



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112210769 B

(45) 授权公告日 2023.04.25

(21) 申请号 202011049192.7
 (22) 申请日 2020.09.29
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112210769 A
 (43) 申请公布日 2021.01.12
 (73) 专利权人 合肥安德科铭半导体科技有限公司
 地址 230088 安徽省合肥市高新区创新大道106号明珠产业园3号楼5层E区
 (72) 发明人 芮祥新 汪穹宇 李建恒
 (74) 专利代理机构 宁波中致力专利代理事务所
 (普通合伙) 33322
 专利代理师 张圆

C23C 16/455 (2006.01)

G07F 7/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103450242 A, 2013.12.18
 CN 103450242 A, 2013.12.18
 KR 20110021130 A, 2011.03.04
 CN 104876957 A, 2015.09.02
 CN 105906660 A, 2016.08.31
 CN 109399644 A, 2019.03.01
 WO 2007112779 A1, 2007.10.11
 WO 2019027907 A1, 2019.02.07
 JP 2963996 B1, 1999.10.18

审查员 刘艳

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006.01)

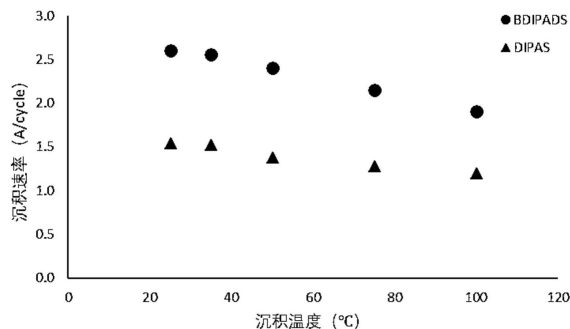
权利要求书2页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法

(57) 摘要

本发明提供一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法,以双氨基取代的乙硅烷作为前驱体,沉积腔体的温度在整个沉积过程中保持在50℃以下。双氨基取代的乙硅烷常温下为液态,比固态产品更易于纯化和输送,且-SiH₃被臭氧氧化为-Si(OH)₃的反应具有更低的活化势垒,能够在50℃以下沉积反应,并显著提高SiO₂薄膜的沉积速率。



1. 一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,所述原子层沉积方法以双氨基取代的乙硅烷作为前驱体,沉积腔体的温度在整个沉积过程中保持在50℃以下;所述双氨基取代的乙硅烷的通式为 $R_1R_2N-SiH_2-SiH_2-NR_3R_4$,其中 $R_{1\sim4}$ 是H或C原子数1~6的直链或带支链的结构;所得薄膜碳含量在1%以下, SiO_2 薄膜密度 $>2.25g/cm^3$;薄膜沉积速率相较于常规单氨基取代硅烷前驱体提高50%以上。

2. 根据权利要求1的原子层沉积方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

2) 将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

3) 待前驱体在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体抽出,用惰性气体吹扫;

4) 向腔体中通入氧化性气体进行氧化,反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成热型ALD沉积的一个循环;

5) 重复步骤1) ~ 4) 直至达到所需薄膜厚度。

3. 根据权利要求1的原子层沉积方法,其特征在于,包括如下步骤:

将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

待前驱体分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用惰性气体吹扫;

向腔体中通入氧化性气体,并点亮等离子体;反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成PEALD沉积的一个循环;

重复步骤1) ~ 4) 直至达到所需薄膜厚度。

4. 根据权利要求1所述的原子层沉积方法,其特征在于,沉积腔体的温度在整个沉积过程中保持在室温。

5. 根据权利要求2所述的原子层沉积方法,其特征在于,所述氧化性气体为 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O 中的一种或几种。

6. 根据权利要求3所述的原子层沉积方法,其特征在于,所述氧化性气体为 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 N_2O 中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的原子层沉积方法,其特征在于,所述双氨基取代的乙硅烷为双(二异丙氨基)乙硅烷、双(二仲丁氨基)乙硅烷或双(叔丁氨基)乙硅烷。

8. 根据权利要求1所述的原子层沉积方法,其特征在于,所述双氨基取代的乙硅烷通过以下过程制备:

(1) 在惰性气体保护下,向反应容器中加入非极性溶剂和六氯乙硅烷,降温至-20℃及以下,加入单取代的有机胺,反应后经过滤、蒸馏得到双氨基取代的四氯乙硅烷中间体;

(2) 在惰性气体保护下,将双氨基取代的四氯乙硅烷中间体与四氢呋喃混合,降温至-40℃及以下,再向体系中滴入氢化铝锂的四氢呋喃溶液进行还原,滴加完成后将体系缓慢升至室温,并持续搅拌;

(3) 对步骤(2)的体系用非极性溶剂进行萃取,将萃取溶液浓缩、蒸馏得到纯度 $\geq 99\%$ 的粗产品;

(4) 将步骤(3)得到的粗产品精馏提纯,得到纯度 $\geq 99.99999\%$ 的液态的双氨基取代的

乙硅烷。

一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法

【技术领域】

[0001] 本发明属于集成电路领域,尤其涉及一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法。

【背景技术】

[0002] 二氧化硅薄膜由于很容易通过硅衬底氧化得到,且具有良好的化学、机械、介电性能和适宜的带宽等等,在半导体和集成电路领域得到了广泛的研究和应用,可以用作半导体器件钝化、介质隔离、以及离子注入的掩膜等。

[0003] 早期的二氧化硅薄膜采用化学气相沉积制备,反应温度高达500~600℃,这样高温下沉积薄膜限制了薄膜的应用。等离子增强的化学气相方法虽然使沉积温度下降到450℃以下,但在精度控制、三维薄膜覆盖度等方面的效果较差。在当前的制备工艺中,基于自限性的ALD能够实现原子级别厚度可控、大面积均匀覆盖、薄膜品质高等优点,是目前应用最为广泛的制备工艺。

[0004] 但是,在越来越多的应用场合,要求进一步降低氧化硅薄膜沉积温度,以避免高温对衬底或者器件的损害。如,存在胶粘剂的器件要求沉积温度不能影响胶粘剂的性质,而高温会劣化粘合材料,因此要求在150℃以下进行沉积;如,有机发光二极管(OLED)封装中的SiO₂薄膜,需要在90℃以下进行沉积;如,一些PET基材或树脂基底,需要在65℃甚至50℃以下进行沉积;如,消费电子产品的防水层,需要在更低的温度下进行沉积。

[0005] 然而,沉积温度越低,前驱体的活性越低,沉积速率越低,沉积得到的薄膜品质也很差;当沉积温度过低时,前驱体将无法沉积于基底表面。因此,人们一直在努力开发适合于低温沉积的前驱体。专利W02011042882A2:High deposition rate of SiO₂ using atomic layer deposition at extra low temperature,使用含氯的硅烷、乙硅烷作为硅源,以臭氧、水、或氧等离子体作为氧化剂,可以在50~200℃沉积SiO₂薄膜,但50℃沉积得到的薄膜性质较差,且由于生成的HCl对腔体及管路有很强的腐蚀性,对设备的要求较高,且薄膜中会有少量Cl元素残留。后来,人们研究发现,单氨基取代的硅烷前驱体,如二仲丁氨基硅烷(DSBAS)、二异丙氨基硅烷(DIPAS)等,在形成表面化学吸附后,只剩下-O-SiH₃结构,有利于实现低温下的沉积氧化。Y-S Lee等人在文章"Low temperature SiO_x thin film deposited by plasma enhanced atomic layer deposition for thin film encapsulation applications"(Journal of Vacuum Science&Technology A 35,041508 (2017))"中说明,DIPAS可以在60℃的低温下,通过PEALD的方式沉积质量较高的SiO₂薄膜。但是,在目前已有的报道中,二氧化硅薄膜的始终无法突破50℃以下的沉积温度。L.Huang等人在文章"First-Principles Study of a Full Cycle of Atomic Layer Deposition of SiO₂ Thin Films with Di(sec-butylamino)silane and Ozone"(J.Phys.Chem.C2013,117,38,19454-19463)中,通过计算得知,-SiH₃被臭氧氧化为-Si(OH)₃是一个很强的放热反应。尽管这个反应的活化势垒很低,只有12.7kcal/mol,但是,在50℃或更低的温度下,仍没有足够的能量使其跨越这个势垒。因此,这是当前无法克服的难

题,仍然有待于开发更低温度的、高品质的氧化硅薄膜的沉积方法。

【发明内容】

[0006] 本发明提供一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法,以低温下为液态的双氨基取代的乙硅烷为前驱体,在50℃以下沉积得到高品质的氧化硅薄膜,且薄膜沉积速率相较于常规单氨基取代硅烷前驱体提高50%以上。

[0007] 本发明的技术解决方案如下:

[0008] 一种低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法,其特征在于,所述原子层沉积方法以双氨基取代的乙硅烷作为前驱体,沉积腔体的温度在整个沉积过程中保持在50℃以下。双氨基取代的乙硅烷常温下为液态,比固态产品更易于纯化和输送,且-SiH₃被臭氧氧化为-Si(OH)₃的反应具有更低的活化势垒,能够在50℃以下沉积反应,并显著提高SiO₂薄膜的沉积速率。

[0009] 上述原子层沉积方法包括但不限于热型ALD和PEALD。

[0010] 具体的,热型ALD的步骤如下:

[0011] 1)将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

[0012] 2)将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

[0013] 3)待前驱体在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体抽出,用惰性气体吹扫;

[0014] 4)向腔体中通入氧化性气体进行氧化,反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成热型ALD沉积的一个循环;

[0015] 5)重复步骤1)~4)直至达到所需薄膜厚度。

[0016] 具体的,PEALD的步骤如下:

[0017] 1)将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

[0018] 2)将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

[0019] 3)待前驱体分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用惰性气体吹扫;

[0020] 4)向腔体中通入氧化性气体,并点亮等离子体;反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成PEALD沉积的一个循环;

[0021] 5)重复步骤1)~4)直至达到所需薄膜厚度。

[0022] 优选的,无论是热型ALD还是PEALD,上述沉积腔体的温度在整个沉积过程中保持在室温。

[0023] 优选的,上述双氨基取代的乙硅烷的结构通式为:R₁R₂N-SiH₂-SiH₂-NR₃R₄,其中R_{1~4}可以是H或C原子数1~6的直链或带支链的结构。

[0024] 在热型ALD和PEALD,氧化性气体包括但不限于O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、N₂O。

[0025] 具体的,双氨基取代的乙硅烷可以为双(二异丙氨基)乙硅烷、双(二仲丁氨基)乙硅烷或双(叔丁氨基)乙硅烷。

[0026] 进一步具体的,上述双氨基取代的乙硅烷通过以下过程制备:

[0027] (1)在惰性气体保护下,向反应容器中加入非极性溶剂和六氯乙硅烷,降温至-20℃及以下,加入单取代的有机胺,反应后经过滤、蒸馏得到双氨基取代的四氯乙硅烷中间

体；

[0028] (2) 在惰性气体保护下,将双氨基取代的四氯乙硅烷中间体与四氢呋喃混合,降温至-40℃及以下,再向体系中滴入氢化铝锂的四氢呋喃溶液进行还原,滴加完成后将体系缓慢升至室温,并持续搅拌;

[0029] (3) 对步骤(2)的体系用非极性溶剂进行萃取,将萃取溶液浓缩、蒸馏得到纯度 $\geq 99\%$ 的粗产品;

[0030] (4) 将步骤(3)得到的粗产品精馏提纯,得到纯度 $\geq 99.99999\%$ 的液态的双氨基取代的乙硅烷。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0032] (1) 本发明克服了本领域认为原子层沉积生长 SiO_2 薄膜的温度下限是50℃的技术偏见,能够在50℃以下沉积得到良好的氧化硅薄膜,能够避免高温对衬底或者器件的损害,使氧化硅薄膜在更多场合的应用成为可能。

[0033] (2) 本发明在低温下得到的薄膜性能与高温下相当,碳含量在1%以下, SiO_2 薄膜密度 $>2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0034] (3) 本发明能显著提高 SiO_2 薄膜的原子层沉积速率,比用常规单氨基取代硅烷做前驱体的沉积速率高50%以上。

【附图说明】

[0035] 图1为实施例一的双(二异丙氨基)乙硅烷分子的结构图;

[0036] 图2为100℃以下BDIPADS与DIPAS的PEALD沉积 SiO_2 薄膜的沉积速率对比。

[0037] 图3为100℃以下BDIPADS与DIPAS的PEALD沉积 SiO_2 薄膜的碳含量对比。

[0038] 图4为100℃以下BDIPADS与DIPAS的热型ALD沉积 SiO_2 薄膜的沉积速率对比。

[0039] 图5为100℃以下BDIPADS与DIPAS的热型ALD沉积 SiO_2 薄膜的碳含量对比。

【具体实施方式】

[0040] 下面用具体实施例对本发明做进一步详细说明,但本发明不仅局限于以下具体实施例。

[0041] 本发明的低温高生长速率氧化硅薄膜的原子层沉积方法包括不限于热型ALD和PEALD。

[0042] 具体的,热型ALD的步骤如下:

[0043] 1) 将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

[0044] 2) 将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

[0045] 3) 待前驱体在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体抽出,用惰性气体吹扫;

[0046] 4) 向腔体中通入氧化性气体进行氧化,反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成热型ALD沉积的一个循环;

[0047] 5) 重复步骤1)~4)直至达到所需薄膜厚度。

[0048] 对于热型ALD,能量主要依靠温度提供,因此温度越高,前驱体分子在基底表面碰撞、形成化学吸附的几率越高,也更容易翻越势垒,故沉积速率随温度升高而升高,如图4所

示。

[0049] 具体的,PEALD的步骤如下:

[0050] 1)将衬底或器件置于沉积腔体中,腔体温度保持50℃以下;

[0051] 2)将双氨基取代的乙硅烷以蒸气抽吸、鼓泡、液体直接注入的方式输送至腔体中;

[0052] 3)待前驱体分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用惰性气体吹扫;

[0053] 4)向腔体中通入氧化性气体,并点亮等离子体;反应完成后,将多余气体抽出,用惰性气体进行吹扫,并以此完成PEALD沉积的一个循环;

[0054] 5)重复步骤1)~4)直至达到所需薄膜厚度。

[0055] 对于PEALD,能量主要以等离子体提供,温度越高,薄膜中氢含量越低,薄膜致密性越好,故显示为沉积速率越低,沉积速率随温度升高而降低,如图2所示。

[0056] 在薄膜的原子层沉积过程中,前驱体在表面形成化学吸附之后发生氧化反应,该过程必须提供足够的能量越过反应活化势垒。在本发明中,双氨基取代的乙硅烷的Si-Si键在化学吸附后会断开,形成-SiH₂和-SiH₂NiPr结构,由于氧化Si-N所需的活化能(势垒)比氧化Si-H要低,且Si-NiPr结构被氧化的时候,是一个放热反应,可为-SiH₂氧化提供足够的跨越活化势垒的能量,再加上两个Si都会被氧化形成Si-O,因此,本发明能够在低温实现,克服了本领域中原子层沉积必须在50℃以上才可实现的技术偏见,且具有明显优势的沉积速率。

[0057] 在本发明中,双氨基取代的乙硅烷的通式可写作:R₁R₂N-SiH₂-SiH₂-NR₃R₄,其结构式如图1所示,其中R_{1~4}可以是H或C原子数1~6的直链或带支链的结构,制备过程如下:

[0058] 1)在惰性气体保护下,向反应容器中加入非极性溶剂和六氯乙硅烷,降温至-20℃,加入单取代的有机胺,反应后经过滤、蒸馏得到双氨基取代的四氯乙硅烷中间体;

[0059] 2)在惰性气体保护下,将双氨基取代的四氯乙硅烷中间体与四氢呋喃混合,降温至-60℃,再向体系中滴入氢化铝锂的四氢呋喃溶液进行还原,滴加完成后将体系缓慢升至室温,并持续搅拌;

[0060] 3)对步骤2)的体系用非极性溶剂进行萃取,将萃取溶液浓缩、蒸馏得到纯度≥99%的粗产品;

[0061] 4)将步骤3)得到的粗产品精馏提纯,得到纯度≥99.99999%的液态双氨基取代的乙硅烷。

[0062] 上述双氨基取代的乙硅烷包括但不限于双(二异丙氨基)乙硅烷、双(二仲丁氨基)乙硅烷或双(叔丁氨基)乙硅烷。

[0063] 本发明的薄膜沉积温度优选<50℃,但在50℃及以上时,也可以实施。氧化剂优选O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、N₂O中的一种或几种。

[0064] 以下所提供的实施例并非用以限制本发明所涵盖的范围,所描述的步骤也不是用以限制其执行顺序,所描述的方向仅限于附图。本领域技术人员结合现有公知常识对本发明做显而易见的改进,亦落入本发明要求的保护范围之内。

[0065] 实施例1

[0066] 制备双(二异丙氨基)乙硅烷(1,2-bis(diisopropylamino)disilane,BDIPADS):

[0067] 在氮气保护下,向5L反应瓶中加入3L正己烷和300g六氯乙硅烷

(Hexachlorodisilane, HCDS), 降温至 -20°C , 缓慢滴加500g二异丙胺(Diisopropylamine, DIPA), 并维持体系温度在 $-10\sim-20^{\circ}\text{C}$ 。反应完成后, 过滤, 再用1L正己烷清洗固体, 将滤液合并后, 蒸馏, 将双二异丙胺取代的四氯乙硅烷中间体分离出, 称重得403g。将得到双二异丙胺取代的四氯乙硅烷中间体在氮气气氛下, 与1.5L四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)混合, 将体系降温至 -60°C , 再向体系中缓慢滴入450mL氢化铝锂的四氢呋喃溶液(2.5mol/L)进行还原。滴加完成后, 将体系缓慢升至室温, 并持续搅拌。搅拌过夜后, 在氮气保护下用已除水的正己烷进行萃取, 将萃取溶液浓缩、蒸馏得到纯度 $\geq 99\%$ 的粗产品235g, 产率为81%; 再将粗产品精馏提纯, 得到纯度为99.99999%以上的BDIPADS, 其结构式如图1所示。

[0068] 本实施例采用非极性溶剂(如正己烷、正戊烷、正庚烷、甲苯等)萃取, 将产品与还原产生的无机盐(氯化锂、氯化铝等)分开, 摒弃了常用的过滤步骤, 有助于产品的精馏提纯, 更易实现提纯的目的。

[0069] 本实施例副产物少, 产率高, 安全性高。现有技术中以固态 LiAlH_4 为还原剂、乙二醇二甲醚作溶剂, 在多元醚体系下, LiAlH_4 体现出更强的还原性, 导致反应不易控制。固态 LiAlH_4 不能非常均匀地分散到体系中, 不利于放大生产, 且固态 LiAlH_4 与乙二醇二甲醚的还原体系会造成局部还原剂过量, 破坏产物中的Si-Si键并形成单取代硅烷, 并可能进一步还原为 SiH_4 , 放出可燃性气体; 本实施例换四氢呋喃作溶剂, 以 LiAlH_4 溶液加入到反应体系中, 反应更温和, 更易控制, 产率也更高。

[0070] 实施例2(BDIPADS, 25°C , PEALD)

[0071] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体, 通过低温PEALD进行薄膜沉积, 其过程如下:

[0072] 1) 将硅片置于处于室温(25°C)的ALD腔体中;

[0073] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至 75°C , 以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中, 前驱体脉冲为100ms;

[0074] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后, 将多余的前驱体分子抽出, 用氩气吹扫, 吹扫时间为20sec;

[0075] 4) 向腔体中通入氧气, 点亮等离子体, 等离子体的功率为300W, 时长为20ms; 反应完成后, 将多余气体抽出, 用氩气进行吹扫10sec, 并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0076] 5) 重复步骤1)~4), 完成200个沉积循环。

[0077] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为52.0nm, 经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为2.60A/cycle。XPS测量表明, 此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.8%, 65.4%, 0.5%, 0.3%。X射线反射(XRR)表明, SiO_2 薄膜密度为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0078] 实施例3(BDIPADS, 35°C , PEALD)

[0079] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体, 通过低温PEALD进行薄膜沉积, 其过程如下:

[0080] 1) 将硅片置于处于 35°C 的ALD腔体中;

[0081] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至 75°C , 以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中, 前驱体脉冲为100ms;

[0082] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后, 将多余的前驱体分子抽

出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0083] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0084] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0085] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为51.2nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为2.56A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.4%,66.0%,0.4%,0.2%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.26g/cm³。

[0086] 实施例4(BDIPADS,50°C,PEALD)

[0087] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0088] 1) 将硅片置于处于50°C的ALD腔体中;

[0089] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至75°C,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0090] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0091] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0092] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0093] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为48.0nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为2.40A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.6%,66.0%,0.3%,0.1%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.28g/cm³。

[0094] 实施例5(BDIPADS,75°C,PEALD)

[0095] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0096] 1) 将硅片置于处于75°C的ALD腔体中;

[0097] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至75°C,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0098] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0099] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0100] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0101] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为43.0nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为2.15/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.5%,66.1%,0.3%,0.1%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.29g/cm³。

[0102] 实施例6(BDIPADS,100°C,PEALD)

[0103] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温PEALD

进行薄膜沉积,其过程如下:

[0104] 1) 将硅片置于处于100℃的ALD腔体中;

[0105] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至75℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0106] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0107] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0108] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0109] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为38.2nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为1.91A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.4%,66.5%,0.1%,0.0%。X射线反射(XRR)表明, SiO_2 薄膜密度为 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0110] 对比例1(DIPAS,25℃,PEALD)

[0111] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0112] 1) 将硅片置于处于室温(25℃)的ALD腔体中;

[0113] 2) 将DIPAS前驱体源瓶加热至40℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0114] 3) 待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0115] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0116] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0117] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为30.8nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为1.54A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:30.8%,63.5%,4.5%,1.2%。X射线反射(XRR)表明, SiO_2 薄膜密度为 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0118] 对比例2(DIPAS,35℃,PEALD)

[0119] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0120] 1) 将硅片置于处于35℃的ALD腔体中;

[0121] 2) 将DIPAS前驱体源瓶加热至40℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0122] 3) 待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0123] 4) 向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0124] 5) 重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0125] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为30.6nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为1.53A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:32.9%,64.3%,2.2%,0.6%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.18g/cm³。

[0126] 对比例3(DIPAS,50℃,PEALD)

[0127] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0128] 1)将硅片置于处于50℃的ALD腔体中;

[0129] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至40℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0130] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0131] 4)向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0132] 5)重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0133] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为27.6nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为1.38A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.3%,64.5%,1.7%,0.5%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.20g/cm³。

[0134] 对比例4(DIPAS,75℃,PEALD)

[0135] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0136] 1)将硅片置于处于75℃的ALD腔体中;

[0137] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至40℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0138] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0139] 4)向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0140] 5)重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0141] 使用椭偏仪测量薄膜的厚度为25.6nm,可得SiO₂的沉积速率为1.28A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.3%,64.7%,1.6%,0.4%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.22g/cm³。

[0142] 对比例5(DIPAS,100℃,PEALD)

[0143] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温PEALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0144] 1)将硅片置于处于100℃的ALD腔体中;

[0145] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至40℃,以蒸气抽吸的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为100ms;

[0146] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0147] 4)向腔体中通入氧气,点亮等离子体,等离子体的功率为300W,时长为20ms;反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环;

[0148] 5)重复步骤1)~4),完成200个沉积循环。

[0149] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为24.0nm,经计算可得本实施例的氧化硅薄膜的沉积速率为1.20A/cycle。XPS测量表明,此氧化硅薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.2%,64.9%,1.5%,0.4%。X射线反射(XRR)表明, SiO_2 薄膜密度为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0150] 根据实施例2~6与对比例1~5,BDIPADS与DIPAS在 100°C 以下的PEALD薄膜沉积速率及碳含量的对比如图2、图3所示。结果显示,以BDIPADS为前驱体沉积 SiO_2 薄膜,其沉积速率比以DIPAS为前驱体沉积 SiO_2 薄膜的沉积速率高50%以上;以BDIPADS为前驱体沉积的 SiO_2 薄膜,质量更高,含碳量更少。

[0151] 实施例7(BDIPADS, 25°C ,ALD)

[0152] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0153] 1)将硅片置于处于 25°C 的ALD腔体中;

[0154] 2)将BDIPADS前驱体源瓶加热至 40°C ,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0155] 3)待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0156] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0157] 5)重复步骤1)~4),完成400个沉积循环。

[0158] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为18.4nm,可得 SiO_2 的沉积速率为0.46A/cycle。XPS测量表明,此 SiO_2 薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:32.8%,65.7%,1.1%,0.4%。X射线反射(XRR)表明, SiO_2 薄膜密度为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0159] 实施例8(BDIPADS, 35°C ,ALD)

[0160] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0161] 1)将硅片置于处于 35°C 的ALD腔体中;

[0162] 2)将BDIPADS前驱体源瓶加热至 40°C ,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0163] 3)待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0164] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0165] 5)重复步骤1)~4),完成400个沉积循环。

[0166] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为20.4nm,可得 SiO_2 的沉积速率

为0.51A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:32.9%,65.9%,0.8%,0.4%。X射线反射(XRR)表明, SiO₂薄膜密度为2.25g/cm³。

[0167] 实施例9(BDIPADS, 50°C, ALD)

[0168] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0169] 1) 将硅片置于处于50°C的ALD腔体中;

[0170] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至40°C,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0171] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0172] 4) 向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0173] 5) 重复步骤1)~4),完成400个沉积循环。

[0174] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为25.6nm,可得SiO₂的沉积速率为0.64A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.1%,66.0%,0.6%,0.3%。X射线反射(XRR)表明, SiO₂薄膜密度为2.26g/cm³。

[0175] 实施例10(BDIPADS, 75°C, ALD)

[0176] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0177] 1) 将硅片置于处于75°C的ALD腔体中;

[0178] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至40°C,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0179] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0180] 4) 向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0181] 5) 重复步骤1)~4),完成400个沉积循环。

[0182] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为32.0nm,可得SiO₂的沉积速率为0.80A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.2%,66.2%,0.4%,0.2%。X射线反射(XRR)表明, SiO₂薄膜密度为2.28g/cm³。

[0183] 实施例11(BDIPADS, 100°C, ALD)

[0184] 以实施例一得到的双(二异丙氨基)乙硅烷(BDIPADS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0185] 1) 将硅片置于处于100°C的ALD腔体中;

[0186] 2) 将BDIPADS前驱体源瓶加热至40°C,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0187] 3) 待BDIPADS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0188] 4) 向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩

气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0189] 5)重复步骤1)~4),完成400个沉积循环。

[0190] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为36.8nm,可得SiO₂的沉积速率为0.92A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:33.3%,66.3%,0.3%,0.1%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.28g/cm³。

[0191] 对比例6(DIPAS,25℃,ALD)

[0192] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0193] 1)将衬底或器件置于处于室温下(25℃)的ALD腔体中;

[0194] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至30℃,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0195] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0196] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0197] 5)重复步骤1)~4),完成500个沉积循环。

[0198] 使用椭偏仪测量薄膜的厚度为1.8nm,此厚度与硅片表面的自生氧化层的厚度接近;由此可知,在此温度(25℃)下,以DIPAS为前驱体,无法通过热型ALD的形式沉积SiO₂薄膜。

[0199] 对比例7(DIPAS,35℃,ALD)

[0200] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0201] 1)将硅片置于处于35℃的ALD腔体中;

[0202] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至30℃,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0203] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0204] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0205] 5)重复步骤1)~4),完成500个沉积循环。

[0206] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为2.6nm,此厚度与硅片表面的自生氧化层的厚度接近;由此可知,在此温度(35℃)下,以DIPAS为前驱体,无法通过热型ALD的形式沉积SiO₂薄膜。

[0207] 对比例8(DIPAS,50℃,ALD)

[0208] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0209] 1)将硅片置于处于50℃的ALD腔体中;

[0210] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至30℃,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0211] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0212] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩

气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0213] 5)重复步骤1)~4),完成500个沉积循环。

[0214] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为5.0nm,可得SiO₂的沉积速率为0.10A/cycle。由此可知,以DIPAS为前驱体,在50℃的条件下,几乎不能沉积热型ALD的SiO₂薄膜。

[0215] 对比例9(DIPAS,75℃,ALD)

[0216] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0217] 1)将硅片置于处于35℃的ALD腔体中;

[0218] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至30℃,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0219] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0220] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0221] 5)重复步骤1)~4),完成500个沉积循环。

[0222] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为14.0nm,可得SiO₂的沉积速率为0.28A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:31.5%,62.6%,3.6%,2.3%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.16g/cm³。

[0223] 对比例10(DIPAS,100℃,ALD)

[0224] 以二异丙氨基硅烷(DIPAS)作为前驱体,通过低温ALD进行薄膜沉积,其过程如下:

[0225] 1)将硅片置于处于100℃的ALD腔体中;

[0226] 2)将DIPAS前驱体源瓶加热至30℃,以鼓泡的方式输送至ALD腔体中,前驱体脉冲为50ms;

[0227] 3)待DIPAS分子在衬底或者器件表面形成化学吸附后,将多余的前驱体分子抽出,用氩气吹扫,吹扫时间为20sec;

[0228] 4)向腔体中通入臭氧,臭氧脉冲时长为20ms。反应完成后,将多余气体抽出,用氩气进行吹扫10sec,并以此完成ALD沉积的一个循环。

[0229] 5)重复步骤1)~4),完成500个沉积循环。

[0230] 将沉积完成后的产品使用椭偏仪测量薄膜的厚度为22.0nm,可得SiO₂的沉积速率为0.44A/cycle。XPS测量表明,此SiO₂薄膜中的Si、O、C、N元素含量分别为:32.6%,64.3%,2.1%,1.0%。X射线反射(XRR)表明,SiO₂薄膜密度为2.22g/cm³。

[0231] 根据实施例7~11与对比例6~10,BDIPADS与DIPAS在100℃以下的热型ALD薄膜沉积速率及碳含量的对比如图4、图5所示。BDIPADS展示了比DIPAS更优的活性与沉积速率;结果显示在50℃以下,DIPAS无沉积。因此,在低温下,BDIPADS是更优的热型ALD沉积SiO₂薄膜的前驱体材料,沉积速率高,薄膜质量高,含碳量低。

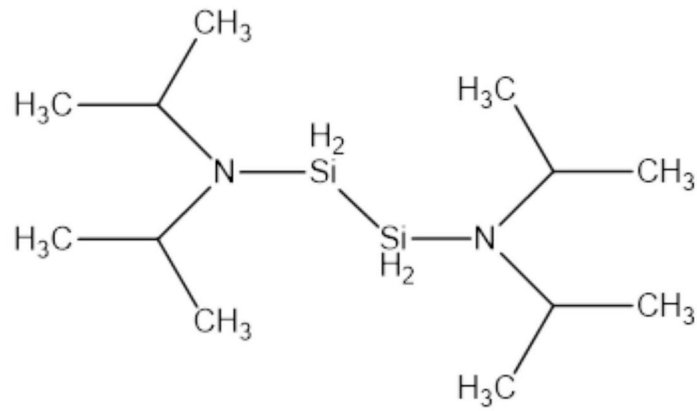


图1

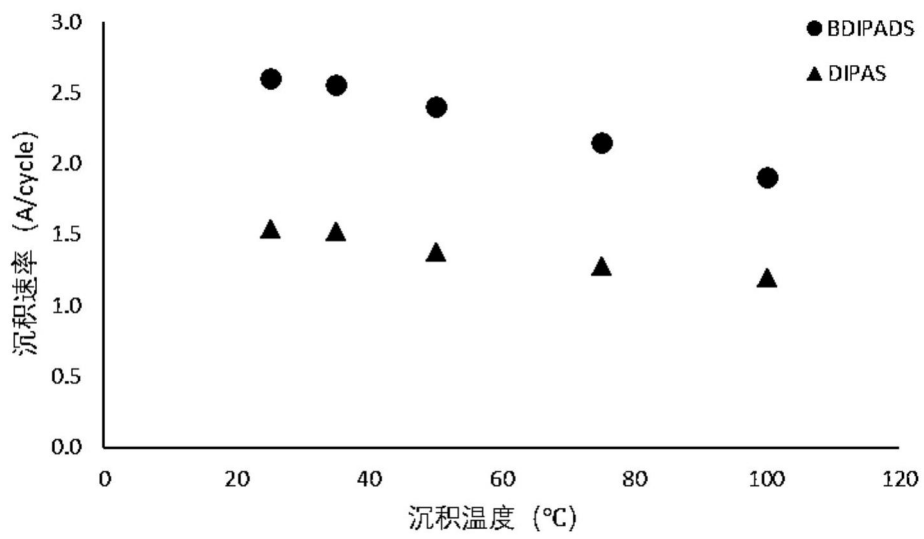


图2

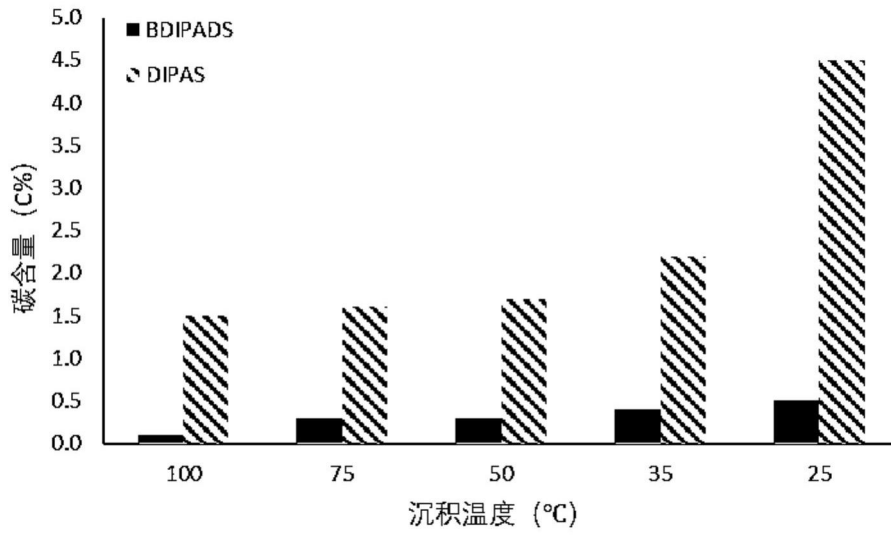


图3

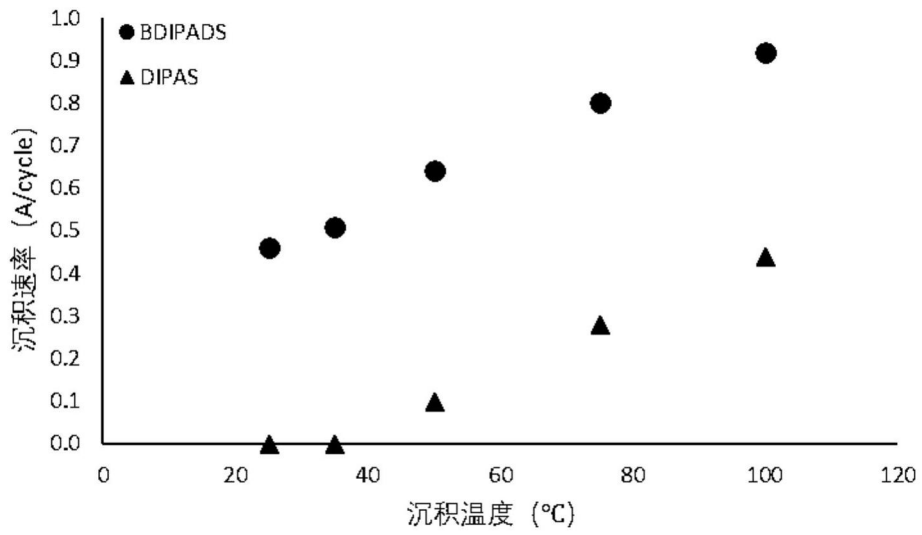


图4

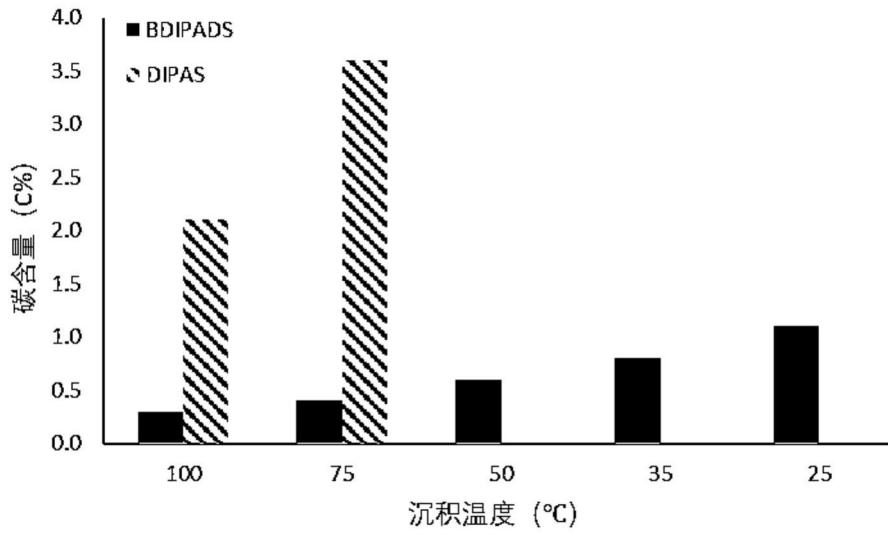


图5