

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93110330

※ 申請日期：93. 4. 14

※IPC 分類：C23C 16/455 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

藉由氣相生長產生氮化矽薄膜的方法

Methods for producing silicon nitride films by vapor-phase growth

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

液態空氣喬治斯克勞帝方法研究開發股份有限公司

L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET

L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE

代表人：(中文/英文)

提瑞 蘇奧爾 / SUEUR, THIERRY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國 75007 巴黎市 凱道賽 75 號

75 Quai d'Orsay, 75007 Paris Cedex 07, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

參、發明人：(共 5 人)

發明人 1

姓名：(中文/英文)

克利斯堤昂 杜撒拉特 / DUSSARRAT, CHRISTIAN

住居所地址：(中文/英文)

日本茨城縣筑波市松代 4-15-2 筑波松下 4-2-1,204 號

Tsukubamatsushiro 4-2-1 #204, 4-15-2, Matsushiro, TSUKUBA SHI, Japan

國籍：(中文/英文)

法國 / France

發明人2

姓名：(中文/英文)

濬馬可 駒拉得 / GIRARD, JEAN-MARC

住居所地址：(中文/英文)

法國 75012 巴黎,麥可喬斯利思路 12 號

12, rue Michel Chasles 75012 PARIS, France

國籍：(中文/英文)

法國 / France

發明人3

姓名：(中文/英文)

木村 孝子 / KIMURA, TAKAKO

住居所地址：(中文/英文)

日本茨城縣 300-0812,筑波市東平塚 586-2

586-2 Higashi Hiratsuka TSUKUBA 300-0812, Japan

國籍：(中文/英文)

日本 / Japan

發明人4

姓名：(中文/英文)

玉置 直樹 / TAMAOKI, NAOKI

住居所地址：(中文/英文)

日本東京都 145-0061,大田區石川町 2-10-5-604

2-10-5-604 Ishikawa-machi Oota-ku TOKYO 145-0061, Japan

國籍：(中文/英文)

日本 / Japan

發明人5

姓名：(中文/英文)

佐藤 裕輔 / SATO, YUUSUKE

住居所地址：(中文/英文)

日本東京都 112-0012, 文京區大塚 6-30-7

Ostuka 6-30-7, Bunkyo-ky, TOKYO 112-0012, Japan

國籍：(中文/英文)

日本 / Japan

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003.04.17；2003-113118

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

為提供不會伴隨產生氯化銨，不會有明顯的含碳污染物摻入薄膜產物中，且縱使在相當低的溫度下亦可產生具有改良薄膜性質之氮化矽薄膜的方法。

藉由將聯胺氣體與選自由三甲矽烷基胺氣體和甲矽烷基聯胺氣體所組成之族群的至少一種前驅物氣體供給入容納有至少一個基板（112）的反應室（11）內，並引發該二種氣體間的氣相反應，而將氮化矽薄膜形成於基板上。亦可藉由該甲矽烷基聯胺氣體本身的熱分解而產生氮化矽薄膜。

陸、英文發明摘要：

To provide a method that is not accompanied by the production of ammonium chloride, avoids significant admixture of carbonaceous contaminants in the film products, and can produce silicon nitride films with improved film properties even at relatively low temperatures.

Silicon nitride films are formed on substrates by feeding a hydrazine gas and at least 1 precursor gas selected from the group consisting of trisilylamine gas and a silylhydrazine gas into a reaction chamber (11) that holds at least 1 substrate (112) and inducing the vapor-phase reaction of the two gases. Silylhydrazine gas can also produce silicon nitride films by itself by thermal decomposition.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10：氮化矽薄膜生產設備

11：反應室

12：前驅物氣體源

13：聯胺氣體源

14：惰性稀釋氣體源

15：廢氣處理裝置

111：基座

112：半導體基板

113：加熱器

L1-L4：氣體進料管線

V1-V3：關閉閥

PG：感壓器

MFC1- MFC3：質量流量控制器

BV1：蝴蝶閥

PM：真空泵

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式

：

(無)

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於產生氮化矽薄膜的方法，並且更特別地是關於藉由諸如化學氣相沈積（CVD，chemical vapor deposition）之氣相生長產生氮化矽薄膜的方法。

【先前技術】

氮化矽膜具有極佳的阻障性質與極佳的抗氧化性，因而使用於微電子裝置製造（諸如作為蝕刻阻絕層、阻障層或閘極絕緣層）及氧化物/氮化物疊層中。

電漿輔助 CVD（PECVD，plasma-enhanced CVD）及低壓 CVD（LPCVD，low-pressure CVD）為目前用於形成氮化矽膜的主要方法。

PECVD 的進行通常係藉由在一對平行板電極間導入矽源（通常為矽烷）與氮源（通常為氮氣，但近來為氨氣），並在低溫（約 350°C）與低壓（0.001 torr 至 5 torr）下，於該電極間施加高頻能量，以由矽源與氮源誘發電漿產生。在所形成之電漿中的活性矽物種與活性氮物種會彼此反應，而產生氮化矽薄膜。藉由 PECVD 而以該方式形成的氮化矽薄膜通常不具有化學計量組成且富含氮，因而具有低薄膜密度、不佳的階梯覆蓋、快速蝕刻速率及不佳的熱穩定性。

LPCVD 使用低壓（0.1 至 2 torr）與高溫（800°C 至 900°C），而產生品質優於 PECVD 所產生之氮化矽薄膜的氮化矽薄膜。目前，氮化矽通常藉由 LPCVD 而由二氯矽

烷與氣態氮的反應產生。然而，在該 LPCVD 過程中之二氯矽烷與氣態氮的反應會產生副產物氯化氮，該氯化氮會累積於反應器排氣管中並將其阻塞，且亦沈積於晶圓上。再者，現有的 LPCVD 技術具有氮化矽薄膜成長速率慢的缺點，並具有高熱預算。為降低產生氮化矽薄膜所需的熱預算，近來已發展出藉由將氮氣與六氯二矽烷（作為氮化矽前驅物）進行反應而產生氮化矽薄膜的方法。然而，該方法係因六氯二矽烷中存在有大量的氯而使前揭問題明顯加劇。該方法亦產生含矽微粒，此舉將使排氣管線的壽命實質地降低。最後，雖然該方法可在諸如 600°C 的反應溫度以極佳的生長速率提供高品質的氮化矽薄膜（良好的階梯覆蓋比例及低氯含量），但是當使用低於 550°C 的反應溫度時，這些性質會明顯地劣化。

已有人提出使用揮發性含碳矽氮烷、疊氮矽氮烷及胺基矽烷作為氮化矽前驅物，以解決前揭問題（參考非專利參考資料 1 與 2）。然而，這些單獨使用或結合氮氣使用的氮化矽前驅物會使碳化矽和/或大量的碳摻入氮化矽薄膜產物中。

（非專利參考資料 1）

Grow 等人, Mater. Lett. 23, 187, 1995

（非專利參考資料 2）

Levy 等人, J. Mater. Res., 11, 1483, 1996

【發明內容】

本發明所解決的問題

因此，本發明所解決的問題在於提供一種用於產生氮化矽薄膜的氣相生長方法，其中該氣相生長方法可產生具有改良薄膜特性的氮化矽薄膜，而縱使在相當低溫下亦可進行該反應，以及該氣相生長方法不會伴隨產生氯化銨，且不會有明顯的含碳污染物摻入薄膜產物中。

解決該問題的方法

根據本發明的第一個觀點，所提供為一種藉由氣相生長產生氮化矽薄膜的方法，該方法的特徵在於：

將聯胺氣體與選自由三甲矽烷基胺氣體和甲矽烷基聯胺氣體所組成之族群的至少一種前驅物氣體供給入容納有至少一個基板的反應器內，以及

藉由該二種氣體的反應而將氮化矽薄膜形成於該至少一個基板上。

根據本發明的第二個觀點，所提供為一種藉由氣相生長產生氮化矽薄膜的方法，該方法的特徵在於：

將甲矽烷基聯胺氣體供給入容納有至少一個基板的反應器內，以及

藉由該甲矽烷基聯胺氣體的分解而將氮化矽薄膜形成於該至少一個基板上。

【實施方式】

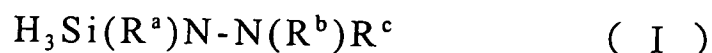
本發明之具體實例

本發明係更具體地說明如下。

與藉由諸如 CVD 之氣相生長過程產生氮化矽薄膜於基板上的方法有關的本發明係使用三甲矽烷基胺 ($(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$)

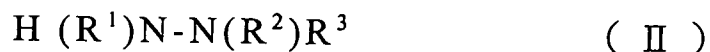
) 和/或甲矽烷基聯胺作為氮化矽前驅物。這些前驅物係藉由與聯胺的氣相反應而產生氮化矽薄膜。在這些前驅物當中，甲矽烷基聯胺可藉由本身的熱分解而形成氮化矽薄膜。

本發明所使用的甲矽烷基聯胺包含有化學式 (I) 所定義的甲矽烷基聯胺



其中， R^a 、 R^b 與 R^c 係個別獨立地選自甲矽烷基、氫原子、甲基、乙基及苯基。

與前揭前驅物反應的聯胺包含有化學式 (II) 所定義的聯胺



其中， R^1 、 R^2 與 R^3 係個別獨立地選自氫原子、甲基、乙基及苯基。

首先將說明藉由聯胺與前揭前驅物 (CVD 過程) 的反應而產生氮化矽薄膜的方法。在此例中，將預製體氣體、聯胺氣體及視需要而選用的惰性稀釋氣體供給入容納有至少一個基板 (特指諸如矽基板的半導體基板) 的反應器內，並藉由預製體氣體與聯胺氣體間的反應而將氮化矽薄膜形成於該基板上。

在預製體氣體與聯胺氣體的反應期間，反應室內部可維持在 0.1 torr 至 1,000 torr 的壓力，而將反應室內維持在 0.1 torr 至 10 torr 的壓力為較佳。

預製體氣體與聯胺氣體的反應通常可在不超過 1,000

°C 的溫度 (CVD 反應溫度) 下進行。然而，在低於 300°C 的溫度下幾乎無氮化矽產生。因此，預製體氣體與聯胺氣體的反應可在 300°C 至 1,000°C 進行。縱使在 400°C 至 700°C 的低溫下，該預製體與聯胺仍得以足夠高的生長速率 (薄膜形成速率) 產生氮化矽。此外，當 CVD 反應溫度為 300°C 至 500°C 時，縱使開口的縱橫比為 10，其仍可獲得諸如至少約 0.8 的階梯覆蓋比例。階梯覆蓋比例可定義為位於接梯形體之最小膜厚除以位於平坦或平面區域之膜厚所獲得的數值。CVD 反應溫度通常為靠近氮化矽形成於其上之基板的溫度。

聯胺氣體與預製體氣體通常可以不超過 100 的聯胺/預製體流速比供給入反應室中。雖然當聯胺/預製體流速比超過 100 時仍可產生氮化矽，但是超過 100 的聯胺/預製體流速比通常為不經濟的。較佳的聯胺/預製體流速比數值為 1 至 80。

以視需要而選用之方式輸入反應室內的惰性稀釋氣體可為諸如氮氣之惰性氣體或諸如氫氣之稀有氣體。

因為本發明所使用的預製體或聯胺皆未含有氯，所以其反應並不會產生先前造成困擾的氯化銨副產物。再者，雖然本發明所使用的甲矽烷基聯胺和/或聯胺包含有含碳物種，但是縱使在使用該含碳物質的情況下，氮化矽產物中仍僅發現相當低的碳濃度。

現將說明單獨使用甲矽烷基聯胺及利用其熱分解產生氮化矽薄膜的方法。在此例中，將甲矽烷基聯胺氣體及視

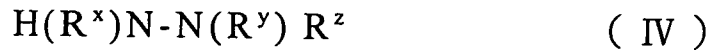
需要而選用的任何惰性稀釋氣體輸入反應室內，並藉由甲矽烷基聯胺的熱分解而產生氮化矽薄膜。如同前揭的 CVD 過程，反應室內的壓力可維持在 0.1 torr 至 1,000 torr，而反應室內的壓力維持在 0.1 torr 至 10 torr 為較佳。

如同前揭的 CVD 過程，通常可在 300°C 至 1,000°C 進行甲矽烷基聯胺氣體的分解。縱使在 400°C 至 700°C 的低溫下，該甲矽烷基聯胺分解仍得以足夠高的生長速率（薄膜形成速率）產生氮化矽。此外，當分解溫度為 300°C 至 500°C 時，仍可獲得高階梯覆蓋比例。

對於 CVD 過程與熱分解過程而言，該甲矽烷基聯胺氣體可預先製備或儲存於密封容器內直至使用為止，或者可當場進行合成，且含有合成甲矽烷基聯胺氣體的氣態反應混合物可輸入反應室內。將甲矽烷基胺氣體與聯胺氣體輸入合成室內，以進行甲矽烷基聯胺氣體的現場合成。此時，亦可將惰性稀釋氣體（諸如前揭可輸入反應室內的惰性稀釋氣體）與前揭反應氣體輸入合成室內。有關輸入甲矽烷基胺氣體與聯胺氣體於合成室內的條件部分，合成室內的壓力應維持在 0.1 至 1,000 torr，且聯胺氣體/甲矽烷基胺氣體的流速比應為 10 至 1,000。該二種氣體可在室溫至 500°C 的溫度下進行反應。甲矽烷基聯胺係藉此反應產生。其次，可藉由調壓器將合成室內所產生的含甲矽烷基聯胺氣態反應混合物進行壓力調整，並輸入前揭的反應室內。在此所使用的甲矽烷基胺包含有化學式 (III) 所定義的甲矽烷基胺



其中， m 為從 1 至 3 的整數。輸入合成室內的聯胺包
含有化學式 (IV) 所定義的聯胺



其中， R^x 、 R^y 與 R^z 係個別獨立地選自氫原子、甲基、
乙基及苯基。

例如，可藉由甲矽烷基胺 (III) 與聯胺 (IV) 的反應
產生甲矽烷基聯胺 (I)。

第 1 圖包含用於產生氮化矽薄膜之 CVD 基設備的一實
施例的方塊圖，其中該 CVD 基設備便於執行用以產生氮
化矽薄膜的本發明方法。實施例 1 所舉例的係使用含有已
製備之預製體氣體的預製體氣體源。

第 1 圖所示的生產設備 10 設有反應室 11、預製體氣
體源 12、聯胺氣體源 13 及惰性稀釋氣體源 14，其中該氣
體可以符合環境規定的方式輸入。

基座 111 配置於反應室 11 內，且諸如矽基板之半導體
基板 112 安裝於基座 111 上（因為第 1 圖所舉例的設備為
單晶圓設備，所以只有單一個半導體基板安裝於基座 111
上）。加熱器 113 設於基座 111 內，以便將半導體基板
112 加熱至設定的 CVD 反應溫度。在批式設備的狀況中，
可將數個半導體基板至 250 個半導體基板容納於反應室內
。批式設備內所使用的加熱器與單晶圓設備內所使用的加
熱器可具有不同的結構。

預製體氣體源 12 包含有容納液化預製體的密封容器。

預製體氣體係經由預製體氣體供給管線 L1 而由預製體氣體源 12 輸入，並進入反應室 11 內。該管線 L1 內配置有預製體氣體源 12 的關閉閥 V1 及諸如質量流量控制器 MFC1 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC1 位於該關閉閥 V1 的下游。預製體氣體係藉由該質量流量控制器 MFC1 而控制成設定的流速，並輸入反應室 11 內。

聯胺氣體源 13 包含有容納液化聯胺的密封容器。聯胺氣體係經由聯胺氣體進料管線 L2 而由聯胺氣體源 13 輸入，並進入反應室 11 內。該管線 L2 內配置有關閉閥 V2 及諸如質量流量控制器 MFC2 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC2 位於該關閉閥 V2 的下游。聯胺氣體係藉由該質量流量控制器 MFC2 而控制成設定的流速，並輸入反應室 11 內。

惰性稀釋氣體源 14 包含有容納惰性稀釋氣體的密封容器。如有必要或有所希冀，惰性稀釋氣體係穿經惰性稀釋氣體進料管線 L3 而由惰性稀釋氣體源 14 輸入，並進入反應室 11 內。如第 1 圖所示，惰性稀釋氣體進料管線 L3 可接合於預製體氣體進料管線 L1，因而可將惰性稀釋氣體與預製體氣體一同輸入反應室 11 內。該管線 L3 內配置有關閉閥 V3 及諸如質量流量控制器 MFC3 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC3 位於該關閉閥 V3 的出口端。惰性氣體係藉由該質量流量控制器 MFC3 而控制成設定的流速，並輸入反應室 11 內。

反應室 11 的出口係藉由管線 L4 而連接至廢氣處理裝

置 15。該廢氣處理裝置 15 會移除諸如副產物與未反應物質，且為廢氣處理裝置 15 所純化的氣體係由該系統排出。管線 L4 內配置有感壓器 PG、諸如蝴蝶閥 BV1 之調壓器及真空泵 PM。藉由各個質量流量控制器將各種氣體輸入反應室 11 內，而反應室 11 內的壓力係藉由感壓器 PG 進行監測，並藉由泵 PM 的作業與蝴蝶閥 BV1 的開口控制而建立在設定的壓力值。

當藉由甲矽烷基聯胺氣體的熱分解產生氮化矽薄膜時，聯胺進料系統的使用（聯胺氣體源 13、進料管線 L2、關閉閥 V2 及質量流量控制器 MFC2）變得不必要，而無須設置。

第 2 圖包含有用於產生氮化矽薄膜之設備的方塊圖，該設備含有用於產生甲矽烷基聯胺的現場裝置。與第 1 圖相同之第 2 圖中的組成元件係以相同的參考符號標示，並省略其詳細說明。

第 2 圖所示的生產設備 20 除了具有與第 1 圖所示相同的反應室 11 以外，並包含有用於現場合成甲矽烷基聯胺的合成室 21。加熱器 211 配置於該合成室 21 周圍，以用於將合成室 21 內部加熱至設定的反應溫度。

第 2 圖所示的生產設備 20 未設有第 1 圖所示的預製體氣體源 12，而包含有將與聯胺反應以產生甲矽烷基聯胺的甲矽烷基胺源 22。甲矽烷基胺源 22 包含有容納液態形式甲矽烷基胺的密封容器。甲矽烷基胺氣體經由進料管線 L21 而由甲矽烷基胺源 22 輸入，並進入合成室 21 內。該

管線 L21 內配置有關閉閥 V21 及諸如質量流量控制器 MFC21 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC21 位於該關閉閥 V21 的下游。甲矽烷基胺氣體係藉由該質量流量控制器 MFC21 而控制成設定的流速，並輸入合成室 21 內。

除了連接至反應室 11 的進料管線 L2 以外，聯胺氣體源 13 設有連接至合成室 21 的進料管線 L22。該管線 L22 內配置有關閉閥 V22 及諸如質量流量控制器 MFC22 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC22 位於該關閉閥 V22 的出口端。聯胺氣體係藉由該質量流量控制器 MFC22 而控制成設定的流速，並輸入合成室 21 內。

除了連接至反應室 11 的進料管線 L3 以外，惰性稀釋氣體源 14 設有連接至合成室 21 的進料管線 L23。該進料管線 L23 內配置有關閉閥 V23 及諸如質量流量控制器 MFC23 的流速控制器，其中該質量流量控制器 MFC23 位於該關閉閥 V23 的出口端。如有必要或有所希冀，惰性稀釋氣體係藉由該質量流量控制器 MFC23 而控制成設定的流速，並輸入合成室 21 內。第 2 圖之設備中的管線 L3 係直接連接至反應室 11。

合成室 21 的出口係藉由管線 L24 而連接至反應室 11。管線 L24 內設有諸如蝴蝶閥 BV2 之調壓器。在合成室 21 內的壓力已藉由蝴蝶閥 BV2 而調整成適於輸入反應室 11 內的壓力之後，將合成室 21 所提供的含甲矽烷基聯胺氣體氣態反應混合物輸入反應室 11 內。

有關第 1 圖所示之用於產生氮化矽薄膜之設備中的預製體氣體處理部分，氣相材料係由容納有液態形式預製體氣體的預製體氣體源 12 抽出，並藉由開啟閥門 V1 及使用質量流量控制器 MFC1 進行調整而經由管線 L1 輸入反應室 11 內。然而，預製體氣體亦可使用起泡器或蒸發器而經由管線 L1 輸入反應室 11 內。第 3 圖表示使用起泡器的預製體氣體進料系統。該進料系統係作用於取代第 1 圖所示之生產設備中的預製體氣體源 12 與閥門 V1，並設有容納有液態形式預製體氣體 31 的預製體氣體源 32。將管線 L31 插入該預製體氣體源 32 中，以便由如前揭之相同惰性氣體源 33 將惰性氣體起泡輸入容納於預製體氣體源 32 的預製體氣體 31 中。關閉閥 V31 配置於管線 L31 中。將第 1 圖所示之生產設備的管線 L1 插入位於預製體氣體 31 液面上方的預製體氣體源 32 中。關閉閥 V32 配置於管線 L1 中。當惰性氣體起泡進入預製體時，預製體會混入惰性氣體中，並藉由質量流量控制器 MFC1 施加流速控制而經由管線 L1 輸入第 1 圖所示的反應室 11 中。

第 4 圖表示使用蒸發器的預製體氣體進料系統。該進料系統係作用於取代第 1 圖所示之生產設備中的預製體氣體源 12 與質量流量控制器 MFC1，並設有容納有液態形式預製體氣體 41 的預製體氣體源 42。將管線 L41 設於該預製體氣體源 42 中，以便以液態預製體氣體 31 液面為惰性氣體加壓的方式，而由如前揭之相同惰性氣體源 43 輸入惰性氣體。關閉閥 V41 配置於管線 L41 中。此外，將第 1

圖所示之生產設備的管線 L1 插入預製體氣體源 42 內的預製體氣體 41 中。該管線 L1 內配置有關閉閥 V42、位於該關閉閥 V42 出口端的液體質量流量控制器 MFC41，及位於該液體質量流量控制器 LMFC41 下游的蒸發器 44。為來自惰性氣體源 43 的惰性氣體所加壓的液態預製體氣體 41 會流經管線 L1，藉由液體質量流量控制器 LMFC41 施加流速控制，並輸入蒸發器 44 中。液態前驅物係於該蒸發器 44 內蒸發，並輸入第 1 圖所示的反應室 11 內。惰性氣體亦可由惰性氣體源 45 以經由管線 L42 而輸入蒸發器 44 內，以便提高蒸發器 44 內的液態前驅物蒸發。該管線 L42 內配置有諸如質量流量控制器 MFC42 及關閉閥 V43，其中該質量流量控制器 MFC42 用於控制來自惰性氣體源 45 的惰性氣體流速，而該關閉閥 V43 位於該質量流量控制器 MFC42 下游。

實施例

本發明將藉由下列工作實施例而更詳細地進行說明，惟本發明並非僅限於這些工作實施例。

實施例 1

本實施例使用具有實施例 1 所示結構的生產設備。在將進料流速為 0.5 sccm 或 4 sccm 的 TSA 氣體及進料流速為 40 sccm 的 1, 1-雙甲基聯胺 (UDMH) 氣體輸入容納有矽基板的反應室內時，於不同的 CVD 反應溫度 (T) 下將氮化矽薄膜產生於矽基板上。反應室內的壓力維持在 1 torr。在該製程期間量測氮化矽沈積 (生長) 速率，並將

所獲得的數值對反應溫度（單位為 K）倒數的 1,000 倍繪製於第 5 圖中。第 5 圖中的線段 a 為進料 0.5 sccm TSA 氣體（UDMH/TSA 進料流速比=80）的結果圖，而線段 b 為進料 4 sccm TSA 氣體（UDMH/TSA 進料流速比=10）的結果圖。

由第 5 圖的結果得知，氮化矽薄膜生長速率在較低 UDMH/TSA 進料流速比時會較高，並隨著反應溫度的增加而增加。然而，縱使在低達 480°C 的溫度下執行時，氮化矽薄膜的生長速率仍夠高。

所獲得之氮化矽薄膜的成分經歐傑（Auger）元素分析與橢圓儀量測發現為 $\text{Si}_{0.8-0.9}\text{N}$ 。在 80 之 UDMH/TSA 進料流速比下所製備的氮化矽薄膜的碳含量僅為 3 重量%。藉由 0.25% 水性氟化氫之各個氮化矽薄膜的蝕刻速率在所有狀況中皆為 30- 50 埃/分鐘，其係實質地低於 PECVD 氮化矽薄膜的蝕刻速率。

在本實施例中，反應室內的氣態反應混合物亦以傅力葉轉換紅外線光譜（FTIR，Fourier transform infrared spectroscopy）進行分析。在二個 UDMH/TSA 進料流速比下，其已證實：（a）TSA 之二個主峰值（在約 947 cm^{-1} 的峰值為 SiN 鍵結，而在約 2172 cm^{-1} 的峰值為 SiH 鍵結）的強度比（ $I(947)/I(2172)$ ）會發生變化（見第 6 圖），以及（b）SiH 鍵結的峰值會由 2172 cm^{-1} 遷移至 2163 cm^{-1} 。該結果證實雙甲矽烷基甲基聯胺 $(\text{SiH}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 係於大於或等於 450°C 下藉由 TSA 與 UDMH 的反應而產生。與

本實施例中之氮化矽薄膜產生有關的關係與合成為：

(I) 甲矽烷基聯胺可作用為前驅物；

(II) 甲矽烷基聯胺可藉由甲矽烷基胺與聯胺的反應而產生；以及

(III) 可使用藉由甲矽烷基胺與聯胺之反應而產生的含甲矽烷基聯胺氣態反應混合物形成氮化矽。

實施例 2

使用具有第 1 圖所示結構的生產設備，在不同反應溫度下，在容納有矽基板的反應室內形成氮化矽薄膜，其中該矽基板上形成有縱橫比（深度/直徑）為 10 的溝渠（直徑：0.6 微米）。以 40 sccm 的流速輸入 UDMH；以 4 sccm 的流速輸入 TSA 氣體；以及反應室內的壓力為 1 torr。在不同溫度下所獲得之氮化矽薄膜的階梯覆蓋比係以掃描式電子顯微鏡（SEM, scanning electron microscopy）進行量測，且其結果示於第 7 圖中。

第 7 圖的結果不僅顯示藉由建立 500°C 的反應溫度可提高氮化矽薄膜產物的階梯覆蓋比，並可預測藉由將反應溫度設定在更低數值便可進一步提高階梯覆蓋比。

本發明已藉由不同具體實例與工作實施例而說明如上，但本發明並非僅限於此。可將前揭的不同具體實例結合使用。

發明之有助益的效果

如前所述，本發明的方法不會伴隨產生氯化銨，不會有明顯的含碳污染物摻入薄膜產物中，且縱使在相當低的

溫度下亦可產生具有較佳薄膜性質的氮化矽薄膜。

【圖式簡單說明】

(一) 圖式部分

第 1 圖包含用於產生氮化矽薄膜之設備的實施例的方塊圖。

第 2 圖包含用於產生氮化矽薄膜之設備的另一個實施例的方塊圖。

第 3 圖包含使用起泡器之前驅物氣體進料系統的方塊圖。

第 4 圖包含使用蒸發器之前驅物氣體進料系統的方塊圖。

第 5 圖包含 CVD 反應溫度與氮化矽薄膜生長速率間之關係的圖式。

第 6 圖包含 TSA 之二個主峰值強度比與反應溫度間之關係的圖式。

第 7 圖包含 CVD 反應溫度與氮化矽薄膜階梯覆蓋比間之關係的圖式。

(二) 元件代表符號

10, 20 : 氮化矽薄膜生產設備

11 : 反應室

12 : 前驅物氣體源

13 : 聯胺氣體源

14 : 惰性稀釋氣體源

15 : 廢氣處理裝置

21：甲矽烷基聯胺合成室

22：甲矽烷基胺氣體源

111：基座

112：半導體基板

113，211：加熱器

L1- L4，L21-L24：氣體進料管線

V1- V3，V21- V23：關閉閥

PG：感壓器

MFC1- MFC3，MFC21- MFC23：質量流量控制器

BV1，BV2：蝴蝶閥

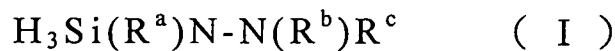
PM：真空泵

拾、申請專利範圍：

1. 一種藉由氣相生長產生氮化矽薄膜的方法，該方法的特徵在於：

將聯胺氣體與甲矽烷基聯胺氣體供給入容納有至少一個基板的反應室內，以及

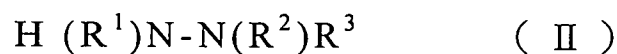
藉由該二種氣體的反應而將氮化矽薄膜形成於該至少一個基板上，其特徵在於前揭的該甲矽烷基聯胺係以化學式 (I) 定義



其中， R^a 、 R^b 與 R^c 係個別獨立地選自甲矽烷基、氫原子、甲基、乙基及苯基。

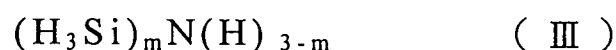
2. 如申請專利範圍第 1 項之產生方法，其特徵在於該甲矽烷基聯胺係藉由將來自合成室內的含甲矽烷基聯胺的反應混合物輸入該反應室內而因此供給入前揭的反應室中，其中該含甲矽烷基聯胺的反應混合物係由甲矽烷基胺氣體與第二種聯胺氣體在該合成室內的反應而產生。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之產生方法，其特徵在於供給入前揭反應室內的聯胺氣體係以化學式 (II) 定義



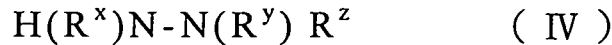
其中， R^1 、 R^2 與 R^3 係個別獨立地選自氫原子、甲基、乙基及苯基。

4. 如申請專利範圍第 2 項之產生方法，其中前揭的該甲矽烷基胺氣體係以化學式 (III) 定義



其中， m 為從 1 至 3 的整數。

5. 如申請專利範圍第 2 項的產生方法，其特徵在於前揭的該第二種聯胺氣體係以化學式 (IV) 定義



其中， R^x ， R^y 與 R^z 係個別獨立地選自氫原子、甲基、乙基及苯基。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的產生方法，其特徵在於前揭前驅物氣體與前揭聯胺氣體間的反應溫度設定於 300°C 至 700°C 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的產生方法，其特徵在於 0.1 torr 至 $1,000 \text{ torr}$ 的壓力係建立於前揭的該反應室內。

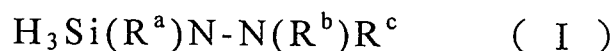
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的產生方法，其特徵在於惰性稀釋氣體亦供給入前揭的該反應室內。

9. 一種藉由氣相生長產生氮化矽薄膜的方法，該方法的特徵在於：

將甲矽烷基聯胺氣體供給入容納有至少一個基板的反應室內，以及

藉由該甲矽烷基聯胺氣體的分解而將氮化矽薄膜形成於該至少一個基板上。

10. 如申請專利範圍第 9 項之產生方法，其特徵在於前揭的該甲矽烷基聯胺係以化學式 (I) 定義



其中， R^a ， R^b 與 R^c 係個別獨立地選自甲矽烷基、氫原子、甲基、乙基及苯基。

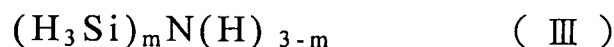
11.如申請專利範圍第9或10項之產生方法，其特徵在於該甲矽烷基聯胺係藉由來自合成室內的含甲矽烷基聯胺的反應混合物輸入該反應室內而因此供給入前揭的反應室中，其中該含甲矽烷基聯胺的反應混合物係由甲矽烷基胺氣體與第二種聯胺氣體在該合成室內的反應而產生。

12.如申請專利範圍第11項的產生方法，其特徵在於前揭的該聯胺氣體係以化學式(IV)定義



其中， R^x 、 R^y 與 R^z 係個別獨立地選自氫原子、甲基、乙基及苯基。

13.如申請專利範圍第11項之產生方法，其中前揭的該甲矽烷基胺氣體係以化學式(III)定義



其中， m 為從1至3的整數。

14.如申請專利範圍第9或10項的產生方法，其特徵在於前揭甲矽烷基聯胺氣體的分解係於 300°C 至 700°C 之間進行。

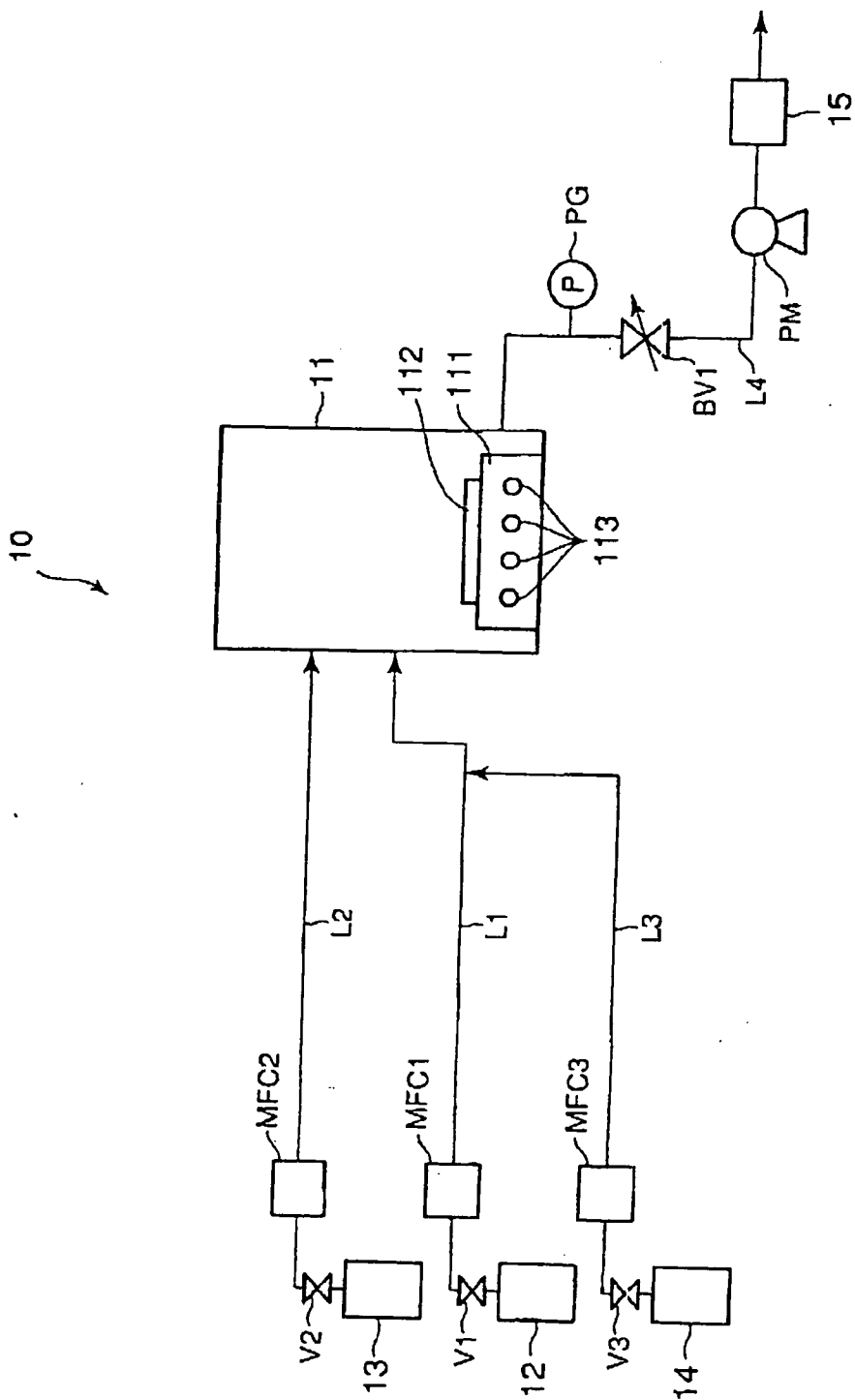
15.如申請專利範圍第9或10項的產生方法，其特徵在於 0.1 torr 至 $1,000 \text{ torr}$ 的壓力係建立於前揭的該反應室內。

16.如申請專利範圍第9或10項的產生方法，其特徵在於惰性稀釋氣體亦供給入前揭的該反應室內。

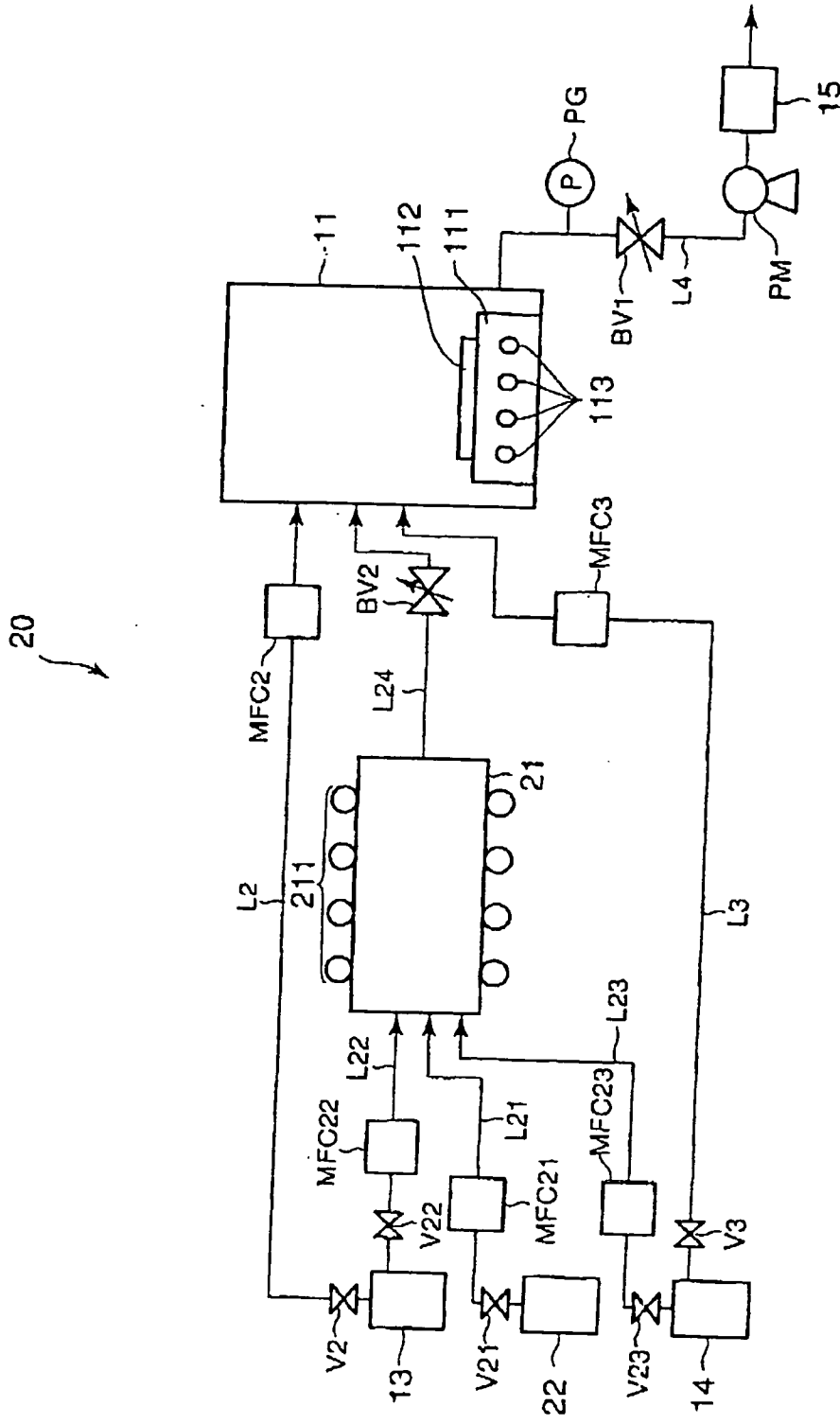
拾壹、圖式：

如次頁

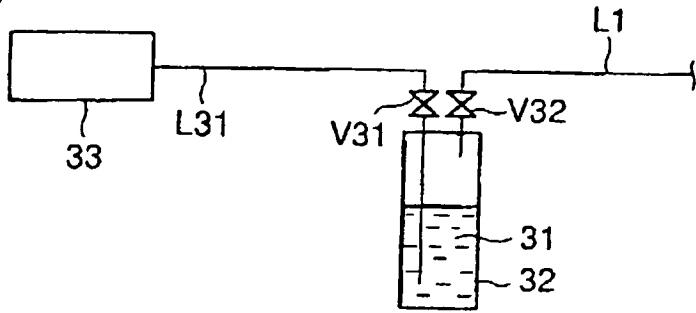
第 1 圖



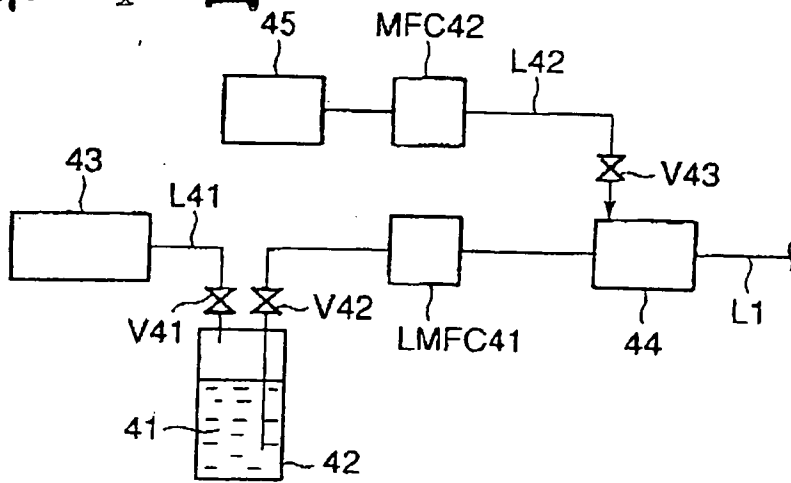
第 2 圖



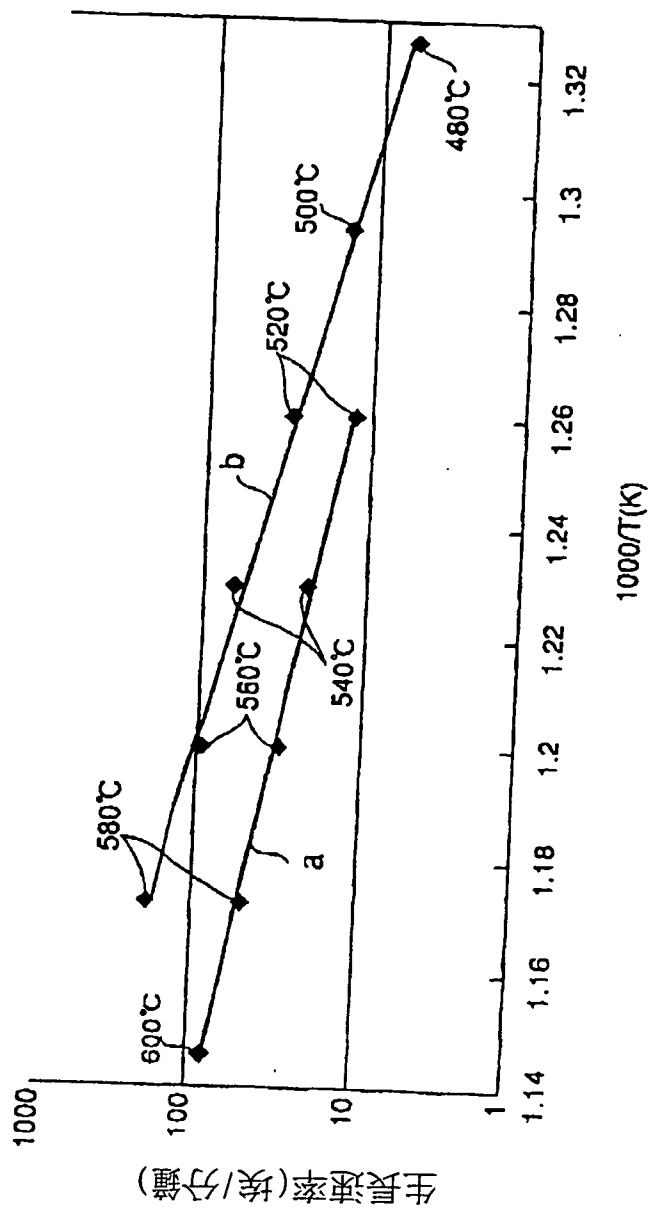
第 3 圖



第 4 圖

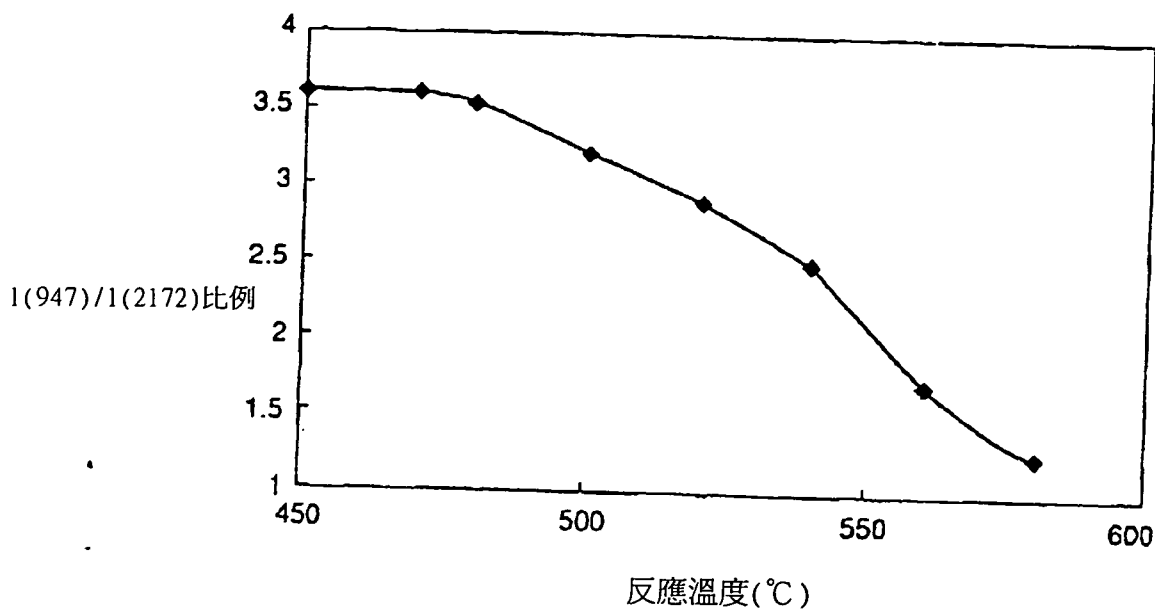


第 5 圖



第 6 圖

5/5



第 7 圖

