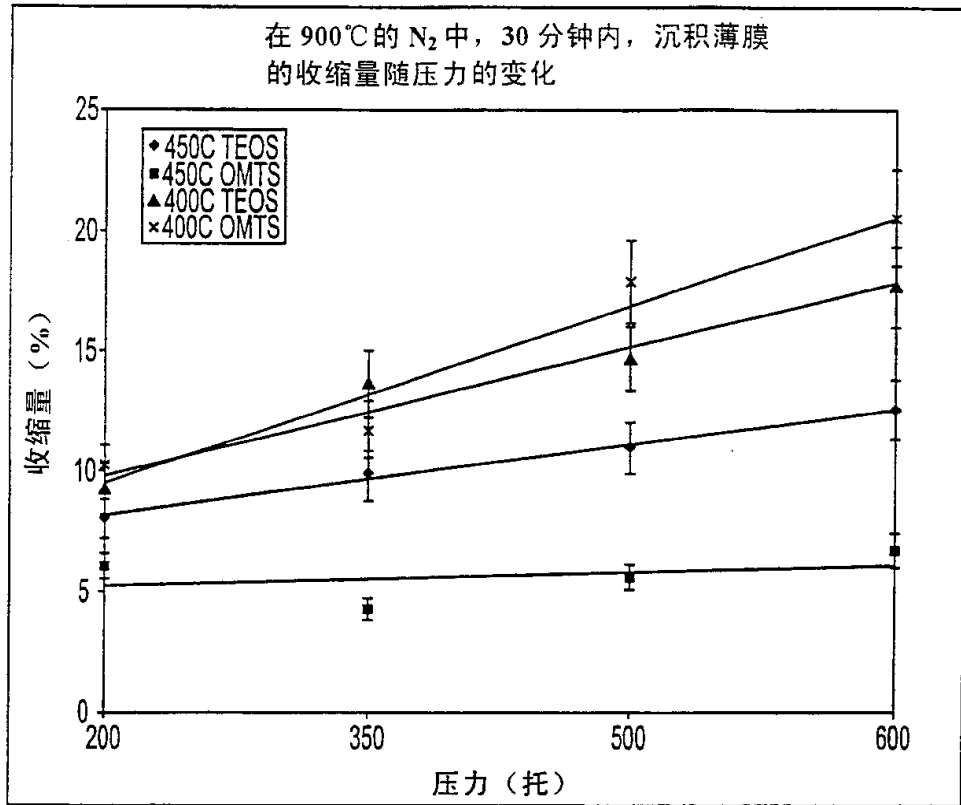


图 8

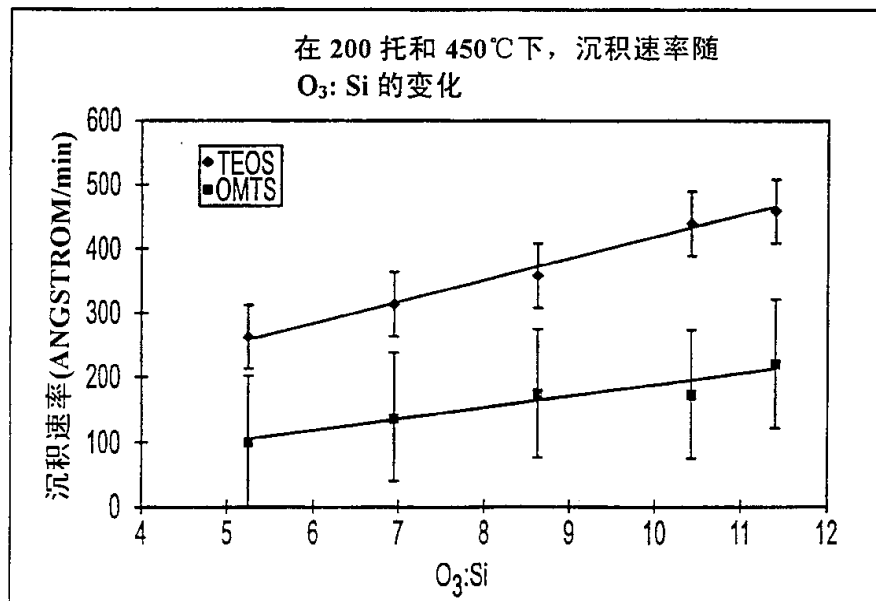
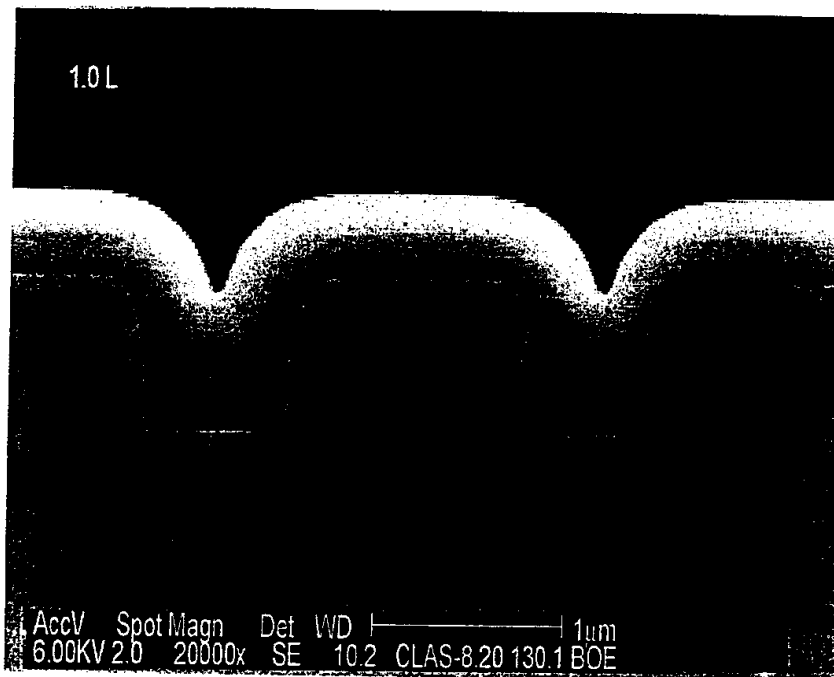
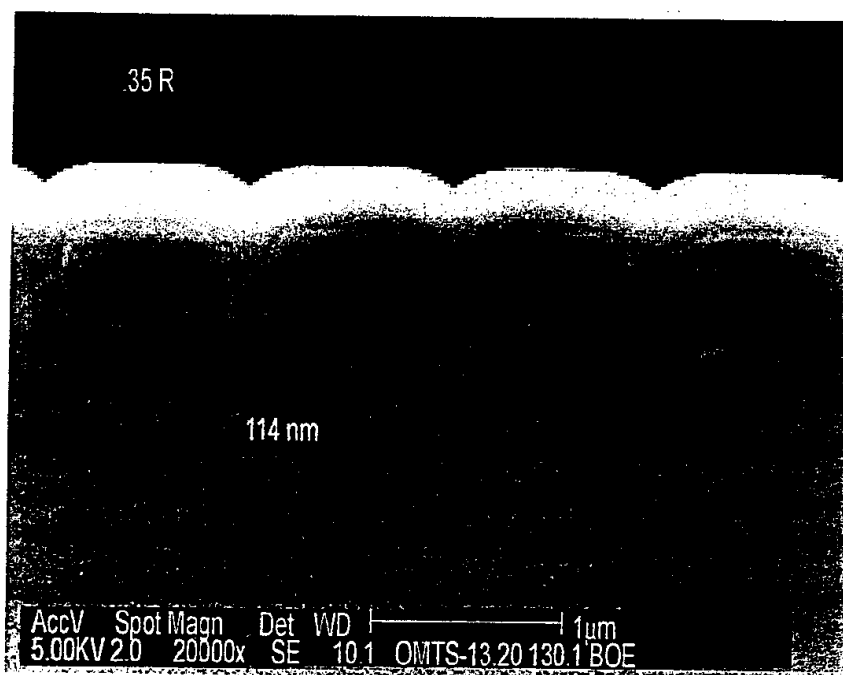


图 9



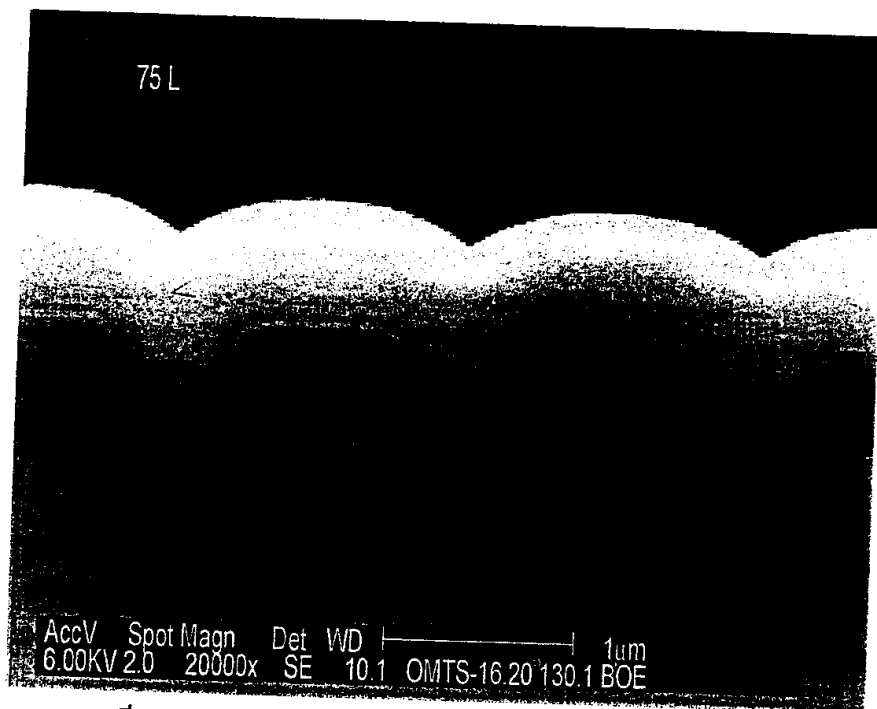
在 450°C, 600 托和 O₃: Si=10.3 下, 用 TEOS 填缝

图 10A



在 500°C, 200 托和 ~5.0 的 O₃: Si 下用 OMTS 填缝

图 10B



在 500°C，200 托和 ~11.0 的 O₃: Si 下用 OMTS 填缝

图 10C

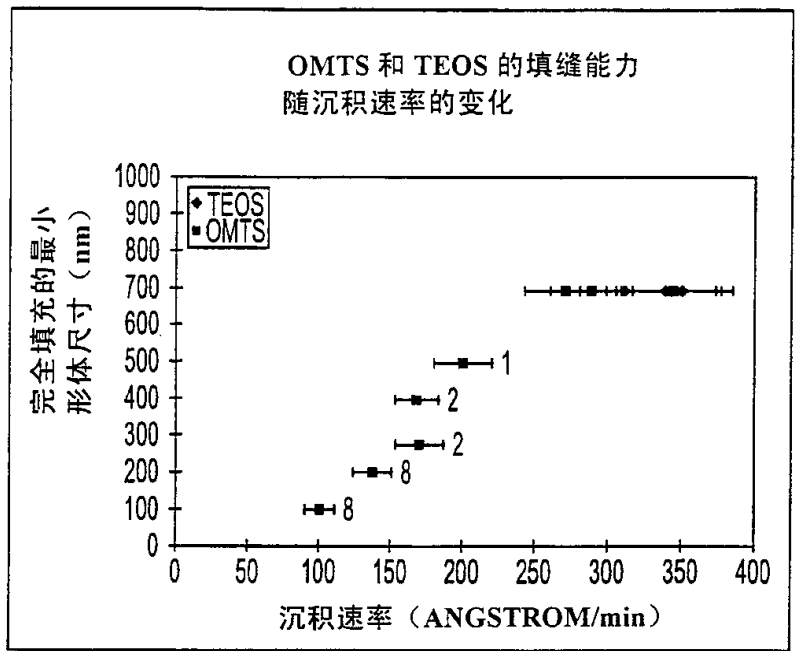


图 11

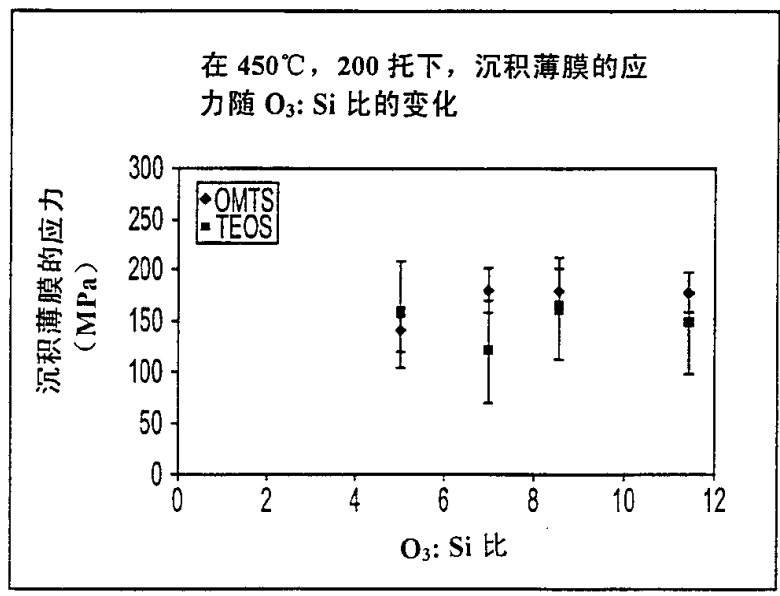


图 12

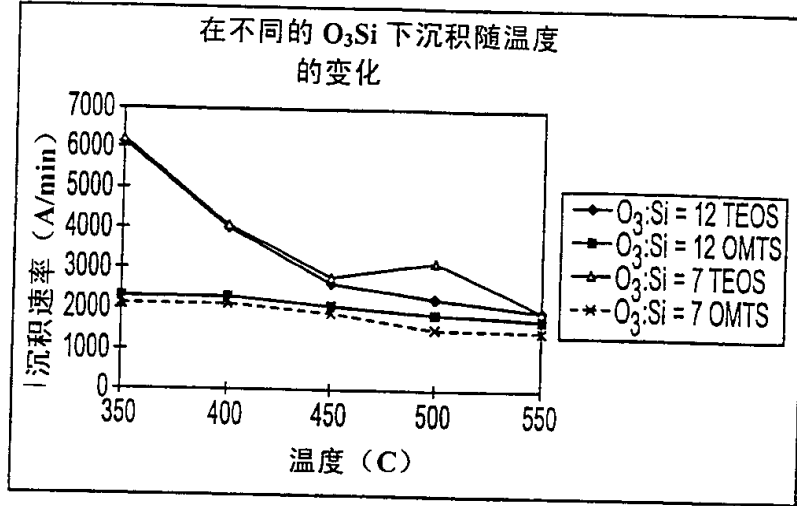


图 13

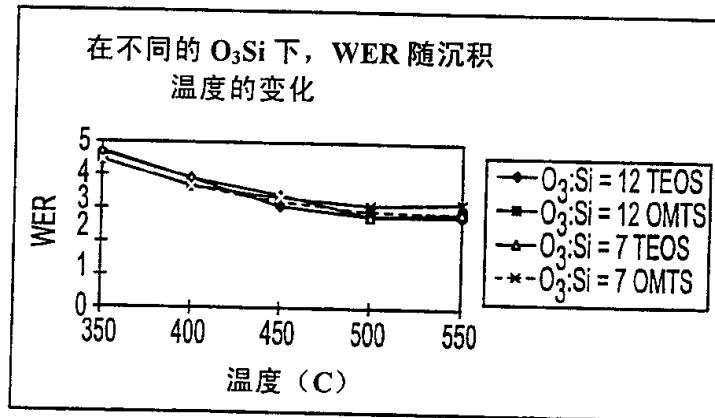


图 14

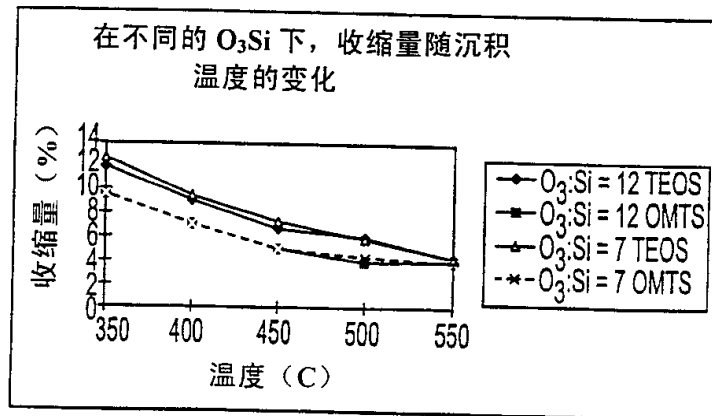


图 15

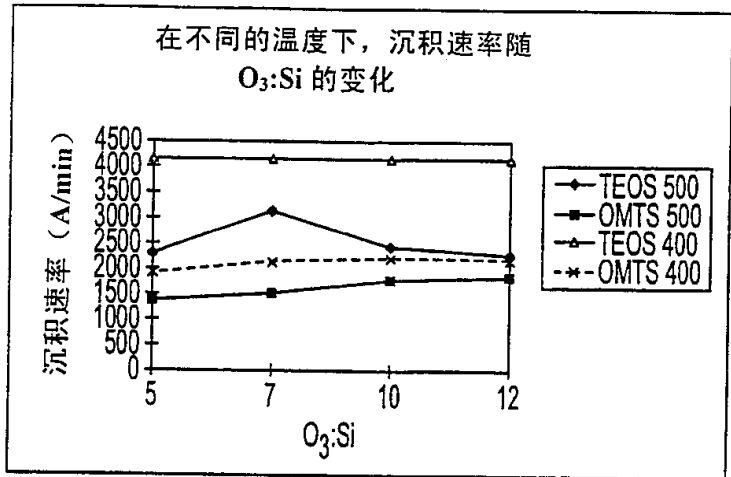


图 16

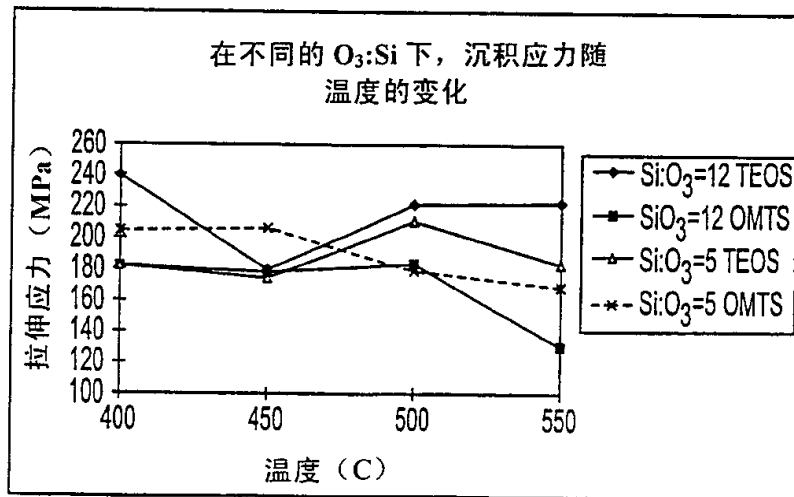
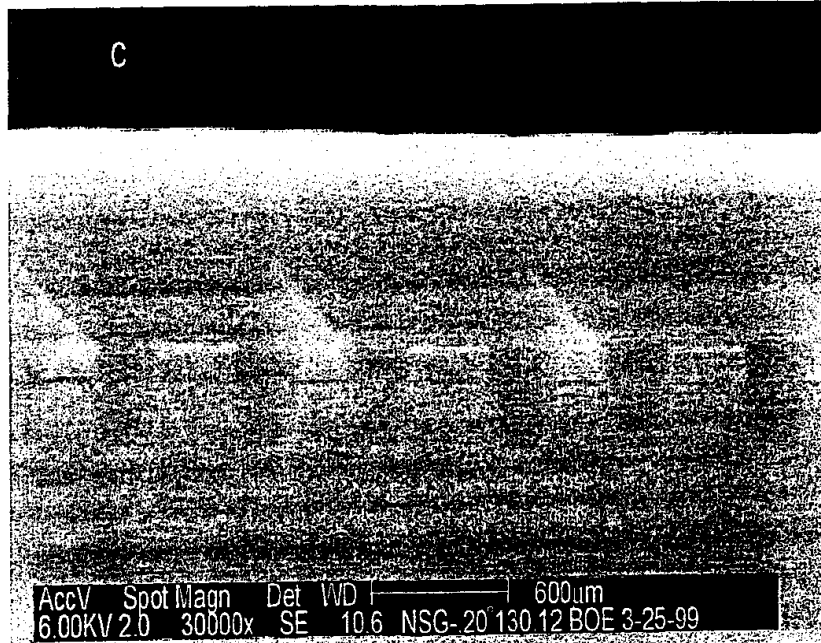
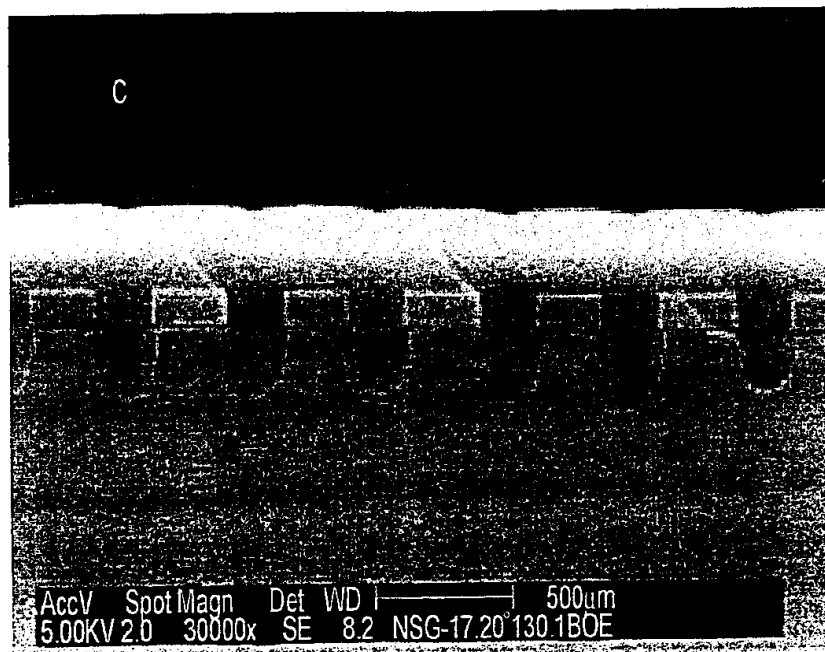


图 19



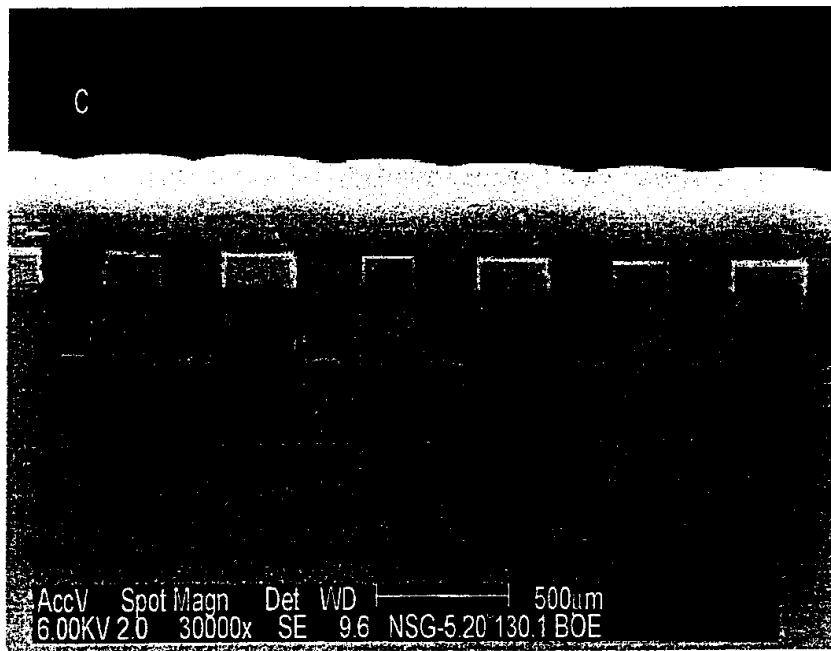
TEOS AT 500°C O₃:Si = 12

图 17A



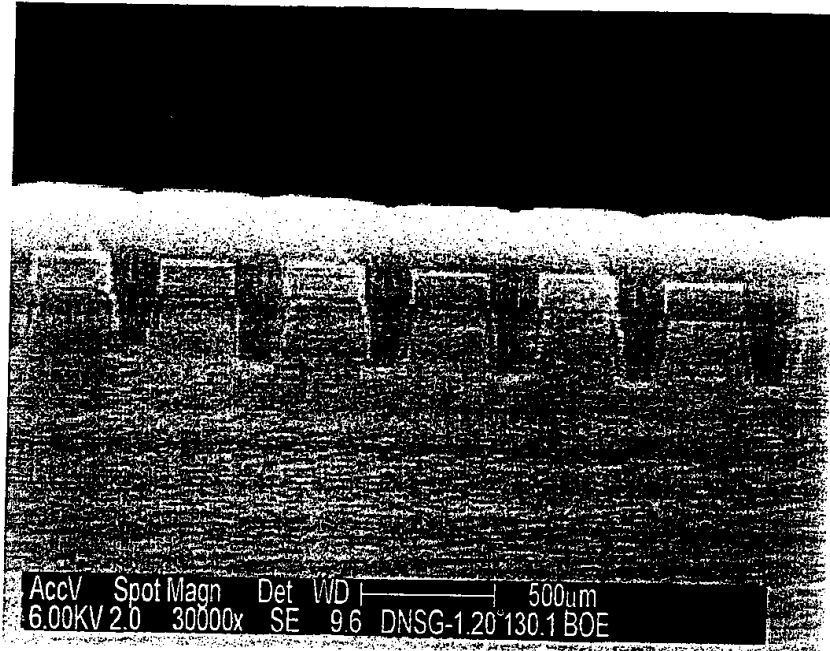
TEOS AT 550°C O₃:Si = 12

图 17B



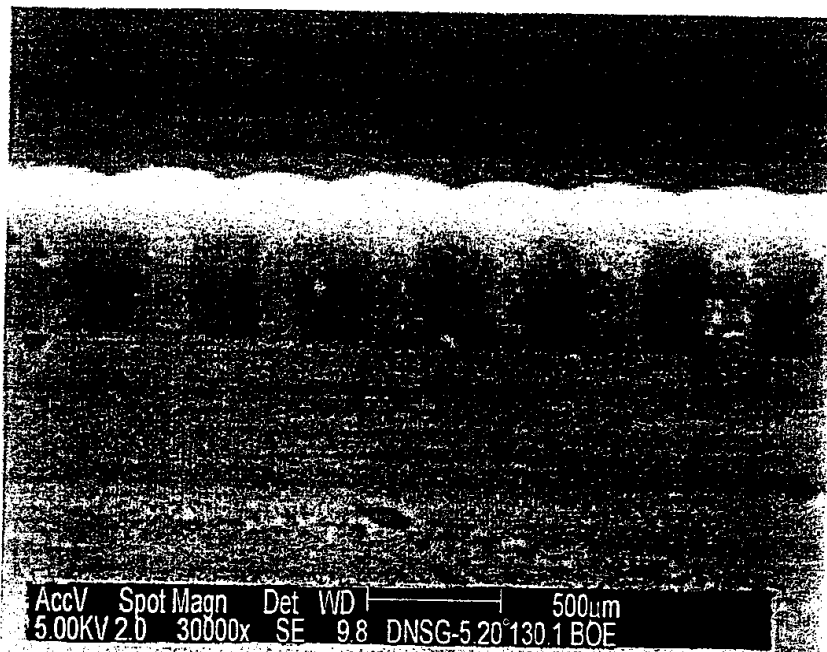
TEOS AT 450°C O₃:Si = 12

图 17C



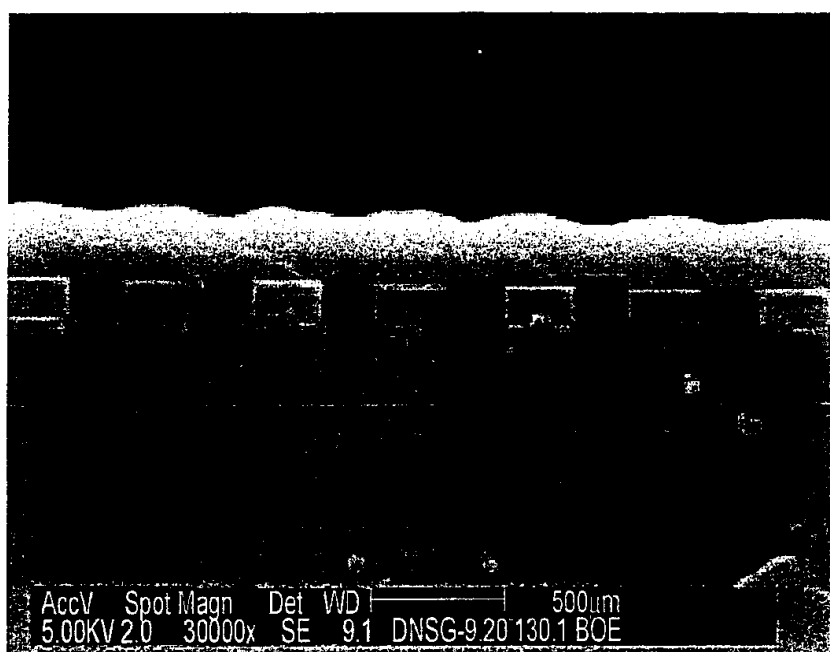
OMTS AT 500°C O₃:Si = 12

图 18A



OMTS AT 550°C O₃:Si = 12

图 18B



OMTS AT 450°C O₃:Si = 12

图 18C