



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117265512 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 22

(21) 申请号 202311209900.2

C23C 16/505 (2006.01)

(22) 申请日 2016.09.09

C23C 16/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

C23C 16/455 (2006.01)

62/217,296 2015.09.11 US

C23C 16/30 (2006.01)

62/237,899 2015.10.06 US

(62) 分案原申请数据

201680052609.0 2016.09.09

(71) 申请人 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 雷新建 金武性 李建恒

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 吴亦华 徐一琨

(51) Int. Cl.

C23C 16/50 (2006.01)

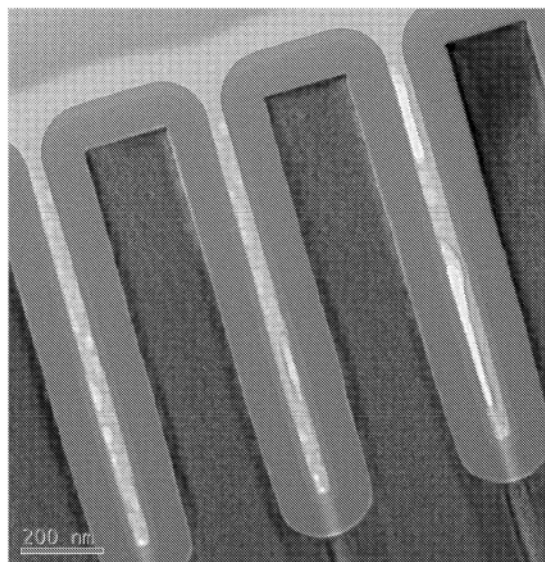
权利要求书6页 说明书31页 附图2页

(54) 发明名称

用于沉积保形的金属或准金属氮化硅膜的方法和所得的膜

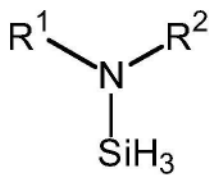
(57) 摘要

本文描述了保形膜和用于形成保形的第4、5、6、13族金属或准金属掺杂的氮化硅介电膜的方法。在一个方面,提供了形成氮化铝硅膜的方法,其包括以下步骤:在反应器中提供衬底;将至少一种金属前体引入反应器中,所述至少一种金属前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;用吹扫气体吹扫反应器;将有机氨基硅烷前体引入反应器中以在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;将包含氮和惰性气体的等离子体引入反应器中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<sup>2</sup>的功率密度产生;和任选地用惰性气体吹扫所述反应器;并且其中重复所述步骤直到获得期望厚度的所述氮化铝膜。

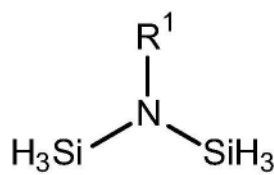


1. 一种用于在气相沉积方法中沉积铝或镓掺杂的氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

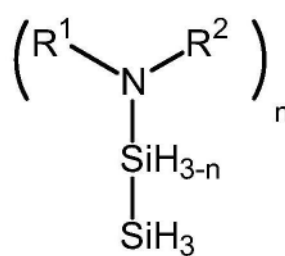
- a. 将衬底提供到反应器中;
- b. 将选自 $\text{AlCl}_3$ 、甲基氯化铝、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体的金属前体在足以使所述金属前体与所述衬底相互作用的工艺条件下引入所述反应器中;
- c. 吹扫以除去未反应的金属前体;
- d. 将含等离子体源引入所述反应器中以与所述衬底的至少一部分相互作用并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以约 $0.01$ 至约 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度产生;
- e. 用吹扫气体吹扫所述反应器;
- f. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



I



II



III



IV

其中 $\text{R}^1$ 选自直链 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基; $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 选自氢、直链 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基; $n=1$ 或 $2$ ;  $x=0, 1, 2$ ;  $y=2, 3$ ;并且任选地其中式I、III和IV中的 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环; $\text{R}^3$ 选自直链 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{10}$ 炔基,其中所述有机氨基硅烷前体与所述衬底的表面的至少一部分相互作用;

- g. 用吹扫气体吹扫所述反应器;
- h. 将含等离子体源引入所述反应器中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 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的功率密度产生;和;
- i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器;并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种有机氨基硅烷前体是选自以下的至少一个成员: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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲基氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷、三甲硅烷基胺和三甲硅烷基胺衍生物。

3. 根据权利要求1所述的方法,所述含等离子体源是选自以下的至少一个成员:氮和氩等离子体、氮和氦等离子体、氦等离子体、氮和氦等离子体、氦和氦等离子体、氮和氩等离子体、含 $\text{NF}_3$ 等离子体、含有机胺等离子体及其混合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述膜具有约2.0g/cc或更大的密度。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法是气相沉积工艺并且选自由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中的至少一种组成的组。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在约500°C或更低的一个或多个温度下进行。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在约400°C或更低的一个或多个温度下进行。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在约300°C或更低的一个或多个温度下进行。

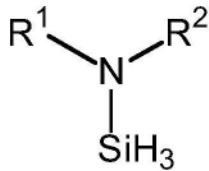
9. 一种形成铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅或者镓掺杂氮化硅或镓掺杂碳氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 将衬底提供到反应器中;

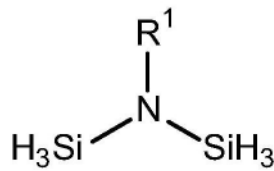
b. 将选自 $\text{AlCl}_3$ 、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、甲基氯化铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体的至少一种铝前体引入所述反应器中;

c. 吹扫以除去未反应的铝前体;

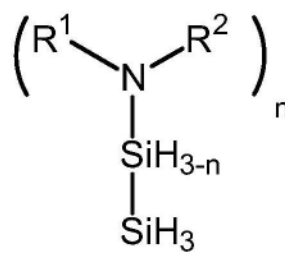
d. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



I



II



III



IV

其中 $R^1$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基； $R^2$ 和 $R^3$ 选自氢、直链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $C_4$ 至 $C_{10}$ 芳基； $n=1$ 或 $2$ ； $x=0, 1, 2$ ； $y=2, 3$ ；并且任选地其中式I、III和IV中的 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环； $R^3$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 炔基，其中所述有机氨基硅烷前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

e. 用吹扫气体吹扫所述反应器；

f. 将含等离子体源引入所述反应器中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 $1.5W/cm^2$ 的功率密度产生；和

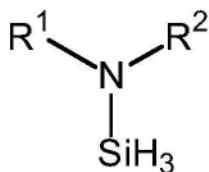
g. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器；并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。

10. 根据权利要求9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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲氨基)硅烷、双(二乙氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷和三甲硅烷基胺。

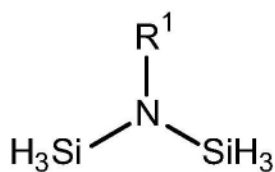
11. 一种用于在低于 $500^\circ C$ 的温度下通过热原子层沉积来沉积保形金属掺杂氮化硅介

电膜的方法,所述方法包括以下步骤:

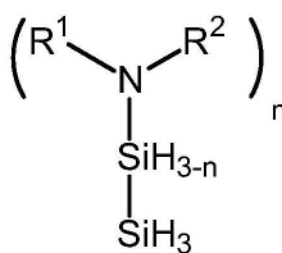
- a. 将衬底提供到反应器中;
- b. 将金属前体在足以使所述金属前体反应并提供化学吸附层的工艺条件下引入所述反应器中;
- c. 吹扫以除去未反应的金属前体;
- d. 将氮源引入所述反应器中以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点;
- e. 用吹扫气体吹扫所述反应器;
- f. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



I



II



III



IV

其中 $R^1$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基; $R^2$ 选自氢、直链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $C_4$ 至 $C_{10}$ 芳基; $n=1$ 或 $2$ ;  $x=0, 1, 2$ ;  $y=2, 3$ ; 并且任选地其中式I、III和IV中的 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环; $R^3$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 炔基,其中所述有机氨基硅烷前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;

- g. 用吹扫气体吹扫所述反应器;
- h. 将包含氮的等离子体源引入所述反应器中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;和
- i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器。

12. 根据权利要求11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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲基氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷、三甲硅烷基胺和三甲硅烷基胺衍生物。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述至少一种金属前体选自:AlCl<sub>3</sub>、三甲基铝(TMA)、甲基氯化铝、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体、氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、四(二甲基氨基)铪(TDMAH)、四(二乙基氨基)铪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)铪(TEMAH)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、氯化钽(TaCl<sub>5</sub>)、叔丁基亚氨基三(二乙基氨基)钽(TBTDET)、叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TBTDMT)、叔丁基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(TBTEMT)、乙基亚氨基三(二乙基氨基)钽(EITDET)、乙基亚氨基三(二甲基氨基)钽(EITDMT)、乙基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(EITEMT)、叔戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TAIMAT)、叔戊基亚氨基三(二乙基氨基)钽、五(二甲基氨基)钽、叔戊基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽、六氯化钨、五氯化钨、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨及其组合。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中所述氮源选自氨、单烷基胍、二烷基胍、叔丁胺、甲胺、乙胺、乙二胺及其混合物。

15. 一种根据权利要求1所述的方法形成的膜。

16. 一种铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

17. 一种镓掺杂氮化硅或镓掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

18. 一种钛掺杂氮化硅或钛掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个

个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

19.一种锆掺杂氮化硅或锆掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

20.一种铪掺杂氮化硅或铪掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

21.一种钽掺杂氮化硅或钽掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量百分比%,反射率为1.80或更大,及其组合。

22.一种钨掺杂氮化硅或钨掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量百分比%,反射率为1.80或更大,及其组合。

## 用于沉积保形的金属或准金属氮化硅膜的方法和所得的膜

[0001] 本申请是申请日为2016年9月9日、申请号为201680052609.0、发明名称为“用于沉积保形的金属或准金属氮化硅膜的方法和所得的膜”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关专利申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2015年9月11日提交的美国申请第62/217296号和于2015年10月6日提交的美国申请第62/237899号的权益。申请第62/217296号和第62/237899号的公开内容通过引用并入本文。

### 背景技术

[0004] 本文描述了用于使用一种或多种第4、5、6或13族金属或准金属前体沉积掺杂一种或多种元素周期表的第4、5、6或13族金属或准金属的化学计量或非化学计量的氮化硅膜的方法。更具体地,本文描述了基于等离子体的循环方法,其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”)法,其用于沉积第4、5、6和/或13族金属或准金属掺杂的介电膜,例如铝、镓、铟、铊、硼或其组合掺杂的氮化硅膜,其可用于例如制造集成电路器件。

[0005] 由于其独特性质的组合,含有第4、5、6、13族金属或非金属的介电膜(例如但不限于氮化铝(A1N)或氮化硼(BN)膜)可用于多种多样的电子应用。现有技术提供了用于制备和使用第13族金属或准金属掺杂介电膜(例如A1SiN膜)的不同方法。例如,美国专利第3,974,003号公开了用于沉积含有Al、N的层化学气相沉积(CVD)法,并且其包括提供待涂覆的衬底,载气及氮源化合物、铝源化合物和硅源材料的气体混合物,和将衬底加热至约500-1300°C的温度以导致形成含有Al、N和Si的层。可以使用反应物 $\text{NH}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 和 $\text{SiH}_4$ 。

[0006] 美国公布第2015/0221495号公开了用于形成膜的循环沉积工艺,其包括:通过供应含有第一元素的气体而在衬底上形成包含第一元素的第一层;通过供应含有第二元素的气体以改变第一层而形成包含第一和第二元素的第二层;和通过将第一层的形成和第二层的形成设置为一个循环并且重复所述循环至少一次而形成具有预定厚度的薄膜。

[0007] 美国专利第8,791,034号公开了用于在CVD条件下使用金属前体、硅前体和氮前体以将铝-硅氮化物层沉积在衬底上而在衬底上形成铝-硅氮化物层的CVD方法。

[0008] 前文确定的专利和专利申请通过引用并入本文。

[0009] 因此,本领域需要提供用于沉积保形的、高质量的、第4、5、6、13族元素掺杂的(例如但不限于铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅)膜的低温(例如,约500°C或更低的工艺温度)方法,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,低湿蚀刻速率(如在稀氢氟酸(0.5重量%HF)中测量的),氢含量小于20原子重量%,反射率(reflective index)为1.80或更大,及其组合。

### 附图说明

[0010] 图1提供了如实施例4中所述使用三(二甲基氨基)铝、二异丙基氨基硅烷和氮等离子体沉积的A1SiN膜的透射电子显微镜(TEM)图像,其显示以下阶梯覆盖率:中部69%和底



部78%。

[0011] 图2提供了如实施例6中所述使用三甲基铝、双(叔丁基氨基)硅烷和氮等离子体沉积的AlSiN膜的透射电子显微镜(TEM)图像,其显示以下阶梯覆盖率:中部81%和底部94%。

### 发明内容

[0012] 本文描述了用于将化学计量或非化学计量的第4、5、6、13族金属或准金属掺杂氮化硅膜(例如铝、镓、铟、铊、硼或其组合掺杂的氮化硅膜)形成到衬底的至少一部分上的方法。更具体地,本文描述了用于沉积铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅膜的原子层沉积(ALD)或循环CVD方法。

[0013] 在一个方面中,提供了用于沉积铝掺杂氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] a. 将衬底提供到反应器中;

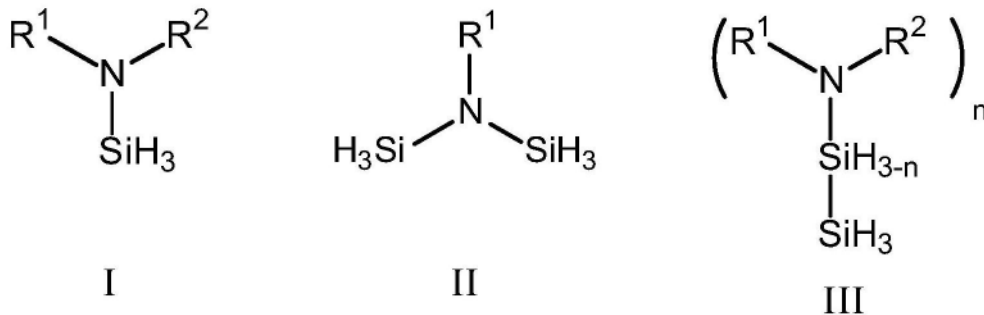
[0015] b. 将选自 $AlCl_3$ 、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和三(二乙基氨基)铝(TDEAA)的金属前体在足以使所述金属前体反应并提供化学吸附层的工艺条件下引入所述反应器中;

[0016] c. 吹扫以除去未反应的金属前体;

[0017] d. 将含等离子体源引入所述反应器中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<sup>2</sup>的功率密度产生;

[0018] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器;

[0019] f. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



[0020]



IV

[0021] 其中 $R^1$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基; $R^2$ 选自氢、直链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $C_4$ 至 $C_{10}$ 芳基; $n=1$ 或 $2$ ;  $x=0, 1, 2$ ;  $y=2, 3$ ;并且任选地其中式I、III和IV中的 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环,其中所述有机氨基硅烷前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;

[0022] g. 用吹扫气体吹扫所述反应器;

[0023] h. 将含等离子体源引入所述反应器中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<sup>2</sup>的功率密度产生;和;

[0024] i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器；并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。在式I、III和IV的某些实施方式中， $R^1$ 和 $R^2$ 是相同的。在式I、III和III的其他实施方式中， $R^1$ 和 $R^2$ 是不同的。在式I和IV的前述或其他实施方式中， $R^1$ 和 $R^2$ 可以连接在一起以形成环。在这些实施方式中，该环可以是取代的或未取代的芳族或脂族环。在又一些实施方式中， $R^1$ 和 $R^2$ 不连接在一起以形成环。在另一个实施方式中，含等离子体源选自氮和氩等离子体、氮和氦等离子体、氦等离子体、氮和氦等离子体、氦和氦等离子体、氮和氩等离子体、氮和氦等离子体、含 $NF_3$ 等离子体、含有机胺等离子体及其混合物。在又一个实施方式中，含等离子体源包含选自以下的不含氢的等离子体：氮等离子体；包含氮和氦的等离子体；包含氮和氩等离子体的等离子体；包含氮和氩等离子体的等离子体和包含氮和氦的等离子体。

[0025] 在一个实施方式中，本文描述了用于在包含氮和任选地稀有气体的等离子体工艺中，使用第4、5、6、13族金属或准金属前体和具有本文所述的式I至IV的有机氨基硅烷前体，在低温或者约25°C至约500°C范围内的一个或多个沉积温度下，沉积保形的第4、5、6、13族金属或准金属氮化硅或碳氮化硅膜的等离子体增强原子层沉积 (ALD) 或等离子体增强ALD样方法。

[0026] 本发明的另一方面涉及通过本发明方法获得的含硅膜、保形膜和膜。本发明的一个方面涉及铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，低湿蚀刻速率 (如在稀氢氟酸 (HF) 中测量的)，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0027] 本发明的另一方面涉及镓掺杂氮化硅或镓掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0028] 本发明的另一方面涉及钛掺杂氮化硅或钛掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0029] 本发明的另一方面涉及锆掺杂氮化硅或锆掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0030] 本发明的另一方面涉及铪掺杂氮化硅或铪掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0031] 本发明的另一方面涉及钽掺杂氮化硅或钽掺杂碳氮化硅膜，其中所述膜具有以下特征中的一个或多个：密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大，氢含量小于20原子重量%，反射率为1.80或更大，及其组合。

[0032] 本发明的各个方面和实施方式可以单独使用或彼此组合使用。

### 具体实施方式

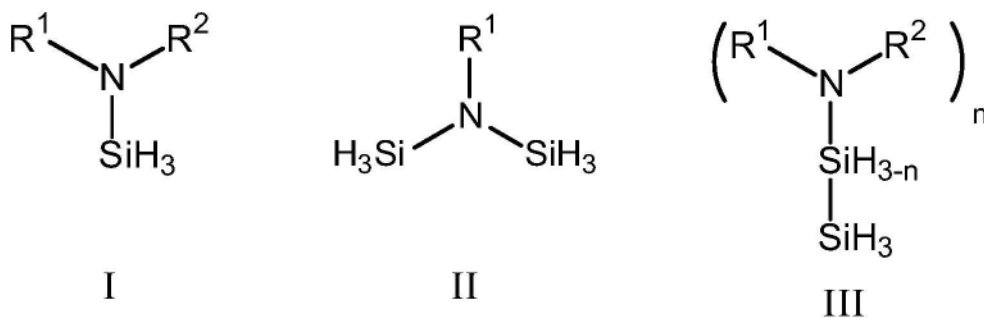
[0033] 在低温例如500°C或更低，约200°C至约400°C和在某些情况下约250°C至约450°C的温度下，沉积保形的、化学计量的或非化学计量的第4、5、6、13族金属或准金属掺杂氮化硅或碳氮化硅介电膜 (例如但不限于铝或硼或镓掺杂氮化硅膜) (其满足被认为是高质量膜

的一个或多个标准)一直是行业面临的挑战。如果铝掺杂氮化硅膜具有以下特征中的一个或多个特性,则其被认为是“高质量”膜:如通过X射线反射计(XRR)测量的密度为2.2克/立方厘米(g/cc)或更大(例如,约2.2至约3.0g/cc,约2.4至约2.9g/cc和在一些情况下约2.4至约2.8g/cc),低湿蚀刻速率(如在稀氢氟酸(在DI水中的0.5重量%HF)中测量的),如通过二次离子质谱(SIMS)测量的氢含量为20原子(at.)%或更小(例如,约1原子%至约20原子%,约5原子%至约20原子%和在一些情况下约1原子%至约10原子%),反射率大于1.80或更大(例如,约1.8至约2.8,约2.0至约2.6和在一些情况下约2.2至约2.4),如通过汞探头测量的 $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ 或更低的低泄漏电流(例如约 $1\text{E}-8\text{A}/\text{cm}^2$ 至约 $9\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ ,约 $1\text{E}-8\text{A}/\text{cm}^2$ 至约 $1\text{E}-9\text{A}$ 和在某些情况下约 $1\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ 至 $1\text{E}-9\text{A}/\text{cm}^2$ ),如通过汞探头测量的 $6\text{MV}/\text{cm}$ 或更高的高击穿电压(例如,约 $6\text{MV}/\text{cm}$ 至约 $10\text{MV}/\text{cm}$ ,约 $6\text{MV}/\text{cm}$ 至约 $8\text{MV}/\text{cm}$ 和在一些情况下约 $7\text{MV}/\text{cm}$ 至约 $9\text{MV}/\text{cm}$ ),及其组合。

[0034] 本文描述了用于将化学计量或非化学计量的第4、5、6或13族元素掺杂氮化硅膜(例如铝掺杂氮化硅、硼掺杂氮化硅、镓掺杂氮化硅、铟掺杂氮化硅、铊掺杂氮化物及其组合)形成到衬底的至少一部分上的方法。第4、5、6或13族元素如钛、钪、锆、铌、钨、钼、镓、铟的含量可以是1至20原子%,1原子%至15原子%并且在一些情况下约1原子%至10原子%。

[0035] 本文还描述了用于在衬底的至少一部分上形成包含硅和氮的化学计量的或非化学计量的铝或镓掺杂氮化硅膜的方法。在某些实施方式中,铝掺杂氮化硅膜进一步包含碳或铝,例如碳氮化硅或氮化硅铝膜。在某些实施方式中,铝掺杂氮化硅膜进一步包含氧,例如氧氮化硅膜。在这个或其他实施方式中,铝掺杂氮化硅膜包含氧和碳,例如碳氧氮化硅膜。在整个说明书中,如本文所用的术语“铝掺杂氮化硅”是指包含铝、硅和氮的膜,其选自化学计量的或非化学计量的氮化硅铝、碳氮化硅铝、碳氧氮化硅铝及其混合物。铝或镓的含量可以是1至20原子%,1原子%至15原子%和在某些情况下约1原子%至10原子%。

[0036] 如前所述,使用第4、5、6、13族金属或准金属前体如金属前体和有机氨基硅烷(其是由下式I至IV表示的至少一种)沉积膜:



[0037]



IV

[0038] 其中 $\text{R}^1$ 选自直链 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基甲硅烷基、甲硅烷基、有机氨基甲硅烷基、卤代甲硅烷基(halidosilyl); $\text{R}^2$ 选自氢、直链 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基; $n=1$ 或 $2$ ;  $x=0, 1, 2$ ;  $y=2, 3$ ;并且任选地其中式I、III和IV中的 $\text{R}^1$

和 $R^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环; $R^3$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 炔基。具有式I、II、III和IV的示例性有机氨基硅烷包括,但不限于二-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(pripyl)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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲基氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷。在一些实施方式中,式II中的 $R^1$ 是甲硅烷基、有机氨基甲硅烷基、卤代甲硅烷基,式II的有机氨基硅烷变成三甲硅烷基胺(TSA, $R^1=SiH_3$ )或TSA衍生物如单氯-TSA( $R^1=ClSiH_2$ )、单溴-TSA( $R^1=BrSiH_2$ )、单有机氨基-TSA( $R^1=NR^4R^5$ ,其中 $R^4$ 和 $R^5$ 独立地选自氢、直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 炔基)。

[0039] 具有本文所述的式I、II、III和IV的有机氨基硅烷前体表现出反应性和稳定性的平衡,这使其理想地适合作为用于半导体器件制造工艺的PEALD或PECCVD前体。关于反应性,某些前体可能具有太高的沸点而不能被蒸发和递送到反应器中以作为膜沉积在衬底上。具有较高相对沸点(例如大于约 $250^\circ C$ )的前体要求的是递送容器和管线需要在给定真空下被加热到前体的沸点或以上以防止冷凝或在容器、管线或两者中形成颗粒。不希望受任何理论或解释的束缚,据信具有式I、II、III或IV的有机氨基硅烷前体具有比现有技术中公开的那些更多的Si-H基团,由此通过由吸附的金属前体催化Si-H与Si-NH反应以形成Si-N-Si键而潜在地允许沉积高质量的铝掺杂氮化硅。还据信在某些实施方式中,具有Si-NH基团的式IV的有机氨基硅烷前体例如双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)或双(仲丁基氨基)甲基硅烷或双(异丙基氨基)甲基硅烷可以与吸附的Al-Me基团反应以形成Al-N-Si键,然后允许更多硅片段被锚定在结构化衬底上并促进形成高度保形的铝掺杂氮化硅或碳氮化硅。在某些实施方式中,具有本文所述的式I至IV的有机氨基硅烷前体包含2重量%或更少,或1重量%或更少或0.5重量%或更少的副产物(在储存6个月或更久,或者一年或更久的时间后,这表明是储存稳定的)。除了上述优点之外,在某些实施方式中,例如用于使用PEALD或PECCVD沉积方法沉积铝掺杂氮化硅膜,本文所述的有机氨基硅烷前体可以能够在一个或多个沉积温度下,例如 $400^\circ C$ 或更低, $350^\circ C$ 或更低, $300^\circ C$ 或更低,或 $250^\circ C$ 或更低, $200^\circ C$ 或更低, $150^\circ C$ 或更低, $100^\circ C$ 或更低,或 $50^\circ C$ 或更低,沉积高密度材料。

[0040] 在本文的式和整个说明书中,术语“烷基”表示通过除去一个氢原子而从烷烃衍生

并具有1至10或3至6或3至4个碳原子的基团。示例性直链烷基包括但不限于甲基、乙基、正丙基、正丁基和正戊基。示例性支链烷基包括但不限于异丙基、叔丁基和仲丁基。

[0041] 在本文的式和整个说明书中,术语“环状烷基”表示具有3至10个或4至10个碳原子或5至10个碳原子的环状官能团。示例性环状烷基包括但不限于环丁基、环戊基、环己基和环辛基。

[0042] 在本文的式和整个说明书中,术语“芳基”表示具有5至12个碳原子或6至10个碳原子的芳族环状官能团。示例性芳基包括但不限于苯基、苄基、氯苄基、甲苯基和邻二甲苯基。

[0043] 在本文的式和整个说明书中,术语“烯基”表示具有一个或多个碳-碳双键且具有3至10或3至6或3至4个碳原子的基团。

[0044] 在本文的式和整个说明书中,术语“炔基”表示具有一个或多个碳-碳三键且具有3至10或3至6或3至4个碳原子的基团。

[0045] 在本文的式和整个说明书中,术语“二烷基氨基”表示具有连接到氮原子上的两个烷基且具有1至10或2至6或2至4个碳原子的基团。示例性芳基包括但不限于二甲基氨基、二乙基氨基和乙基甲基氨基。

[0046] 在本文的式和整个说明书中,术语“烷基甲硅烷基”表示具有至少一个硅原子以及1至10或2至6或2至4个碳原子的基团。示例性烷基甲硅烷基包括但不限于甲基甲硅烷基( $\text{MeSiH}_2-$ )、二甲基甲硅烷基( $\text{Me}_2\text{SiH}-$ )、三甲基甲硅烷基( $\text{Me}_3\text{Si}-$ )。甲硅烷基是指 $\text{H}_3\text{Si}-$ 或 $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NSiH}_2-$ 。

[0047] 在本文的式和整个说明书中,术语“吸电子基团”表示起到将电子从M-N键吸离的作用的原子或其基团。合适的吸电子基团或取代基的实例包括但不限于腈(CN)。在某些实施方式中,吸电子取代基可以与式I至III中任一个中的N相邻或接近。吸电子基团的另一些非限制性实例包括F、Cl、Br、I、CN、 $\text{NO}_2$ 、RSO和/或 $\text{RSO}_2$ ,其中R可以是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基,例如但不限于甲基或另外的基团。

[0048] 在本文的式和整个说明书中,术语“三甲硅烷基胺衍生物”表示衍生自三甲硅烷基胺的化合物。示例性的三甲硅烷基胺衍生物包括但不限于具有式 $(\text{ClSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(氯甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $(\text{BrSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(溴甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $(^i\text{Pr}_2\text{NSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(二-异丙基氨基甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $(\text{Et}_2\text{NSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(二乙基氨基甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $(\text{Me}_2\text{NSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(二甲基氨基甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $(\text{EtMeNSiH}_2)_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$ 的(乙基甲基氨基甲硅烷基)双(甲硅烷基)胺、具有式 $\text{N}(\text{H}_2\text{SiNMe}_2)_3$ 的三(二甲基氨基甲硅烷基)胺、具有式 $\text{N}(\text{H}_2\text{SiNEt}_2)_3$ 的三(二乙基氨基甲硅烷基)胺。

[0049] 在整个说明书中,术语“挥发性铝前体”表示具有至少一个Al-C键、Al-N键、Al-卤素键或其组合的铝化合物,具有蒸气。

[0050] 在整个说明书中,术语“挥发性镓前体”表示具有至少一个Ga-C键、Ga-N键、Ga-卤素键或其组合的镓化合物,其在50°C或更高的温度下的蒸气压为0.5托或更高。

[0051] 在某些实施方式中,式I至IV中的烷基、烯基、炔基、烷氧基、二烷基氨基、芳基和/或吸电子基团中的一个或多个可以被取代或者具有替代例如氢原子的一个或多个原子或原子团。示例性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。例如,术语“氟化烷基”表示其中烷基的一个或多个原子如氢原子被氟原子取代的基团。

[0052] 在整个说明书中,如本文所用的术语“有机胺”描述具有至少一个氮原子的有机化合物。有机胺的实例包括但不限于甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、叔丁胺、仲丁胺、叔戊胺、乙二胺、二甲胺、三甲胺、二乙胺、吡咯、2,6-二甲基哌啶、二正丙基胺、二异丙基胺、乙基甲基胺、N-甲基苯胺、吡啶和三乙胺。类似地,在整个说明书中,如本文所用的术语“有机氨基”是指由衍生自如上所述的有机仲胺或伯胺的至少一个氮原子组成的有机基团。“有机氨基”不包括-NH<sub>2</sub>基团。

[0053] 在整个说明书中,如本文所使用的术语“阶梯覆盖率”被定义为在具有通孔或沟槽或两者的结构化或特征化衬底中沉积的金属掺杂氮化硅介电膜的两个厚度的百分比,底部阶梯覆盖率是以下比率(以%表示):特征底部的厚度除以特征顶部的厚度,并且中部阶梯覆盖率是以下比率(以%表示):特征侧壁上的厚度除以特征顶部的厚度。使用本文所述的方法沉积的膜表现出约60%或更大,约70%或更大,约80%或更大,或约90%或更大的阶梯覆盖率,其表明膜是保形的。

[0054] 在整个说明书中,如本文所使用的术语“介电膜”被定义为具有如通过汞探头测量的20或更小,10或更小,7或更小,6或更小,5或更小,4或更小的介电常数的材料。

[0055] 该方法还包括第4、5、6、13族金属或准金属前体。示例性第4、5、6、13族金属或准金属前体包括但不限于三甲基铝、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝、三(乙基甲基氨基)铝、烷基氯化铝(例如甲基氯化铝、DMACl)、三甲基硼烷、三乙基硼烷、三(二甲基氨基)硼烷、三(乙基甲基氨基)硼烷、三(二乙基氨基)硼烷、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓、氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、四(二甲基氨基)铪(TDMAH)、四(二乙基氨基)铪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)铪(TEMAH)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、氯化钛(TiCl<sub>4</sub>)、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、氯化钽(TaCl<sub>5</sub>)、叔丁基亚氨基三(二乙基氨基)钽(TBTDET)、叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TBTDMT)、叔丁基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(TBTEMT)、乙基亚氨基三(二乙基氨基)钽(EITDET)、乙基亚氨基三(二甲基氨基)钽(EITDMT)、乙基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(EITEMT)、叔戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TAIMAT)、叔戊基亚氨基三(二乙基氨基)钽、五(二甲基氨基)钽、叔戊基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽、六氯化钨、五氯化钨、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨及其组合。另外的示例性第4、5、6、13族金属或准金属前体包括“硼烷有机胺配合物”。“硼烷有机胺配合物”表示通过使硼烷或乙硼烷与有机胺反应而形成的稳定和挥发性的硼烷配合物。示例性有机胺硼烷配合物包括但不限于硼烷三甲胺配合物、硼烷三乙胺配合物、二甲胺硼烷、硼烷吡啶配合物、硼烷吗啉配合物、硼烷叔丁胺

配合物、硼烷4-甲基吗啉配合物、硼烷N,N-二异丙基乙胺配合物、硼烷乙二胺配合物、2-甲基吡啶硼烷配合物。

[0056] 在某些实施方式中,第4、5、6、13族金属包括铝。在这些实施方式中,前体是选自 $\text{AlCl}_3$ 、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、甲基氯化铝( $\text{MeAlCl}_2$ )、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和三(二乙基氨基)铝(TDEAA)的铝前体。

[0057] 用于形成第4、5、6、13族金属或准金属氮化物膜(例如但不限于氮化铝或氮化硼膜或涂层)的方法是沉积工艺。适合于本文公开的方法的沉积工艺的实例包括但不限于使用本领域已知的设备的等离子体增强ALD(PEALD)或等离子体增强循环CVD(PECCVD)工艺。如本文所用,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,所述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。如本文所用,术语“原子层沉积工艺”是指自限式的(例如,在每个反应循环中沉积的膜材料的量是恒定的)、顺序表面化学作用,其将材料的膜沉积到具有不同组成的衬底上。尽管本文使用的前体、试剂和源有时可以被描述为“气体的”,但应理解,前体可以是液体或固体,其通过直接蒸发、鼓泡或升华在有或者没有惰性气体的情况下被输送到反应器中。在一些情况下,蒸发的前体可以穿过等离子体发生器。在一个实施方式中,使用ALD工艺沉积氮化铝膜。在另一个实施方式中,使用CCVD工艺沉积氮化铝膜。在另一个实施方式中,使用热CVD工艺沉积氮化铝膜。如本文使用的术语“反应器”包括但不限于具有本领域已知的设计和操作的反应室或沉积室。ALD样工艺在本文中被定义为循环CVD工艺,其在衬底上提供高保形氮化铝膜,如通过具有以下至少一个所示的:通过椭率计测量的不均匀性的百分比为约5%或更小,沉积速率为0.1 Å或更大/循环,或其组合。

[0058] 在某些实施方式中,本文公开的方法通过使用在引入到反应器中之前和/或期间分隔前体的PEALD或PECCVD方法而避免前体的过早反应。在这个方面,使用如PEALD或PECCVD工艺的沉积技术沉积第4、5、6、13族金属或准金属氮化物膜。在一个实施方式中,通过将衬底表面交替暴露于一种或多种氮化铝前体、含氮源或其他前体或试剂而通过PEALD工艺沉积膜。膜生长通过表面反应的自限式控制、每种前体或试剂的脉冲长度和沉积温度进行。然而,一旦衬底表面饱和,膜生长停止。

[0059] 在某些实施方式中,第4、5、6、13族金属或准金属氮化物膜包含铝和氮或硼和氮或者镓和氮或者钛和氮化物。在这些实施方式中,使用本文所述的方法沉积的氮化铝或氮化硼或氮化镓膜在含氮源的存在下形成。含氮源可以以至少一种含氮源的形式引入反应器中和/或可以附带地存在于沉积工艺中使用的其他前体中。合适的含氮源气体可以包括例如氮/氩等离子体。在某些实施方式中,含氮源包含以约1至约2000标准立方厘米(sccm)或约1至约1000sccm的流速引入反应器的氮/氩等离子体源气体。可以将含氮源引入约0.1至约100秒的时间。在其中膜通过ALD或循环CVD工艺沉积的实施方式中,前体脉冲可以具有大于0.01秒的脉冲持续时间,并且含氮源可以具有小于0.01秒的脉冲持续时间,而水脉冲持续时间可以具有小于0.01秒的脉冲持续时间。在又一个实施方式中,脉冲之间的吹扫持续时间可以低至0秒,或者连续地脉冲而没有中间的吹扫。

[0060] 在本文所述的方法中,可以原位或远程产生包含含氮气体(例如但不限于氮气和任选的稀有气体,优选原子量大于氮原子量(即28amu)的稀有气体)的含氮等离子体。不希望受任何理论或解释的束缚,据信原子量大于氮原子量的稀有气体的存在产生更多的原子

氮自由基。氮等离子体源气体以约1至约2000平方立方厘米 (sccm) 或约1至约1000sccm或更高的流速引入反应器中。可以将含氮等离子体引入约0.01至约100秒或更长的时间。在实施方式中,前体脉冲可以具有大于0.01秒的脉冲持续时间,并且含氮等离子体可以具有小于0.01秒的脉冲持续时间,而水脉冲持续时间可以具有小于0.01秒的脉冲持续时间。在又一个实施方式中,前体脉冲和氮等离子体之间的吹扫持续时间可以低至0秒。在又一个实施方式中,当可以使用氢等离子体时,可以使用与稀有气体混合的纯氢气(H<sub>2</sub>)原位或远程产生氢等离子体。含有氮气和稀有气体两者的等离子体中稀有气体的重量百分比可以是1重量%至99重量%(例如,约1重量%至约50重量%,约10重量%至约90重量%和在一些情况下约5重量%至约95重量%),而含有氢气和稀有气体两者的等离子体中稀有气体的重量百分比也可以是1重量%至99重量%。

[0061] 不希望受理论束缚,据信含有氮气和稀有气体(如氩气)两者的等离子体可以促进形成第4、5、6、13族金属或准金属介电膜,例如氮化铝膜(其具有较少的氢含量)以及在化学吸附表面的至少一部分上,特别是在结构化衬底的侧壁上提供反应性位点,例如Al-Me或Al-NMe<sub>2</sub>基团,允许在后续沉积循环中将含硅片段锚定到这些反应性位点上,因此促进氮化硅在通孔或沟槽的侧壁或底部上的沉积,并且使60%或更大的阶梯覆盖率成为可能,因为非常难以实现这样的阶梯覆盖率。还据信由电极面积上的等离子体功率定义(例如,对于6“晶片ALD反应器,等离子体功率为450W,假设电极面积与晶片相同,则等离子体密度为约2.5W/cm<sup>2</sup>)且优选低于2W/cm<sup>2</sup>以减少衬底上以及衬底上的任何内置结构的潜在等离子体损伤的等离子体密度仍然产生高质量的氮化铝膜,其可以在半导体制造工艺中实施。本文所述方法的等离子体密度范围为约0.01至约2W/cm<sup>2</sup>,或约0.01至约1.5W/cm<sup>2</sup>,或约0.01至1W/cm<sup>2</sup>。典型的等离子体频率范围为10KHz到2.4GHz,优选10kHz到60MHz。在一些实施方式中,可以使用双RF等离子体:一个是范围为10kHz到1MHz的低频且另一个是选自13.56MHz和27.1MHz的中频。

[0062] 本文所述的沉积方法可以涉及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是不与前体反应的惰性气体。示例性吹扫气体包括但不限于氩气(Ar)、氮气(N<sub>2</sub>)、氦气(He)、氖气(Ne)、氢气(H<sub>2</sub>)及其混合物。在某些实施方式中,用作吹扫气体的惰性气体包括稀有气体。如本文使用的术语“稀有气体”是指见于周期表第18族中的那些气体,并且包括氦气(He)、氖气(Ne)、氩气(Ar)、氙气(Xe)、氪气(Kr)及其混合物。在一个特定实施方式中,用作吹扫气体的稀有气体包含氩气。在这个或其它实施方式中,将包含Ar的吹扫气体以约10至约2000sccm的流速供应至反应器中约0.1至1000秒,由此吹扫未反应的前体材料和可能保留在反应器中的任何副产物。

[0063] 供应前体、含氮源和/或其他前体、源气体和/或试剂的相应步骤可以通过改变供应它们的时间来进行以改变所得膜的化学计量组成。

[0064] 能量被施加到前体、含氮源、还原剂、其他前体或其组合中的至少一种以引发反应并在衬底上形成膜或涂层。这样的能量可以通过使用本领域已知的设备,通过但不限于热、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。在某些实施方式中,次级RF射频源可用于改变衬底表面处的等离子体特性。在其中沉积涉及等离子体的实施方式中,等离子体发生过程可以包括直接等离子体发生过程(其中等离子体在反应器中直接产生)或者远程等离子



体发生过程(其中等离子体在反应器外部产生并被供应到反应器中)。

[0065] 第4、5、6、13族金属或准金属前体、具有式I至IV的有机氨基硅烷或两者可以以各种方式(如鼓泡、蒸气抽吸或直接液体注入(DLI))被递送至反应室,例如单晶片式或分批式PEALD或PECCVD反应器。在一个实施方式中,可以使用液体递送系统。在替代性实施方式中,可以使用组合的液体递送和闪蒸处理单元,例如由MSP Corporation, Shoreview, MN制造的涡轮蒸发器,以使低挥发性材料能够被定量地(volumetrically)递送,这导致可重复的输送和沉积而不使前体热分解。在液体递送方式中,本文所述的前体可以以纯净液体形式递送,或者可以在包含其的溶剂制剂或组合物中使用。因此,在某些实施方式中,前体制剂可以包含具有合适特性(如在给定的最终用途应用中可能期望和有利的)的溶剂组分,以在衬底上形成膜。在本文所述组合物的某些实施方式中,示例性溶剂可以包括但不限于醚、叔胺、烷基烃、芳族烃、叔氨基醚及其组合。在某些实施方式中,有机氨基乙硅烷的沸点与溶剂的沸点之间的差值为40°C或更低。硅前体化合物在溶剂中的重量%可以是1至99重量%,或10至90重量%,或20至80重量%,或30至70重量%,或40至60重量%,或50至50重量%。

[0066] 在某些实施方式中,取决于工艺要求,将从前体罐连接至反应室的气体管线加热至一个或多个温度,并且将具有本文所述的式I至IV的金属前体的容器保持在一个或更多的温度下以用于鼓泡。在其他实施方式中,将包含具有本文所述的式的至少一种氮化铝前体的溶液注入保持在用于直接液体注入的一个或多个温度下的蒸发器中。

[0067] 可以使用氩气和/或其他惰性气体的流作为载气以帮助在前体脉冲期间将至少一种金属前体的蒸气递送到反应室。在某些实施方式中,反应室工艺压力为约2托或更小。在其他实施方式中,反应室工艺压力约为10托或更小。

[0068] 在典型的PEALD或PECCVD或PEALD样工艺中,在最初暴露于氮化铝前体的反应室中的加热器台上加热衬底,例如但不限于氧化硅、碳掺杂氧化硅、柔性衬底或金属氮化物衬底,以允许金属前体化学吸附到衬底表面上。吹扫气体例如氮气、氩气或其他惰性气体从工艺室吹扫掉未被吸附的过量铝。在充分吹扫之后,可以将含氮源引入反应室中以与吸附表面反应,接着进行另一气体吹扫以从反应室除去反应副产物。可以重复工艺循环以达到期望的膜厚度。在其它实施方式中,在真空下抽吸(pumping)可以用于从工艺室除去未吸附的过量铝;在抽吸下充分排空之后,可以将含氮源引入反应室中以与吸附表面反应,接着进行另外的抽空(pump down)吹扫以从该室除去反应副产物。

[0069] 在一个方面中,提供了用于通过等离子体增强原子层沉积或等离子体增强ALD样沉积而沉积铝掺杂氮化硅或镓掺杂氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0070] a. 将衬底提供到反应器中;

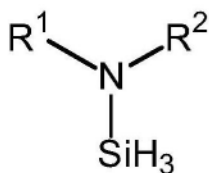
[0071] b. 将选自 $AlCl_3$ 、三甲基铝(TMA)、甲基氯化铝、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓的铝或镓前体在足以与所述衬底相互作用(例如,使所述铝前体反应并提供化学吸附层)的工艺条件下引入所述反应器中;

[0072] c. 吹扫以除去未反应的铝前体;

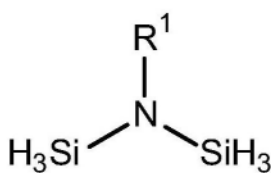
[0073] d. 将含等离子体源引入所述反应器中以与所述化学吸附层的至少一部分反应并提供至少一个反应性位点,其中所述等离子体以约0.01至约1.5W/cm<sup>2</sup>的功率密度产生;

[0074] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器；

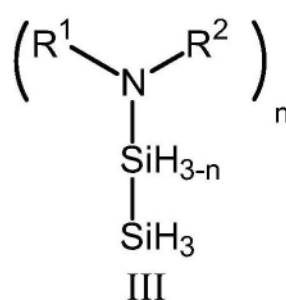
[0075] f. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中：



I



II



III



IV

[0077] 其中R<sup>1</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、吸电子基团、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基甲硅烷基和甲硅烷基；R<sup>2</sup>选自氢、直链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、吸电子基团和C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>芳基；n=1或2；x=0、1、2；y=2、3；并且任选地其中式I、III和IV中的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环；R<sup>3</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>炔基，其中所述有机氨基硅烷前体与所述衬底相互作用（例如，在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层）；

[0078] g. 用吹扫气体吹扫所述反应器；

[0079] h. 将含等离子体源引入所述反应器中以与所述化学吸附层的至少一部分相互作用（例如，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<sup>2</sup>的功率密度产生；和

[0080] i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器；并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。在一些实施方式中，含等离子体源可以以至少一个氮源的形式引入到反应器中和/或可以附带地存在于沉积工艺中使用的其他前体中。合适的含氮源气体可以包括例如氨、单烷基肼、二烷基肼、氮等离子体、氮/氢、氮/氩、氮/氙等离子体、氨等离子体、氮/氨等离子体、氨/氨等离子体、氨/氩等离子体、氨/氮等离子体、NF<sub>3</sub>等离子体、有机胺等离子体及其混合物。在其他实施方式中，等离子体选自氢等离子体、氨等离子体、氮等离子体、氩等离子体、氙等离子体、氢/氨等离子体、氢/氩等离子体及其混合物。在本文所述方法的某些实施方式中，重复步骤b至i以提供厚度为约0.1至约500 Å 或约0.1至约5 Å 或约0.1至约10 Å 或约0.1至约50 Å 或0.1至100 Å 的膜。在一些实施方式中，步骤b至e可以在步骤f至i之前重复许多次，以产生具有更低铝含量（即基于XPS测量，Al含量为10%或更少）的包含交替的氮化铝和氮化硅的纳米层状结构。在这个或另一实施方式中，步骤f到i重复许多次以产生具有较高铝含量（例如，基于XPS测量，Al含量为10%或更高）的包含交替的氮化铝和氮化硅纳米层状结构。在一些实施方式中，含等离子体源可以以至少一个氮源的形式引入到反应器中和/或可以附带地存在于沉积工艺中使用的其他前体中。在本文所述方法的一个特定实施方式中，可以在步骤d或h之前插入选自氢等离子体、氨/氮、氨/氩等离子体、

氢/氛等离子体及其混合物的包含氢的等离子体以帮助除去由铝或硼前体与表面之间的反应产生的烃。在替代性实施方式中,等离子体包括非氢等离子体。在其他实施方式中,与从四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、硅烷和氮沉积的具有小于10原子%硅含量的常规的金属掺杂的含硅和氮的导电膜(例如TiSiN)相反,步骤b中的铝前体可以用金属前体代替以提供金属掺杂的含硅和氮的介电膜。金属前体可以选自:氯化锆( $ZrCl_4$ )、四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、四(二甲基氨基)铪(TDMAH)、四(二乙基氨基)铪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)铪(TEMAH)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、氯化钛( $TiCl_4$ )、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、氯化钽( $TaCl_5$ )、叔丁基亚氨基三(二乙基氨基)钽(TBTDET)、叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TBTDMT)、叔丁基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(TBTEMT)、乙基亚氨基三(二乙基氨基)钽(EITDET)、乙基亚氨基三(二甲基氨基)钽(EITDMT)、乙基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(EITEMT)、叔戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TAIMAT)、叔戊基亚氨基三(二乙基氨基)钽、五(二甲基氨基)钽、叔戊基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽、六氯化钨、五氯化钨、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨及其组合。在其他实施方式中,可以将金属前体在有机氨基硅烷前体之后引入反应器中,即在步骤b中引入有机氨基硅烷前体,而在步骤f中引入金属前体。

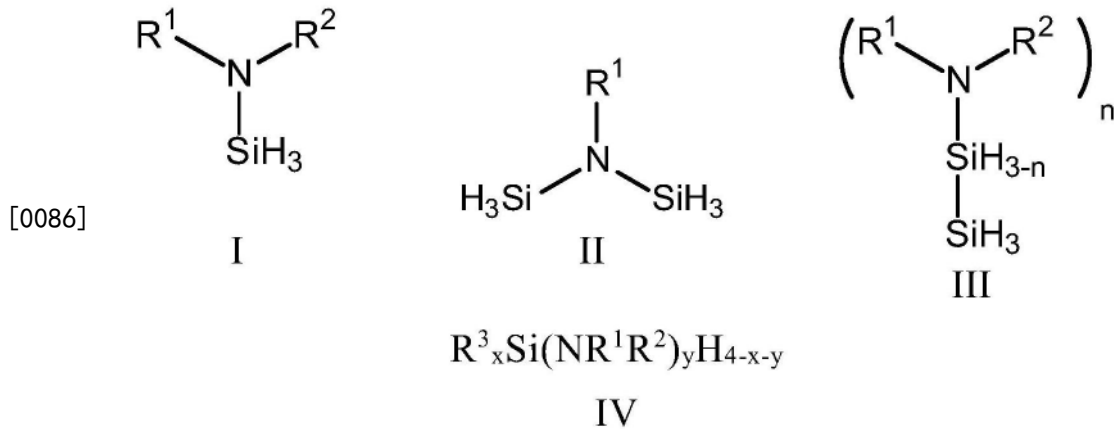
[0081] 另一方面,提供了通过等离子体增强原子层沉积或等离子体增强ALD样沉积而沉积镓掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0082] a. 将衬底提供到反应器中;

[0083] b. 将选自 $AlCl_3$ 、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、甲基氯化铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体的至少一种金属前体引入所述反应器中;

[0084] c. 吹扫以除去未反应的金属前体;

[0085] d. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



[0087] 其中 $R^1$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基； $R^2$ 和 $R^3$ 选自氢、直链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 烯基、直链或支链 $C_3$ 至 $C_6$ 炔基、 $C_1$ 至 $C_6$ 二烷基氨基、 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $C_4$ 至 $C_{10}$ 芳基； $n=1$ 或 $2$ ； $x=0, 1, 2$ ； $y=2, 3$ ；并且任选地其中式I、III和IV中的 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环； $R^3$ 选自直链 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基、支链 $C_3$ 至 $C_{10}$ 烷基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 烯基、直链或支链 $C_2$ 至 $C_{10}$ 炔基，其中所述有机氨基硅烷前体与所述衬底的表面的至少一部分相互作用（例如，在其上反应）以提供化学吸附层；

[0088] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器；

[0089] f. 将含等离子体源引入所述反应器中以与所述化学吸附层的至少一部分相互作用（例如，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 $1.5W/cm^2$ 的功率密度产生；和

[0090] g. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器；并且

[0091] 其中重复步骤b至g直到获得期望厚度的所述膜。在一些实施方式中，含等离子体源可以以至少一个氮源的形式引入到反应器中和/或可以附带地存在于沉积工艺中使用的其他前体中。合适的含氮源气体可以包括例如氨、单烷基胂、二烷基胂、氮等离子体、氮/氢、氮/氨、氮/氩等离子体、氨等离子体、氮/氨等离子体、氨/氨等离子体、氨/氩等离子体、氨/氮等离子体、 $NF_3$ 等离子体、有机胺等离子体及其混合物。在其他实施方式中，等离子体选自氢等离子体、氨等离子体、氩等离子体、氩等离子体、氩等离子体、氢/氨等离子体、氢/氩等离子体及其混合物。在其他实施方式中，可以将金属前体在有机氨基硅烷前体之后引入反应器中，即在步骤b中引入有机氨基硅烷前体，而在步骤f中引入金属前体。

[0092] 上述步骤定义本文描述的方法的一个循环；并且该循环可以重复直到获得期望厚度的膜。在这个或其他实施方式中，应理解，本文所述方法的步骤可以以各种顺序实施，可以顺序或同时（例如，在另一步骤的至少一部分的期间）实施，及其任何组合实施。供应前体和含等离子体源的相应步骤可以通过改变供应它们的持续时间来进行以改变所得氮化物膜的化学计量组成，尽管总是相对于可用的第4、5、6、13族金属或准金属使用小于化学计量量的氮。

[0093] 在某些实施方式中，所得第4、5、6、13族金属或准金属掺杂的氮化硅膜或涂层可以暴露于沉积后处理，例如但不限于等离子体处理、化学处理、紫外光暴露、电子束暴露和/或影响膜的一种或多种性质的其他处理。在本文所述方法的又一个实施方式中，膜或如此沉

积的膜进行处理步骤。处理步骤可以在沉积步骤的至少一部分的期间、沉积步骤之后及其组合的情况下进行。示例性处理步骤包括但不限于通过高温热退火的处理；等离子体处理；紫外 (UV) 光处理；激光；电子束处理及其组合，以影响膜的一个或多个性质。在与在相同条件下用先前公开的硅前体沉积的膜相比时，用本文描述的具有一个或两个 Si-C-Si 键的硅前体沉积的膜具有改善的性质，例如但不限于，低于处理步骤之前的膜的湿蚀刻速率的湿蚀刻速率，或高于处理步骤之前的密度的密度。在一个特定实施方式中，在沉积过程中，如此沉积的膜被间歇地处理。这些间歇的或沉积中的处理可以例如在每个 ALD 循环之后，在每一数量 ALD (例如但不限于一个 (1) ALD 循环，两个 (2) ALD 循环，五个 (5) ALD 循环，十个 (10) 或更多个 ALD 循环，五十个 (50) 或更多个，一百个 (100) 或更多个，五百个 (500) 或更多个) 之后进行。

[0094] 在其中用高温退火步骤处理膜的实施方式中，退火温度比沉积温度高至少 100°C 或更多。在这个或其他实施方式中，退火温度在约 400°C 至约 1000°C 的范围内。在这个或其他实施方式中，退火处理可以在真空 (<760 托)、惰性环境或含氧环境 (例如 H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub>) 中进行。

[0095] 在使膜进行 UV 处理的实施方式中，膜暴露于宽带 UV，或者具有约 150 纳米 (nm) 至约 400 nm 范围波长的 UV 源。在一个特定实施方式中，在达到期望的膜厚度之后，使如此沉积的膜在与沉积室不同的室中暴露于 UV。

[0096] 在其中膜用等离子体处理的实施方式中，等离子体源选自氢等离子体、包含氢和氦的等离子体、包含氢和氩的等离子体、氦等离子体、氩等离子体、氮等离子体、氦等离子体及其组合。

[0097] 如前所述，本文所述的方法可用于在衬底的至少一部分上沉积第 4、5、6、13 族金属或准金属掺杂氮化硅膜。合适的衬底的实例包括但不限于硅、锗、硅/锗、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、OSG、FSG、碳化硅、氢化碳化硅、氮化硅、氢化氮化硅、碳氮化硅、氢化碳氮化硅、硼氮化物、抗反射涂层、光致抗蚀剂、柔性衬底 (如 IGZO)、有机聚合物、多孔有机和无机材料、金属如铜和铝，及扩散屏障层，例如但不限于 TiN、Ti (C)N、TaN、Ta (C)N、Ta、W 或 WN。膜与各种后续处理步骤 (例如化学机械平面化 (CMP) 和各向异性蚀刻过程) 相容。

[0098] 沉积的膜具有应用，其包括但不限于计算机芯片、光学器件、磁性信息存储器、支撑材料或衬底上的涂层、微机电系统 (MEMS)、纳米机电系统、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)。

[0099] 因此，本发明至少提供了以下各项：

[0100] 1. 一种用于在气相沉积方法中沉积铝或镓掺杂的氮化硅膜的方法，所述方法包括以下步骤：

[0101] a. 将衬底提供到反应器中；

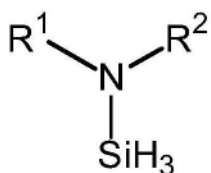
[0102] b. 将选自 AlCl<sub>3</sub>、甲基氯化铝、三甲基铝 (TMA)、三乙基铝、三 (二甲基氨基) 铝 (TDMAA)、三 (二甲基氨基) 铝 (TDMAA)、三 (二乙基氨基) 铝 (TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三 (二甲基氨基) 镓、三 (二乙基氨基) 镓、三 (乙基甲基氨基) 镓和其他挥发性铝或镓前体的金属前体在足以使所述金属前体与所述衬底相互作用的工艺条件下引入所述反应器中；

[0103] c. 吹扫以除去未反应的金属前体；

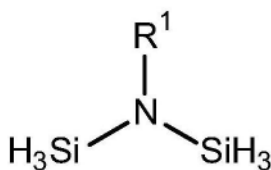
[0104] d. 将含等离子体源引入所述反应器中以与所述衬底的至少一部分相互作用并提供至少一个反应性位点, 其中所述等离子体以约0.01至约1.5W/cm<sup>2</sup>的功率密度产生;

[0105] e. 用吹扫气体吹扫所述反应器;

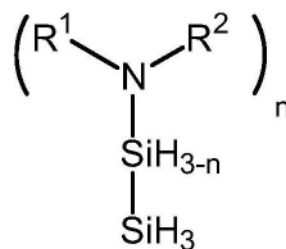
[0106] f. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:



I



II



III



IV

[0108] 其中R<sup>1</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、吸电子基团、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基甲硅烷基和甲硅烷基; R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>选自氢、直链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、吸电子基团和C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>芳基; n=1或2; x=0、1、2; y=2、3; 并且任选地其中式I、III和IV中的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环; R<sup>3</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>炔基, 其中所述有机氨基硅烷前体与所述衬底的表面的至少一部分相互作用;

[0109] g. 用吹扫气体吹扫所述反应器;

[0110] h. 将含等离子体源引入所述反应器中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<sup>2</sup>的功率密度产生; 和;

[0111] i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器; 并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。

[0112] 2. 根据项1所述的方法, 其中所述至少一种有机氨基硅烷前体是选自以下的至少一个成员: 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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)

基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲基氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲基氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷、三甲硅烷基胺和三甲硅烷基胺衍生物。

[0113] 3. 根据项1所述的方法,所述含等离子体源是选自以下的至少一个成员:氮和氩等离子体、氮和氦等离子体、氦等离子体、氮和氦等离子体、氦和氦等离子体、氮和氩等离子体、含 $\text{NF}_3$ 等离子体、含有机胺等离子体及其混合物。

[0114] 4. 根据项1所述的方法,其中所述膜具有约 $2.0\text{g/cc}$ 或更大的密度。

[0115] 5. 根据项1所述的方法,其中所述方法是气相沉积工艺并且选自由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中的至少一种组成的组。

[0116] 6. 根据项1所述的方法,其中所述方法在约 $500^\circ\text{C}$ 或更低的一个或多个温度下进行。

[0117] 7. 根据项1所述的方法,其中所述方法在约 $400^\circ\text{C}$ 或更低的一个或多个温度下进行。

[0118] 8. 根据项1所述的方法,其中所述方法在约 $300^\circ\text{C}$ 或更低的一个或多个温度下进行。

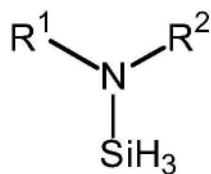
[0119] 9. 一种形成铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅或者镓掺杂氮化硅或镓掺杂碳氮化硅膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0120] a. 将衬底提供到反应器中;

[0121] b. 将选自 $\text{AlCl}_3$ 、三甲基铝(TMA)、三乙基铝、甲基氯化铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体的至少一种铝前体引入所述反应器中;

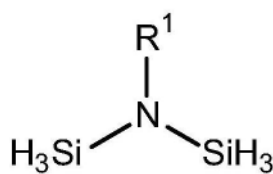
[0122] c. 吹扫以除去未反应的铝前体;

[0123] d. 将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中:

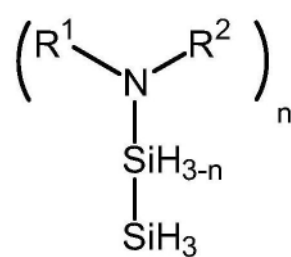


[0124]

I



II



III



IV

[0125] 其中 $\text{R}^1$ 选自直链 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、吸电子基团、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基甲硅烷基和甲硅烷基; $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 选自氢、直链 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_{10}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 烯基、直链或支链 $\text{C}_3$ 至 $\text{C}_6$ 炔基、 $\text{C}_1$ 至 $\text{C}_6$ 二烷基氨基、 $\text{C}_6$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基、吸电子基团和 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{10}$ 芳基; $n=1$ 或 $2$ ;  $x=0, 1, 2$ ;  $y$

=2,3;并且任选地其中式I、III和IV中的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环;R<sup>3</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>炔基,其中所述有机氨基硅烷前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层;

[0126] e.用吹扫气体吹扫所述反应器;

[0127] f.将含等离子体源引入所述反应器中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<sup>2</sup>的功率密度产生;和

[0128] g.任选地用惰性气体吹扫所述反应器;并且其中重复步骤b至i直到获得期望厚度的所述膜。

[0129] 10.根据项9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-甲基硅烷基十氢喹啉、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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷和三甲基硅烷基胺。

[0130] 11.一种用于在低于500°C的温度下通过热原子层沉积来沉积保形金属掺杂氮化硅介电膜的方法,所述方法包括以下步骤:

[0131] a.将衬底提供到反应器中;

[0132] b.将金属前体在足以使所述金属前体反应并提供化学吸附层的工艺条件下引入所述反应器中;

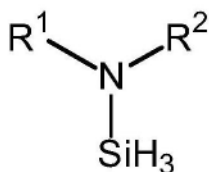
[0133] c.吹扫以除去未反应的金属前体;

[0134] d.将氮源引入所述反应器中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;

[0135] e.用吹扫气体吹扫所述反应器;

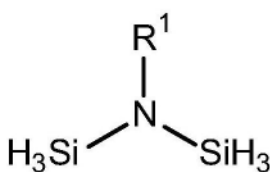
[0136] f.将由下式I至IV表示的有机氨基硅烷前体引入所述反应器中;



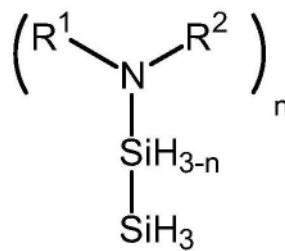


[0137]

I



II



III



IV

[0138] 其中R<sup>1</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、吸电子基团、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基甲硅烷基和甲硅烷基；R<sup>2</sup>选自氢、直链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>烯基、直链或支链C<sub>3</sub>至C<sub>6</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>二烷基氨基、C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基、吸电子基团和C<sub>4</sub>至C<sub>10</sub>芳基；n=1或2；x=0、1、2；y=2、3；并且任选地其中式I、III和IV中的R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>连接在一起以形成选自取代或未取代的芳族环或者取代或未取代的脂族环的环；R<sup>3</sup>选自直链C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基、支链C<sub>3</sub>至C<sub>10</sub>烷基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基、直链或支链C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>炔基，其中所述有机氨基硅烷前体在所述衬底的表面的至少一部分上反应以提供化学吸附层；

[0139] g. 用吹扫气体吹扫所述反应器；

[0140] h. 将包含氮的等离子体源引入所述反应器中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；和

[0141] i. 任选地用惰性气体吹扫所述反应器。

[0142] 12. 根据项11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-叔丁基亚乙基二氨基)乙硅烷、双(异丙基氨基)甲基硅烷、双(异丁基氨基)甲基硅烷、双(仲丁基氨基)甲基硅烷、双(叔丁基氨基)甲基硅烷、双(叔戊基氨基)甲基硅烷、双(环己基氨基)甲基硅烷、双(异丙基氨基)二甲基硅烷、双(异丁基氨基)二甲基硅烷、双(仲丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔丁基氨基)二甲基硅烷、双(叔戊基氨基)二甲基硅烷、和双(环己基氨基)二甲基硅烷、双(二甲氨基)硅烷、双(二乙基氨基)硅烷、双(乙基甲基氨基)硅烷、双(叔丁基氨基)硅烷、三(二甲氨基)硅烷、三(异丙基氨基)硅烷、三甲硅烷基胺和三甲硅烷基胺衍生物。

[0143] 13. 根据项11所述的方法，其中所述至少一种金属前体选自：AlCl<sub>3</sub>、三甲基铝

(TMA)、甲基氯化铝、三乙基铝、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、三(二乙基氨基)铝(TDEAA)、氯化镓、三甲基镓、三乙基镓、三(二甲基氨基)镓、三(二乙基氨基)镓、三(乙基甲基氨基)镓和其他挥发性铝或镓前体、氯化锆( $ZrCl_4$ )、四(二甲基氨基)锆(TDMAZ)、四(二乙基氨基)锆(TDEAZ)、四(乙基甲基氨基)锆(TEMAZ)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)锆、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)锆、四(二甲基氨基)铪(TDMAH)、四(二乙基氨基)铪(TDEAH)、四(乙基甲基氨基)铪(TEMAH)、三(二甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(二乙基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(甲基环戊二烯基)铪、三(乙基甲基氨基)(乙基环戊二烯基)铪、氯化钛( $TiCl_4$ )、四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、四(二乙基氨基)钛(TDEAT)、四(乙基甲基氨基)钛(TEMAT)、氯化钽( $TaCl_5$ )、叔丁基亚氨基三(二乙基氨基)钽(TBTDET)、叔丁基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TBTDMT)、叔丁基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(TBTEMT)、乙基亚氨基三(二乙基氨基)钽(EITDET)、乙基亚氨基三(二甲基氨基)钽(EITDMT)、乙基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽(EITEMT)、叔戊基亚氨基三(二甲基氨基)钽(TAIMAT)、叔戊基亚氨基三(二乙基氨基)钽、五(二甲基氨基)钽、叔戊基亚氨基三(乙基甲基氨基)钽、六氯化钨、五氯化钨、双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(BTBMW)、双(叔丁基亚氨基)双(二乙基氨基)钨、双(叔丁基亚氨基)双(乙基甲基氨基)钨及其组合。

[0144] 14. 根据项11所述的方法,其中所述氮源选自氨、单烷基胍、二烷基胍、叔丁胺、甲胺、乙胺、乙二胺及其混合物。

[0145] 15. 一种根据项1所述的方法形成的膜。

[0146] 16. 一种铝掺杂氮化硅或铝掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0147] 17. 一种镓掺杂氮化硅或镓掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0148] 18. 一种钛掺杂氮化硅或钛掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0149] 19. 一种锆掺杂氮化硅或锆掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0150] 20. 一种铪掺杂氮化硅或铪掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米(g/cc)或更大,氢含量小于20原子重量%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0151] 21. 一种钽掺杂氮化硅或钽掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个

或多个:密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大,氢含量小于20原子重量百分比%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0152] 22.一种钨掺杂氮化硅或钨掺杂碳氮化硅膜,其中所述膜具有以下特征中的一个或多个:密度为2.0克/立方厘米 (g/cc) 或更大,氢含量小于20原子重量百分比%,反射率为1.80或更大,及其组合。

[0153] 以下实施例说明本文所述的用于沉积第4、5、6、13族金属或准金属掺杂氮化硅膜的方法,并且不应限制所附权利要求的范围。

#### [0154] 实施例

[0155] 在以下实施例中,除非另有说明,性质从沉积到中等电阻率(14-17  $\Omega$ -cm)单晶硅晶片衬底上的样品膜获得。使用具有喷淋头设计并使用13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器,或不具有等离子体的交叉流型CN-1反应器(用于比较例)进行所有膜沉积。在典型的工艺条件下,除非另有说明,室压被固定在约1至约5托范围内的压力下。使用额外的惰性气体如氩气或氮气维持室压。使用蒸汽抽吸或Ar鼓泡递送金属前体,并且使用蒸汽抽吸递送有机氨基硅烷前体。所用典型RF功率在150mm晶片基座的电极面积上是125W,以提供0.7W/cm<sup>2</sup>的功率密度。膜沉积包括表1中列出的分别用于热ALD和等离子体增强ALD (PEALD) 的步骤。

[0156] 表1.用于ALD金属掺杂氮化硅介电膜的步骤

步骤	
a	准备反应器并将晶片装载到反应室中
b	将金属前体引入反应室中; 使用额外的惰性气体以保持室压以提供化学吸附层
c	用惰性气体从反应室吹扫未反应的金属前体
d	引入等离子体源以与化学吸附层的表面反应并产生反应性位点
e	吹扫掉反应副产物
f	用惰性气体将有机氨基硅烷前体引入反应室中
g	用惰性气体从反应室吹扫未反应的有机氨基硅烷前体
h	引入等离子体源或氮源以与化学吸附层的表面反应并产生反应性位点
i	吹扫掉反应副产品

[0157] 使用椭率计测量沉积膜的反应指数(RI)和厚度。使用标准方程计算膜不均匀性:不均匀性% = ((最大厚度-最小厚度)/(2\*平均(avg)厚度)) × 100。使用傅立叶变换红外(FTIR)光谱法、X射线光电子能谱(XPS)和动态二次离子质谱(DSIMS)分析膜结构和组成。用X射线反射率(XRR)测量膜的密度。

[0158] 比较例1.使用二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD氮化硅膜

[0159] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。使用蒸气抽吸法将有机氨基硅烷前体二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送至反应室。图案晶片块具有纵横比(AR) = 12:1(例如,AR被定义为通孔或沟槽的深度除以宽度;宽度 ≈ 84 nm, 深度 ≈ 1030 nm)并被用于测试阶梯覆盖率。

ALD循环由以下工艺步骤组成:

- [0161] a. 准备反应器并装载晶片
- [0162] ✓ 室压:2托
- [0163] b. 将有机氨基硅烷前体引入反应器中
- [0164] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0165] ✓ 有机氨基硅烷脉冲:1秒
- [0166] c. 吹扫
- [0167] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0168] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0169] d. 引入等离子体
- [0170] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0171] ✓ 等离子体功率:125W
- [0172] ✓ 等离子体脉冲:10秒
- [0173] e. 吹扫
- [0174] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0175] ✓ 吹扫时间:10秒

[0176] 这些步骤重复1500个循环。膜的横截面的透射电子显微镜 (TEM) 测量显示以下厚度:顶部的氮化硅=235埃( Å ), 对应于氮化硅生长速率为0.16 Å/循环。所得氮化硅的阶梯覆盖率为中部20%和底部42%。

[0177] 实施例1. 使用三甲基铝 (TMA)、二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 和氮等离子体的PEALD 铝掺杂氮化硅膜

[0178] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的前体三甲基铝 (TMA) 和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷 (DIPAS) 递送到反应器中。使用氮等离子体作为等离子体源。图案晶片块具有纵横比 (AR) = 13:1 (例如, AR被定义为通孔或沟槽的深度除以宽度; 宽度=80nm, 深度=1050nm) 并被用于测试阶梯覆盖率。

- [0179] a. 准备反应器并装载晶片
- [0180] ✓ 室压:2托
- [0181] b. 将金属前体引入反应器中
- [0182] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000标准立方厘米 (sccm)
- [0183] ✓ TMA脉冲:0.1秒
- [0184] c. 吹扫
- [0185] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0186] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0187] d. 引入等离子体
- [0188] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0189] ✓ 等离子体功率:125W

- [0190] ✓ 等离子体脉冲:5秒
- [0191] e.吹扫
- [0192] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0193] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0194] f.将有机氨基硅烷前体引入反应器中
- [0195] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0196] ✓ DIPAS前体脉冲:1秒
- [0197] g.吹扫
- [0198] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0199] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0200] h.引入等离子体
- [0201] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0202] ✓ 等离子体功率:125W
- [0203] ✓ 等离子体脉冲:10秒
- [0204] i.吹扫
- [0205] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0206] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0207] 在实施例1中,步骤b至e重复50次,然后是步骤f至i重复1000个循环(即,氮化铝:TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.1s/10s/5\*s/10s,50循环;然后是氮化硅:DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s,1000个循环)。膜的横截面的透射电子显微镜(TEM)测量显示以下厚度:顶部的氮化硅=190埃(Å),对应于氮化硅生长速率为约0.19 Å/循环且氮化铝=18 Å。看起来,氮化铝略微帮助改善氮化硅生长速率,即将生长速率从0.16 Å/循环增加到0.19 Å/循环。氮化硅的阶梯覆盖率:中部11%和底部32%。
- [0208] 比较例2a.使用三甲基铝(TMA)和氮等离子体的PEALD氮化铝膜
- [0209] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。三甲基铝(TMA)用作金属前体且氮等离子体用作等离子体源。使用以下工艺参数进行ALD循环。
- [0210] a.准备反应器并装载晶片
- [0211] ✓ 室压:2托
- [0212] b.将金属前体引入反应器中
- [0213] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0214] ✓ TMA脉冲:0.1秒
- [0215] c.吹扫
- [0216] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm
- [0217] ✓ 吹扫时间:10秒
- [0218] d.引入等离子体
- [0219] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0220] ✓ 等离子体功率:125W

[0221] ✓ 等离子体脉冲:5秒

[0222] e.吹扫

[0223] ✓ N<sub>2</sub>总流量为1000sccm

[0224] ✓ 吹扫时间:10秒

[0225] 步骤b至e分别重复100个循环、200个循环和400个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化铝的生长速率计算为**0.58 Å/循环**。

[0226] 比较例2b.使用二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD氮化硅膜

[0227] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。二异丙基氨基硅烷(DIPAS)用作硅前体且氮等离子体用作等离子体源。ALD循环如下:DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s。循环分别重复250个循环、500个循环、1000个循环和1500个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化硅生长速率计算为**0.15 Å/循环**。

[0228] 实施例2.使用三甲基铝(TMA)、二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0229] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三甲基铝(TMA)和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送到反应器中。采用具有AR=13:1(宽度=80nm,深度=1050nm)的图案晶片块测试阶梯覆盖率。ALD循环由表1中提供的工艺步骤组成,并使用以下工艺参数。

[0230] a.准备反应器并装载晶片

[0231] ✓ 室压:2托

[0232] b.将金属前体引入反应器中

[0233] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0234] ✓ TMA脉冲:0.1秒

[0235] c.吹扫

[0236] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0237] ✓ 吹扫时间:10秒

[0238] d.引入等离子体

[0239] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0240] ✓ 等离子体功率:125W

[0241] ✓ 等离子体脉冲:5秒

[0242] e.吹扫

[0243] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0244] ✓ 吹扫时间:10秒

[0245] f.将有机氨基硅烷前体引入反应器中

[0246] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0247] ✓ DIPAS脉冲:1秒

[0248] g.吹扫

[0249] ✓ N<sub>2</sub>总流量为1000sccm

[0250] ✓ 吹扫时间:10秒

[0251] h.引入等离子体

[0252] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0253] ✓ 等离子体功率:125W

[0254] ✓ 等离子体脉冲:10秒

[0255] i.吹扫

[0256] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0257] ✓ 吹扫时间:10秒

[0258] 在该实施例中,一个超级循环由步骤b至e重复一次的氮化铝和随后步骤f至i重复20次的氮化硅组成(即,超级循环=氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.1s/10s/5\*s/10s)×1个循环+氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)。重复50次该超级循环(即(氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.1s/10s/5\*s/10s)×1个循环)+(氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20)×50个循环)。TEM测量显示以下厚度:顶部的铝掺杂氮化硅=270 Å,对应于氮化硅生长速率为约0.24 Å/循环(假设29 Å氮化铝),证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率:中部56%和底部67%。

[0259] 比较例3a.使用三甲基铝(TMA)和氮等离子体的PEALD氮化铝膜

[0260] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。三甲基铝(TMA)用作金属前体且氮等离子体用作等离子体源。使用以下工艺参数进行ALD循环。

[0261] a.准备反应器并装载晶片

[0262] ✓ 室压:2托

[0263] b.将金属前体引入反应器中

[0264] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0265] ✓ TMA脉冲:0.5秒

[0266] c.吹扫

[0267] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0268] ✓ 吹扫时间:10秒

[0269] d.引入等离子体

[0270] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0271] ✓ 等离子体功率:125W

[0272] ✓ 等离子体脉冲:5秒

[0273] e.吹扫

[0274] ✓ N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0275] ✓吹扫时间:10秒

[0276] 步骤b至e分别重复100个循环、200个循环和300个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化铝的生长速率计算为**0.72 Å/循环**。

[0277] 实施例3.使用三甲基铝(TMA)和二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0278] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三甲基铝(TMA)和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送到反应器中。使用氮等离子体作为等离子体。采用具有AR=13:1(宽度=80nm,深度=1050nm)的图案晶片块测试阶梯覆盖率。在该实验中,一个超级循环由步骤b至e重复一次的氮化铝和随后重复10次步骤f至i组成(即,超级循环=(氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s)×1个循环+(氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×10个循环)。重复该超级循环50次(即(氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s)×1个循环)+(氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×10个循环)×50个循环)。TEM测量显示以下厚度:顶部的铝掺杂氮化硅=**175 Å**,对应于氮化硅生长速率为约**0.28 Å/循环**(假设**36 Å**氮化铝),证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率:中部68%和底部82%;这证明引入金属前体进一步增加阶梯覆盖率。所沉积的铝掺杂氮化硅的二次离子质谱(SIMS)测量显示:Si,31原子%;Al,8.5原子%;N,47原子%;C,2原子%;O,1.7原子%;和H,9.5原子%。

[0279] 比较例4a.使用三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和氮等离子体的PEALD氮化铝膜

[0280] 将硅晶片装载到配有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。三(二甲基氨基)铝(TDMAA)用作金属前体。使用以下工艺参数进行ALD循环。

[0281] a.准备反应器并装载晶片

[0282] ✓室压:2托

[0283] b.将金属前体引入反应器中

[0284] ✓N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0285] ✓TDMAA脉冲:2秒

[0286] c.吹扫

[0287] ✓N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0288] ✓吹扫时间:10秒

[0289] d.引入等离子体

[0290] ✓N<sub>2</sub>总流量:1000sccm

[0291] ✓等离子体功率:125W

[0292] ✓等离子体脉冲:5秒

[0293] e.吹扫

[0294] ✓N<sub>2</sub>总流量:1000sccm



[0295] ✓吹扫时间:10秒

[0296] 步骤b至e分别重复100个循环、200个循环和300个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化铝的生长速率计算为**0.60 Å/循环**。

[0297] 实施例4.使用三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0298] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送到反应器中。氮等离子体用作等离子体。使用具有AR=12:1(宽度=84nm,深度=1030nm)的图案晶片块测试阶梯覆盖率。在该实验中,一个超级循环由步骤b至e重复一次的氮化铝和随后重复10次的步骤f至i组成(即,超级循环=氮化铝:(TDMAA/吹扫/等离子体/吹扫=2s/10s/5\*s/10s)×1个循环+氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×10个循环)。重复100次该超级循环(即(氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=2s/10s/5\*s/10s)×1个循环)+(氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×10个循环)×100个循环)。现参见图1,TEM测量(图1)显示以下厚度:顶部的铝掺杂氮化硅=**320 Å**,对应于氮化硅生长速率为约**0.26 Å/循环**(假设**60 Å**氮化铝),证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率:中部69%和底部78%,也证明引入金属前体进一步增加阶梯覆盖率。

[0299] 比较例5a.使用三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和氨等离子体的PEALD氮化铝膜

[0300] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。三(二甲基氨基)铝(TDMAA)用作金属前体且氨等离子体用作等离子体源。使用以下工艺参数进行ALD循环。

[0301] a.准备反应器并装载晶片

[0302] ✓室压:2托

[0303] b.将金属前体引入反应器中

[0304] ✓氩气总流量:1050sccm

[0305] ✓TDMAA脉冲:2秒

[0306] c.吹扫

[0307] ✓氩气总流量:1000sccm

[0308] ✓吹扫时间:20秒

[0309] d.引入等离子体

[0310] ✓氩气总流量:1000sccm

[0311] ✓氨流量:300sccm

[0312] ✓等离子体功率:125W

[0313] ✓等离子体脉冲:5秒

[0314] e.吹扫

[0315] ✓氩气总流量:1000sccm

[0316] ✓吹扫时间:20秒

[0317] 步骤b至e分别重复100个循环、200个循环和300个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化铝的生长速率计算为**0.74 Å/循环**。

[0318] 比较例5b.使用二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD氮化硅膜

[0319] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。二异丙基氨基硅烷(DIPAS)用作有机氨基硅烷前体且氮等离子体用作等离子体源。将由DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/15s组成的循环重复500个循环以提供**23 Å**,对应于氮化硅生长速率为约**0.046 Å/循环**。

[0320] 实施例5.使用三(二甲基氨基)铝(TDMAA)、二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0321] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三(二甲基氨基)铝(TDMAA)和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送到反应器中。氮等离子体用作等离子体。使用具有AR=14:1(宽度=78nm,深度=1020nm)的图案晶片块测试阶梯覆盖率。在该实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复一次的氮化铝和随后表1中步骤f至i重复10次组成(即,超级循环=氮化铝:(TDMAA/吹扫/等离子体/吹扫=2s/20s/5\*s/20s)×1个循环+氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/15s)×30个循环)。重复100次该超级循环(即(氮化铝:(TDMAA/吹扫/等离子体/吹扫=2s/20s/5\*s/20s)×1个循环)+(氮化硅:(DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/15s)×30个循环)×50个循环)。TEM测量显示以下厚度:顶部的铝掺杂氮化硅=**160 Å**,对应于氮化硅生长速率为约**0.08 Å/循环**(假设**38 Å**氮化铝),证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率:中部69%和底部69%,也证明引入铝前体进一步增加阶梯覆盖率。沉积的铝掺杂氮化硅的二次离子质谱(SIMS)测量显示:Si,21.2原子%;Al,2.6原子%;N,42原子%;C,0.01原子%;O,5.5原子%;H,18.6原子%。

[0322] 比较例6a.使用双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和氮等离子体的PEALD氮化硅膜

[0323] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)用作有机氨基硅烷前体且氮等离子体用作等离子体源。将由BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s组成的循环分别重复500、1000和1500个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化铝的生长速率计算为**0.28 Å/循环**。

[0324] 实施例6.使用三甲基铝(TMA)、双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0325] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300°C。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三甲基铝(TMA)和作为有机氨基硅烷前体的双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)递送到反应器中。使用具有AR=14:1(宽度=74nm,深度=1006nm)的图案晶片块测试阶梯覆盖率。在该实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复一次的氮化铝和随后重复10次的表1中步骤f至i组成(即,超级循环=氮化

铝：(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s) × 1个循环+氮化硅：(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 10个循环)。重复90次该超级循环(即(氮化铝：(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s) × 1个循环)+(氮化硅：(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 10个循环) × 70个循环)。现参见图2, TEM测量(图2)显示以下厚度：顶部的铝掺杂氮化硅=320 Å, 对应于氮化硅生长速率为约0.39 Å/循环(假设50 Å氮化铝), 证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率, 即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率：中部81%和底部94%, 也证明引入TMA进一步增加阶梯覆盖率。沉积的铝掺杂氮化硅的二次离子质谱(SIMS)测量显示：Si, 33.3原子%；Al, 7.1原子%；N, 45.2原子%；C, 2.4原子%；O, 0.7原子%；H, 11.3原子%。

[0326] 比较例7a. 使用三甲基铝(TMA)和氨等离子体的PEALD氮化铝膜

[0327] 将硅晶片加载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中, 并在2托的室压下加热至300°C。三甲基铝(TMA)用作金属前体且氨等离子体用作等离子体源。使用以下工艺参数进行ALD循环。

[0328] a. 准备反应器并装载晶片

[0329] ✓ 室压: 2托

[0330] b. 将金属前体引入反应器中

[0331] ✓ 氩气总流量: 1000sccm

[0332] ✓ TMA脉冲: 0.5秒

[0333] c. 吹扫

[0334] ✓ 氩气总流量: 1000sccm

[0335] ✓ 吹扫时间: 10秒

[0336] d. 引入等离子体

[0337] ✓ 氩气总流量: 1000sccm

[0338] ✓ 氨气流量: 500sccm

[0339] ✓ 等离子体功率: 125W

[0340] ✓ 等离子体脉冲: 5秒

[0341] e. 吹扫

[0342] ✓ 氩气总流量: 1000sccm

[0343] ✓ 吹扫时间: 10秒

[0344] 步骤b至e分别重复200个循环和300个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图, 氮化铝的生长速率计算为1.21 Å/循环。

[0345] 比较例7b. 使用双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和氨等离子体的PEALD氮化硅膜

[0346] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中, 并在2托的室压下加热至300°C。双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)用作有机氨基硅烷前体且氨等离子体用作等离子体源。将由BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/15s组成的循环重复500、1000和1500个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图, 氮化硅生长速率计算为0.045 Å/循环。

[0347] 实施例7. 使用三甲基铝 (TMA)、双(叔丁基氨基)硅烷 (BTBAS) 和氮等离子体的PEALD铝掺杂氮化硅膜

[0348] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三甲基铝 (TMA) 和作为有机氨基硅烷前体的双(叔丁基氨基)硅烷 (BTBAS) 递送到反应器中。氮等离子体用作等离子体。使用具有AR=14:1 (宽度=74nm,深度=1006nm) 的图案晶片块测试阶梯覆盖率。在该实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复一次的氮化铝和随后重复10次的表1中步骤f至i组成(即,超级循环=氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s)×1个循环+氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)。重复45次该超级循环(即(氮化铝:(TMA/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/5\*s/10s)×1个循环)+(氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)×45个循环)。TEM测量显示以下厚度:顶部的铝掺杂氮化硅=160 Å,对应于氮化硅生长速率为约0.12 Å/循环(假设55 Å氮化铝),证明通过交替沉积氮化铝和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化铝层增强氮化硅的沉积。阶梯覆盖率:中部88%和底部91%,也证明引入TMA进一步增加阶梯覆盖率。

[0349] 比较例8a. 使用二异丙基氨基乙硅烷 (DIPADS) 和氮等离子体的PEALD氮化硅膜

[0350] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。二异丙基氨基乙硅烷 (DIPADS) 用作硅前体且氮等离子体用作等离子体。ALD循环如下:DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/15\*s/5s。循环分别重复250个循环、500个循环和750个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化硅的生长速率计算为0.38 Å/循环。

[0351] 比较例8b. 使用三甲基镓 (TMGa) 和氮等离子体的PEALD氮化镓膜

[0352] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。三甲基镓用作镓前体且氮等离子体用作等离子体。ALD循环如下:TMGa/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/15\*s/5s。循环分别重复100个循环、200个循环和400个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图,氮化镓的生长速率计算为0.42 Å/循环。

[0353] 实施例8. 使用三甲基镓 (TMGa)、二异丙基氨基乙硅烷 (DIPADS) 和氮等离子体的PEALD镓掺杂氮化硅膜

[0354] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。使用蒸汽抽吸方法将作为金属前体的三甲基镓 (TMGa) 和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基乙硅烷 (DIPADS) 递送到反应器中。在该实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复一次的氮化镓和随后重复20次的表1中步骤f至i组成(即,超级循环=氮化镓:(TMGa/吹扫/等离子体/吹扫=0.5/10s/15\*s/5s)×1个循环+氮化硅:(DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/15\*s/5s)×20个循环)。重复25次该超级循环(即(氮化镓:(TMGa/吹扫/等离子体/吹扫=0.5/10s/15\*s/5s)×1个循环)+(氮化硅:(DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/15\*s/5s)×20个循环)×25个循环)。TEM测量显示以下厚度:镓掺杂氮化硅=250 Å,对应于氮化硅生长速率为约0.48 Å/循环(与仅使

用DIPADS的PEALD氮化硅相比增加约28%) (假设**11 Å**氮化镓), 证明通过交替沉积氮化镓和氮化硅显著改善氮化硅生长速率, 即沉积的氮化镓层增强氮化硅的沉积。在另一个实验中, 一个超级循环由表1中步骤b至e重复一次的氮化镓和随后重复5次的表1中步骤f至i组成(即, 超级循环=氮化镓: (TMGa/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/15\*s/5s) × 1个循环+氮化硅: (DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/15\*s/5s) × 5个循环)。重复100次该超级循环(即(氮化镓: (TMGa/吹扫/等离子体/吹扫=0.5s/10s/15\*s/5s) × 1个循环)+(氮化硅: (DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/15\*s/5s) × 5个循环) × 100个循环)。TEM测量显示以下厚度: 镓掺杂氮化硅=**320 Å**, 对应于氮化硅生长速率为约**0.56 Å/循环**(与仅使用DIPADS的PEALD氮化硅相比增加约47%) (假设**42 Å**氮化镓), 证明通过交替沉积氮化镓和氮化硅显著改善氮化硅生长速率, 即沉积的氮化镓层显著增强氮化硅的沉积。

[0355] 比较例9a. 使用四(二甲基氨基)钛(TDMAT)和氮等离子体的PEALD氮化钛膜

[0356] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中, 并在2托的室压下加热至300°C。TDMAT用作钛前体且氮等离子体用作等离子体源。ALD循环如下: TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s。循环分别重复50个循环、100个循环和200个循环。从厚度相对于循环次数的曲线图, 氮化钛的生长速率计算为**1.11 Å/循环**。

[0357] 实施例9. 使用四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、二异丙基氨基硅烷(DIPAS)和氮等离子体的PEALD钛掺杂氮化硅膜

[0358] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中, 并在2托的室压下加热至300°C。使用Ar鼓泡(Ar流速=50sccm)和蒸汽抽吸方法分别将作为金属前体的四(二甲基氨基)钛(TDMAT)和作为有机氨基硅烷前体的二异丙基氨基硅烷(DIPAS)递送到反应器中。在该实验中, 一个超级循环由表1中步骤b至e重复两次的氮化钛和随后重复20次的表1中步骤f至i组成(即, 超级循环=氮化钛: (TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s) × 2个循环+氮化硅: (DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 20个循环)。重复40次该超级循环(即(氮化钛: (TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s) × 2个循环)+(氮化硅: (DIPADS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 20个循环) × 40个循环)。TEM测量显示以下厚度: 钛掺杂氮化硅=**230 Å**, 基于氮化钛**36 Å**的XRF测量结果, 对应于氮化硅生长速率为约**0.24 Å/循环**, 证明通过交替沉积氮化钛和氮化硅显著改善氮化硅生长速率, 即沉积的氮化钛层增强氮化硅的沉积。在另一个实验中, 一个超级循环由表1中步骤b至e重复3次的氮化钛和随后重复20次的表1中步骤f至i组成(即, 超级循环=氮化钛: (TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s) × 3个循环+氮化硅: (DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 20个循环)。重复40次该超级循环(即(氮化钛: (TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s) × 3个循环)+(氮化硅: (DIPAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s) × 20个循环) × 40个循环)。TEM测量显示以下厚度: 钛掺杂氮化硅=**285 Å**, 基于氮化钛**65 Å**的XRF测量结果, 对应于氮化硅生长速率为约**0.28 Å/循环**(与仅使用DIPAS的PEALD氮化硅相比增加约26%), 证明通过交替沉积氮化钛和氮化硅显著改善氮化硅生长速率, 即沉积的氮化钛层显著增强氮化硅的沉积。

[0359] 实施例10.使用四(二甲基氨基)钛(TDMAT)、双(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)和氮等离子体的PEALD钛掺杂氮化硅膜

[0360] 将硅晶片装载到配备有喷淋头设计与13.56MHz直接等离子体的CN-1反应器中,并在2托的室压下加热至300℃。使用Ar鼓泡(Ar流速=50sccm)和蒸汽抽吸方法分别将作为金属前体的四(二甲基氨基)钛(TDMAT)和作为有机氨基硅烷前体的二-(叔丁基氨基)硅烷(BTBAS)递送到反应器中。在该实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复两次的氮化钛和随后重复20次的表1中步骤f至i组成(即,超级循环=氮化钛:(TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s)×2个循环+氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)。重复40次该超级循环(即(氮化钛:(TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s)×2个循环)+(氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)×40个循环)。TEM测量显示以下厚度:钛掺杂氮化硅=265 Å,基于氮化钛35 Å的XRF测量结果,对应于氮化硅生长速率为约0.29Å/循环(与仅使用BTBAS的PEALD氮化硅相比增加约26%),证明通过交替沉积氮化钛和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化钛层增强氮化硅的沉积。在另一个实验中,一个超级循环由表1中步骤b至e重复3次的氮化钛和随后重复20次的表1中步骤f至i组成(即,超级循环=氮化钛:(TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s)×3个循环+氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)。重复40次该超级循环(即(氮化钛:(TDMAT/吹扫/等离子体/吹扫=1s/20s/5\*s/10s)×3个循环)+(氮化硅:(BTBAS/吹扫/等离子体/吹扫=1.0s/10s/10\*s/10s)×20个循环)×40个循环)。TEM测量显示以下厚度:钛掺杂氮化硅=305 Å,基于氮化钛62 Å的XRF测量结果,对应于氮化硅生长速率为约0.30Å/循环(与仅使用BTBAS的PEALD氮化硅相比增加约30%),证明通过交替沉积氮化钛和氮化硅显著改善氮化硅生长速率,即沉积的氮化钛层显著增强氮化硅的沉积。

[0361] 虽然已经参照某些方面或实施方式描述本发明,但本领域技术人员应理解,在不脱离本发明的范围的情况下可以作出各种改变并且可以用等同方式替换其要素。另外,在不脱离本发明的实质范围的情况下,可以作出许多修改以使特定情况或材料适应本发明的教导。因此,意图的是本发明不限于特定实施方式,而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方式。

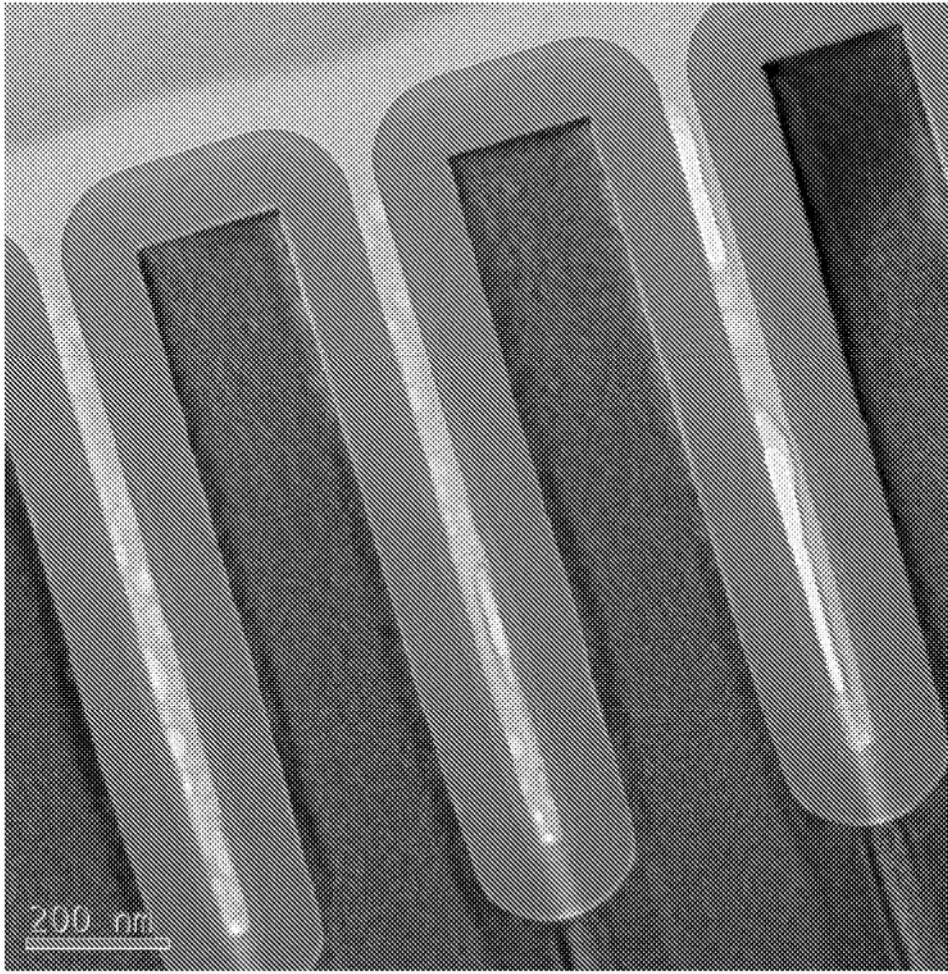


图1

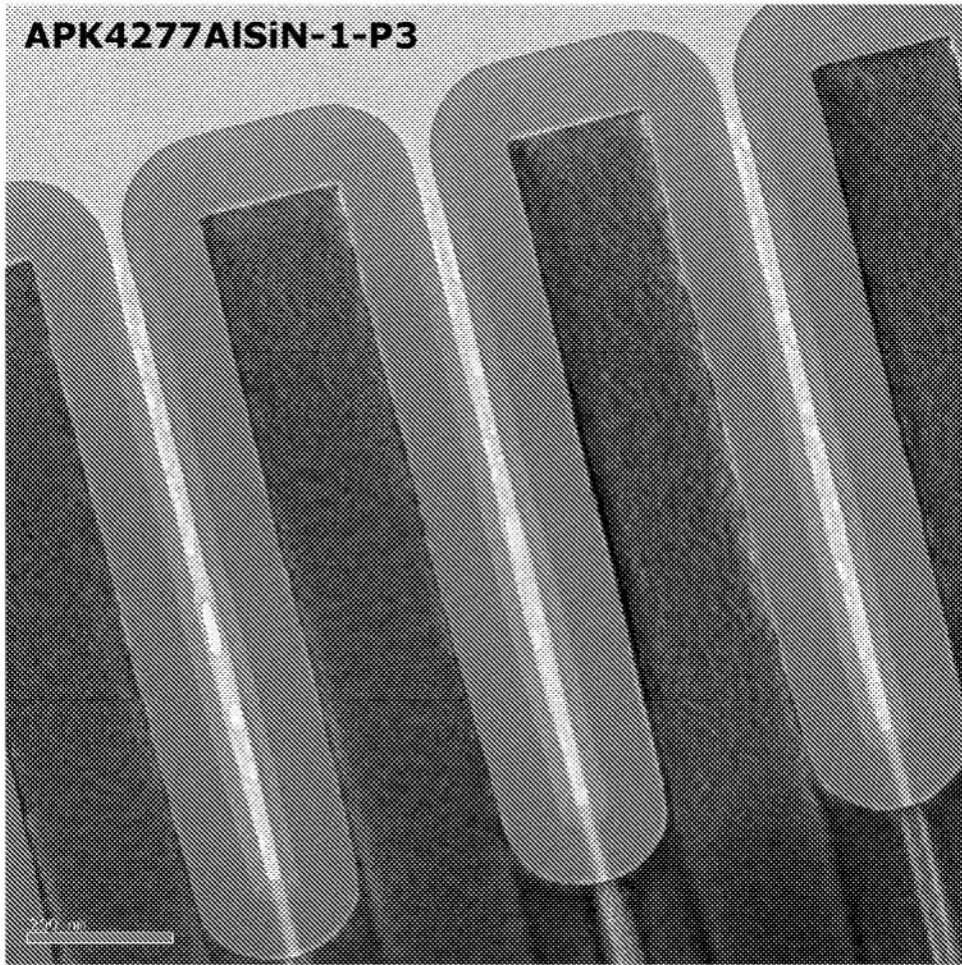


图2