



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102668045 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 12

(21) 申请号 201080057867. 0

代理人 胡林岭 刘佳

(22) 申请日 2010. 11. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/265, 865 2009. 12. 02 US

12/836, 991 2010. 07. 15 US

H01L 21/3115(2006. 01)

H01L 21/316(2006. 01)

H01L 21/318(2006. 01)

H01L 21/205(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/056401 2010. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02011/068652 EN 2011. 06. 09

(71) 申请人 应用材料公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 N·K·英格尔 A·B·马利克

E·O·索利斯 N·科瓦斯基

O·柳比莫瓦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 6 页

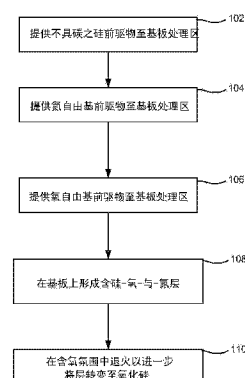
(54) 发明名称

不含碳自由基成分 CVD 膜的氧掺杂

(57) 摘要

描述形成氧化硅层的方法。方法包括将自由基前体与自由基氧前体两者同时与不含碳的含硅前体结合的步骤。自由基前体与含硅前体之一包含氮。方法造成沉积含硅-氧-与-氮层于基板上。接着提高含硅-氧-与-氮层的氧含量以形成可能含有非常少量氮的氧化硅层。可在不同等离子体或相同等离子体中产生自由基氧前体与自由基前体。通过在含氧气氛存在下退火层而引起氧含量的提高,并通过在惰性环境中将温度提至更高而进一步提高薄膜的密度。

100



1. 一种在基板上形成氧化硅层的方法,该基板在基板处理腔室中的不含等离子体的基板处理区中,该方法包括:

将含氢前体流入第一等离子体区以产生自由基前体,同时将含氧前体流入第二等离子体区以产生自由基氧前体;

在所述不含等离子体的基板处理区中将所述自由基前体与所述自由基氧前体同时与不含碳的含硅前体结合,其中所述含氢前体与所述不含碳的含硅前体中的至少一个包含氮;

在所述基板上沉积含硅-氧-与-氮层;及

在含氧气氛中与退火温度下退火所述含硅-氧-与-氮层,以提高氧含量并降低氮含量以形成氧化硅层。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述退火温度在约500°C与约1100°C之间,而所述含氧气氛包括O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、NO、NO₂、N₂O与从这些材料衍生的自由基物种中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一等离子体区是所述第二等离子体区,以致所述自由基前体与所述自由基氧前体在相同的等离子体中产生。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二等离子体区在所述基板处理腔室外的远端等离子体系统(RPS)中,且所述自由基氧前体不通过所述第一等离子体区而进入所述不含等离子体的基板处理区。

5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第二等离子体区在所述基板处理腔室外的远端等离子体系统(RPS)中,且所述自由基氧前体在透过亦由所述自由基前体所应用的通道进入所述不含等离子体的基板处理区之前,进入所述第二等离子体区以被进一步被激发。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含硅-氧-与-氮层的沉积速率为大于或约2000 Å/分钟。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含硅-氧-与-氮层的沉积速率为大于或约3000 Å/分钟。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含硅-氧-与-氮层的沉积速率为大于或约4000 Å/分钟。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含硅-氧-与-氮层包括不含碳的Si-O-N-H层。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含氧前体包括O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、NO、NO₂、N₂O与从这些材料衍生的自由基物种的至少一种。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,相对于在相似条件但不具有所述自由基氧前体下生成的薄膜,所述氧化硅薄膜的介电常数更一致地横跨所述薄膜。

12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述基板以宽度约50nm或更小的沟槽加以图案化,而所述硅-氧-与-氮层在沉积过程中是可流动的并填充所述沟槽。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于,所述沟槽中的所述氧化硅层基本上不含空隙。

14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一等离子体区在所述基板处理腔室外的远端等离子体系统(RPS)中。

15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一等离子体区是所述基板处理腔室的分隔部分,所述分隔部分通过喷头与所述不含等离子体的基板处理区分隔。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还包括在含臭氧气氛中且同时将温度维持在低于约 400° C 下硬化所述薄膜的操作。

不含碳自由基成分 CVD 膜的氧掺杂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请为 2010 年 7 月 15 日提交的名称为“OXYGEN-DOPING FOR NON-CARBON RADICAL-COMPONENT CVD FILMS(不含碳自由基成分 CVD 膜的氧掺杂)”的美国专利申请号 12/836,991 的 PCT 申请,并且主张 Nitin Ingle 等人于 2009 年 12 月 2 日提交的名称为“OXYGEN-DOPING FOR NON-CARBON FCVD FILMS(不含碳 FCVD 膜的氧掺杂)”的美国临时专利申请号 61/265,865 的优先权,该申请的全文出于所有目的通过引用结合于此。

[0003] 发明背景

[0004] 自从半导体数十年前问世以来,半导体器件几何的尺寸已经剧烈地减小。当代半导体制造设备常规地生产 45nm、32nm 与 28nm 特征尺寸的器件,而正在研发与实现新设备以制造更小几何的器件。特征尺寸的减小造成器件上的结构特征具有减小的空间尺寸。器件上间隙与沟槽的宽度缩小到一个程度,此时间隙深度与间隙宽度的深宽比将变得足够高,从而难以用介电材料填充间隙。在间隙完成填充之前,沉积的介电材料倾向于阻塞在顶部,从而在间隙中段产生空隙或裂缝。

[0005] 这几年来,已经发展出许多技术用来避免介电材料阻塞在间隙顶部,或者“愈合”已经形成的空隙或裂缝。一种方法已经由高流动性前体材料着手,该材料可在液相中施加于旋转基板表面(例如,SOG 沉积技术)。这些可流动的前体可流入并填充非常小的基板间隙而不会形成空隙或小裂缝。然而,一旦沉积这些高流动性材料后,这些材料必须被硬化成固体介电材料。

[0006] 许多实例中,硬化工艺包括加热处理,以从已沉积材料移除碳与羟基团而留下固体介电质,例如氧化硅。不幸的是,离开的碳与羟基物种通常在硬化的介电质中留下孔,这会降低最终材料的品质。此外,硬化的介电质亦倾向缩小体积,这会在介电质与周围基板的界面处留下裂缝与空间。某些实例中,硬化的介电质的体积可减少 40% 或更多。

[0007] 因此,需要新的沉积工艺与材料以在结构化的基板上形成介电材料,而不会在基板间隙与沟槽中产生空隙、裂缝或两者。亦需要体积缩小较少的硬化流动性介电材料的材料与方法。本申请可解决此需求与其他需求。

发明内容

[0008] 描述形成氧化硅层的方法。方法包括将自由基前体与自由基氧前体两者同时与不含碳的含硅前体结合的步骤。自由基前体与含硅前体之一包含氮。方法造成沉积含硅-氧-与-氮层于基板上。接着提高含硅-氧-与-氮层的氧含量以形成可能含有非常少量氮的氧化硅层。可在不同等离子体或相同等离子体中产生自由基氧前体与自由基前体。通过在含氧气氛存在下退火层而引起氧含量的提高,并通过在惰性环境中将温度提至更高而进一步提高薄膜的密度。

[0009] 本发明实施例包括在基板处理腔室中不含等离子体的基板处理区中的基板上形成氧化硅层的方法。方法包括将含氢前体流入第一等离子体区以产生自由基前体,同时将含氧前体流入第二等离子体区以产生自由基氧前体;在不含等离子体的基板处理区中将自

由基前体与自由基氧前体同时与不含碳的含硅前体结合。含氢前体与不含碳的含硅前体中的至少一者包含氮。方法更包括在基板上沉积含硅-氧-与-氮层,并在含氧气氛中在退火温度下退火含硅-氧-与-氮层,以提高氧含量并降低氮含量以形成氧化硅层。

[0010] 额外实施例与特征部分由下方叙述提出,而部分将由本领域的技术人员在检阅说明书后而显而易见或可由执行本发明而知悉。可通过本说明书所述的手段、组合与方法来理解并达成本发明的特征与优点。

附图说明

[0011] 可通过参照本说明书剩余部分与图式来进一步理解本发明的性质与优点,其中相似的附图标记在多个附图中用来代表相似的部件。

[0012] 图 1 是描述根据本发明实施例制造氧化硅薄膜的所选步骤的流程图;

[0013] 图 2 是描述根据本发明实施例利用腔室等离子体区形成氧化硅薄膜的所选步骤的另一流程图;

[0014] 图 3 是根据本发明实施例在沉积过程中供应与不供应 O_2 所得的 FTIR 光谱图式;

[0015] 图 4 显示根据本发明实施例的基板处理系统;

[0016] 图 5A 显示根据本发明实施例的基板处理腔室;

[0017] 图 5B 显示根据本发明实施例的基板处理腔室的喷头。

[0018] 发明的详细描述

[0019] 描述形成氧化硅层的方法。方法包括将自由基前体与自由基氧前体两者同时与不含碳的含硅前体结合的步骤。自由基前体与含硅前体之一包含氮。方法造成沉积含硅-氧-与-氮层于基板上。接着提高含硅-氧-与-氮层的氧含量以形成可能含有非常少量氮的氧化硅层。可在不同等离子体或相同等离子体中产生自由基氧前体与自由基前体。通过在含氧气氛存在下退火层而引起氧含量的提高,并通过在惰性环境中将温度提至更高而进一步提高薄膜的密度。

[0020] 不将权利要求的覆盖范围局限在可能正确或可能不是完全正确的假设机制下,某些细节的论述可证明有益的。通过在不含等离子体区中将自由基前体与不含碳的含硅-与-氮前体结合(不具有自由基氧前体)形成的薄膜可造成含硅-与-氮薄膜的形成。此沉积方法可造成相当开放的网络,该网络可通过在臭氧中且低温下硬化薄膜并随后在含氧气氛中且较高温度下退火薄膜而让含硅-与-氮薄膜被转换成氧化硅。开放网络可让臭氧更深地穿入薄膜中,从而在基板方向中延伸氧化物转换。在薄膜形成中同时导入自由基氧前体造成氧存在于整个含硅-氧-与-氮薄膜的开放网络中。刚沉积薄膜中存在氧可降低随后处理过程中必须流过开放网络以将薄膜转换成氧化硅的氧的数量。同时暴露于自由基氧可用以均质化氧含量、降低折射率、提高沉积速率并可让硬化步骤简化或甚至移除。

[0021] 示范性氧化硅形成处理

[0022] 图 1 是显示根据本发明实施例制造氧化硅薄膜的方法 100 中所选步骤的流程图。方法 100 包括提供不含碳的硅前体至不含等离子体的基板处理区 102。举例而言,不含碳的硅前体可为硅-与-氮前体、硅-与-氢前体、或含硅-氮-与-氢前体,以及其他种类的硅前体。硅-前体除了不含碳外,还可不含氧。缺少氧造成前体形成的硅-与-氮层中较低的硅烷醇(Si-OH)基团浓度。沉积的薄膜中的过量硅烷醇基团可造成在从沉积的层中移

除羟(-OH)基团的沉积后步骤过程中孔洞与收缩的增加。

[0023] 不含碳的硅前体的具体示例可包括甲硅烷基-胺,诸如 $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_3)$ 、 $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$ (即 DSA)与 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ (即 TSA),以及其它甲硅烷基-胺。不同实施例中,甲硅烷基-胺的流速可大于或约 200sccm、大于或约 300sccm、大于或约 500sccm、或者大于或约 700sccm。本文提及的所有流速参照双腔室 300mm 基板处理系统。单晶圆系统将需要这些流速的一半,而其他晶圆尺寸将需要与处理区成比例的流速。这些甲硅烷基-胺可与作为载气、反应气体或两者的额外气体混合。这些额外气体的示例可包括 H_2 、 N_2 、 NH_3 、He、与 Ar,以及其他气体。不含碳的硅前体的示例亦可包括硅烷(SiH_4),单独或与其他含硅气体(例如, $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)、含氢气体(例如, H_2)和/或含氮气体(例如, N_2 、 NH_3)混合。不含碳的硅前体亦包括乙硅烷、丙硅烷、甚至更高阶硅烷、与氯化硅烷,单独或彼此组合或与前述不含碳的硅前体组合。

[0024] 亦提供自由基氮前体至不含等离子体的基板处理区 104。自由基氮前体是由更稳定的含氮前体在不含等离子体的基板处理区外产生的含氮自由基前体。举例而言,可在腔室等离子体区或处理腔室外的远端等离子体系统(RPS)中活化包含 NH_3 和/或联氨(N_2H_4)的相对稳定的含氮前体以形成自由基氮前体,接着将自由基氮前体传送至不含等离子体的基板处理区。不同实施例中,稳定氮前体亦可为包括 NH_3 和 N_2 、 NH_3 和 H_2 、 NH_3 和 N_2 和 H_2 、与 N_2 和 H_2 的混合物。联氨亦可用于取代与 N_2 与 H_2 的混合物中的 NH_3 或与 NH_3 结合。不同实施例中,稳定氮前体的流速可大于或约 200sccm、大于或约 300sccm、大于或约 500sccm、或者大于或约 700sccm。在腔室等离子体区中产生的自由基氮前体可为 $\cdot\text{N}$ 、 $\cdot\text{NH}$ 、 $\cdot\text{NH}_2$ 等等中的一或多个,并亦可伴随有等离子体中形成的离子化物种。

[0025] 应用腔室等离子体区的实施例中,自由基氮前体在与沉积区相隔的基板处理区的部分中产生,沉积区中前体混合并反应以沉积硅-与-氮层于沉积基板(例如,半导体晶圆)上。

[0026] 同时提供自由基氧前体至不含等离子体的基板处理区 106。自由基氧前体是由更稳定的含氧前体在不含等离子体的基板处理区外产生的含氧自由基前体。举例而言,可在腔室等离子体区或处理腔室外的远端等离子体系统(RPS)中活化包含 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 NO_2 和/或 N_2O 的稳定含氧前体化合物以形成自由基氧前体,接着将自由基氧前体传送进入不含等离子体的基板处理区。可在与自由基氮前体相同的等离子体(腔室等离子体区或共用的 RPS)中产生自由基氧前体,在这种情况下更稳定的含氧前体与更稳定的含氮前体可在等离子体区中结合或者结合并一起流入等离子体区。或者,可在不同的等离子体区中产生自由基氧前体,举例而言,可在 RPS 中产生自由基氧前体而在腔室等离子体区中产生自由基氮前体。不同实施例中,稳定氧前体的流速可大于或约 50sccm、大于或约 100sccm、大于或约 150sccm、大于或约 200sccm、或者大于或约 250sccm。不同实施例中,稳定氧前体的流速可小于或约 600sccm、小于或约 500sccm、小于或约 400sccm、或者小于或约 300sccm。根据额外揭露实施例,这些上限任一者可与下限任一者组合以形成稳定氧前体的流速的额外范围。

[0027] 一般而言,不包括氮的自由基前体亦可让含硅-与-氮层形成。若自由基前体包括与上述供应至远端等离子体区的前体一起供应的氮,则自由基前体可为自由基氮前体。自由基前体在与沉积区分隔的反应腔室的部分中产生,沉积区中前体混合并反应以沉积硅-与-氮层于沉积基板(例如,半导体晶圆)上。自由基前体是自由基氮前体的实施例

中,将稳定氮前体流入远端等离子体区并由等离子体所激发。稳定氮前体(与自由基氮前体)亦可伴随有载气,诸如氢(H_2)、氮(N_2)、氩、氦等。揭露实施例中,已经发现自实质上由氮(N_2)组成的输入气体(具有或不具有额外载气)形成的自由基氮前体可产生有利的薄膜。在含硅前体包含氮的实施例中,亦可以用实质上由氢(H_2)(与选择性的惰性载气)组成的输入气体形成的自由基前体来取代自由基氮前体。

[0028] 基板处理区中,自由基氮前体与自由基氧前体的同时流动与不含碳的硅前体(尚未由等离子体明显地激发)混合并反应以沉积含硅-氧-与-氮薄膜于沉积基板上108。沉积的含硅-与-氮薄膜可以低流速(低沉积速率)共形地沉积。其他实施例中,沉积的含硅-与-氮薄膜具有与传统氮化硅(Si_3N_4)薄膜沉积技术不同的可流动特征。形成的可流动特性可让薄膜流入基板的沉积表面上窄的间隙沟槽与其他结构。

[0029] 流动性可起源于将自由基前体与不含碳的硅前体混合导致的多种特性。这些特性可包括沉积薄膜中显著的氢成分和/或短链聚硅氮烷聚合物的存在。这些短链在薄膜的形成过程中与之后生长并键结成网状以形成更密集的介电材料。举例而言,沉积的薄膜可具有硅氮烷-类型Si-NH-Si主链(即,Si-N-H薄膜)。当硅前体与自由基前体两者均不含碳时,沉积的含硅-与-氮薄膜亦基本上不含碳。当然,“不含碳”并不必然意味着薄膜甚至没有微量的碳。碳污染物可能存在于前体材料中,由此进入沉积的硅-与-氮前体。然而,这些碳杂质的量远低于具有碳基团的硅前体(诸如,TEOS、TMDSO等等)中所发现的量。沉积的含硅-氧-与-氮薄膜的流动性并不明显受到本文所列实施例中所述流速的牵累。

[0030] 在含硅-氧-与-氮层的沉积后,可在含氧气氛中退火沉积基板110。沉积基板可保持于相同基板处理区中用于在导入含氧气氛时硬化,或者基板可传送至导入含氧气氛的不同腔室中。含氧气氛可包括含氧气体中的一种或多种,含氧气体诸如氧分子(O_2)、臭氧(O_3)、水蒸汽(H_2O)、过氧化氢(H_2O_2)与氮氧化物(NO 、 NO_2 等),以及其他含氧气体。含氧气氛亦可包括自由基氧与羟基物种,诸如氧原子(O)、氢氧化物(OH)等,这些可在远端产生并传送进入基板腔室。亦可存在含氧物种的离子。不同实施例中,基板的氧退火温度可小于或约 $1100^\circ C$ 、小于或约 $1000^\circ C$ 、小于或约 $900^\circ C$ 或者小于或约 $800^\circ C$ 。不同实施例中,基板的温度可大于或约 $500^\circ C$ 、大于或约 $600^\circ C$ 、大于或约 $700^\circ C$ 或者大于或约 $800^\circ C$ 。再一次,根据额外揭露实施例,上限任一者可与下限任一者组合以形成基板温度的额外范围。

[0031] 氧退火过程中,等离子体可存在于或不存在于基板处理区中。进入CVD腔室的含氧气体可包括在进入基板处理区之前已经活化(诸如,激发、离子化等)的一种或多种化合物。举例而言,含氧气体可包括自由基氧物种、自由基羟基物种等,通过将更稳定前体化合物暴露于远端等离子体源或通过喷头与基板处理区相隔的腔室等离子体区中加以活化。更稳定前体可包括产生羟基(OH)自由基与离子的水蒸汽与过氧化氢(H_2O_2)以及产生氧原子(O)自由基与离子的氧分子和/或臭氧。

[0032] 若含硅-氧-与-氮薄膜中已经存在有明显的氧含量的话,硬化操作可为非必需的。然而,若需要,可在退火操作前引入硬化操作。硬化过程中,沉积基板可保留于基板处理区以进行硬化,或者基板可传送至导入含臭氧气氛的不同腔室中。不同实施例中,基板的硬化温度可小于或约 $400^\circ C$ 、小于或约 $300^\circ C$ 、小于或约 $250^\circ C$ 、小于或约 $200^\circ C$ 或者小于或约 $150^\circ C$ 。不同实施例中,基板的温度可大于或约室温、大于或约 $50^\circ C$ 、大于或约

100° C、大于或约 150° C 或者大于或约 200° C。根据额外揭露实施例,上限任一者可与下限任一者组合以形成基板温度的额外范围。实施例中,没有等离子体存在于基板处理区中,以避免产生可能闭合近表面网络并阻止表面下氧化的氧原子。硬化步骤过程中进入基板处理区的臭氧流速可大于或约 200sccm、大于或约 300sccm 或者大于或约 500sccm。硬化步骤过程中臭氧的分压可大于或约 10Torr、大于或约 20Torr 或者大于或约 40Torr。某些条件(例如,约 100° C 至约 200° C 间的基板温度)下,已经发现基本上完成转换,以致在实施例中可不需要含氧环境中的相对高温退火。

[0033] 硬化与氧退火两者的含氧气氛提供氧以将含硅-氧-与-氮薄膜转换成氧化硅(SiO_2)薄膜。如先前所述,含硅-氧-与-氮薄膜中缺少碳造成最终氧化硅薄膜中形成明显较少的孔。含硅-氧-与-氮薄膜中缺少碳亦造成转换成氧化硅过程中的薄膜体积减小(即,收缩)较少。举例而言,含碳的硅前体形成的硅-氮-碳层在转换成氧化硅时可能收缩 40vol.% 或更多,基本上不含碳的硅-与-氮薄膜可能收缩约 15vol.% 或更低。

[0034] 现参照图 2,显示出根据本发明实施例在基板间隙(沟槽)中形成氧化硅薄膜的方法 200 中所选步骤的另一流程图。方法 200 可包括将包含间隙的基板传送进入基板处理区(操作 202)。基板可具有多个间隙,用于形成于基板上的器件部件(如,晶体管)的间隔与结构。间隙可具有高度与宽度,用于定义高度与宽度(即,H/W)的深宽比(AR),该深宽比明显大于 1:1(诸如,5:1 或更高、6:1 或更高、7:1 或更高、8:1 或更高、9:1 或更高、10:1 或更高、11:1 或更高、12:1 或更高等等)。许多实例中,高 AR 是因为小的间隙宽度,小的间隙宽度范围约 90nm 至约 22nm 或更小(诸如,约 90nm、65nm、45nm、32nm、22nm、16nm 等)。

[0035] 稳定氮前体与稳定氧前体同时流入腔室等离子体区以形成自由基氮前体与自由基氧前体(操作 204)。在不含等离子体的基板处理区中将不含碳的硅前体(尚未明显地由等离子体所激发)与自由基氮及自由基氧前体混合(操作 206)。可流动的含硅-氧-与-氮层可沉积于基板上(操作 208)。由于层是可流动的,因此该层可填充具有高深宽比的间隙而不会在填充材料的中心附近产生空隙或小裂缝。举例而言,在完全填充可流动材料之前,沉积可流动材料较不会过早阻塞于间隙顶部而留下空隙于间隙中间。

[0036] 接着可在含氧气氛中退火刚沉积的含硅-氧-与-氮层(操作 210)以将含硅-氧-与-氮层转换成氧化硅。可在较高的基板温度下与惰性环境中执行进一步退火(未显示)以使氧化硅层致密。再一次,可执行硬化步骤以助于转换成氧化硅,且硬化步骤发生于薄膜形成(操作 206)与退火操作 210 之间。

[0037] 在含氧气氛中退火刚沉积的含硅-氧-与-氮层,以在包括基板间隙的基板上形成氧化硅层 210。实施例中,硬化与退火的处理参数与参照图 1 所述的范围相同。如上所述,相对于用含碳前体形成的相似层而言(该相似层在加热处理步骤之前具有显著数量的碳存在于层中),氧化硅层具有较少的孔且体积缩减较小。许多实例中,体积缩减小到(例如,约 15vol.% 或更小)足以避免后加热处理步骤,后加热处理步骤用来填充、愈合或以其他方式排除收缩氧化硅造成的间隙中形成的空间。

[0038] 为了更好地了解与理解本发明,现参照两个薄膜;根据图 2 的工艺流程生成第一薄膜,并在不具有自由基氧前体下生成相似的第二薄膜。在 275sccm 的流速输送 TSA(作为不含碳的含硅-与-氮前体)并在 550sccm 的流速输送氨(NH_3)进入腔室等离子体区来生成各个薄膜,腔室等离子体区通过喷头与不含等离子体的基板处理区相隔。亦通过与氨所

用的入口不同的入口在 150sccm 的流速下输送氧分子 (O_2) 进入腔室等离子体区。在第一薄膜生成过程中输送氧分子,但在第二薄膜生成过程中没有输送氧分子。第一薄膜生成的沉积速率是 4800 Å/分钟,而第二薄膜生成的沉积速率是 1650 Å/分钟。除了上述对独立硬化操作的依赖度减少以外,较大的沉积速率是进一步优点。第一薄膜的折射率 (1.529) 亦低于第二薄膜的折射率 (1.5374),这指出刚沉积薄膜较接近氧化硅的折射率 (1.46)。

[0039] 图 3 是根据本发明实施例在沉积过程中具有与不具有 O_2 供应下所获得的 FTIR 光谱的图式。TSA 的流速为 275sccm、 NH_3 的流速为 550sccm、而氧分子 (使用时) 的流速为 150sccm。FTIR 光谱 302 显示刚沉积含硅-氧-与-氮层,该刚沉积含硅-氧-与-氮层在不含等离子体的基板处理区中利用氧分子与氮产生自由基氧与自由基氮前体并与 TSA 结合加以生成。作为比较,FTIR 光谱 304 显示刚沉积含硅-与-氮层,并且包括光谱 306 针对低温臭氧硬化后的相同薄膜。具有以及不具有自由基氧生成的薄膜的 FTIR 波峰位置是不同的,然而,一旦不具有自由基氧生成的薄膜硬化后,波峰变得较为相似。事实上,对于具有自由基氧前体生长的薄膜,与氧存在于薄膜中相关的波峰较大 302。与硬化薄膜 304 相比,较高的氧波峰 302 指出更显著的氧存在于薄膜中。显然地,臭氧在氧化刚沉积含硅-与-氮薄膜方面不如在薄膜生长过程中的自由基氧暴露有效。

[0040] 示范性氧化硅沉积系统

[0041] 可实现本发明实施例的沉积腔室可包括高密度等离子体化学气相沉积 (HDP-CVD) 腔室、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 腔室、次大气压化学气相沉积 (SACVD) 腔室与热化学气相沉积腔室,以及其他类型腔室。可实现本发明实施例的 CVD 系统的具体示例包括自美国加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司 (Applied Materials, Inc.) 取得的 CENTURA ULTIMA® HDP-CVD 腔室 / 系统与 PRODUCER® PECVD 腔室 / 系统。

[0042] 可用于本发明示范性方法的基板处理腔室的示例可包括 Lubomirsky 等人于 2006 年 5 月 30 日申请且共同受让而名称为“PROCESS CHAMBER FOR DIELECTRIC GAPFILL (用于介电间隙填充的处理腔室)”的美国临时专利申请 60/803,499 中显示与描述的那些示例,该申请的全文出于所有目的通过引用结合于此。额外的示范性系统可包括美国专利号 6,387,207 与 6,830,624 中显示与描述的那些实例,该些专利的全文亦出于所有目的通过引用结合于此。

[0043] 沉积系统的实施例可并入较大的制造系统以产生集成电路芯片。图 4 显示根据所揭露实施例沉积、烘烤与硬化腔室的一个上述系统 400。图中,一对 FOUP (前端开口整合盒) 402 供应基板 (例如,300mm 直径的晶圆),基板在被置入晶圆处理腔室 408a-f 之一中之前,由机械臂 404 所接收并置入低压固持区 406。第二机械臂 410 可用来传送基板晶圆来回于固持区 406 与处理腔室 408a-f。

[0044] 处理腔室 408a-f 可包括一个或多个系统部件以沉积、退火、硬化和 / 或蚀刻基板晶圆上的可流动介电薄膜。一种配置中,两对处理腔室 (诸如,408c-d 与 408e-f) 可用来沉积可流动的介电材料于基板上,而第三对处理腔室 (例如,408a-b) 可用来退火沉积的介电质。另一配置中,相同的两对处理腔室 (诸如,408c-d 与 408e-f) 可被配置成沉积并退火基板上的可流动介电薄膜,而第三对腔室 (例如,408a-b) 可用以沉积薄膜的 UV 或电子束硬化。又另一配置中,所有三对腔室 (例如,408a-f) 可被配置成沉积与硬化基板上的可流动介电薄膜。又另一配置中,两对处理腔室 (诸如,408c-d 与 408e-f) 可用以可流动介电

质的沉积以及 UV 或电子束硬化,而第三对处理腔室(例如,408a-b)可用以退火介电薄膜。任何上述一个或多个处理可执行于不同实施例中所示的与制造系统分隔的腔室中。

[0045] 此外,一个或多个处理腔室 408a-f 可设置成湿处理腔室。这些处理腔室包括在包含湿气的气氛中加热流动性介电薄膜。因此,系统 400 的实施例可包括湿处理腔室 408a-b 与退火处理腔室 408c-d,以在沉积的介电薄膜上执行湿退火与干退火两者。

[0046] 图 5A 是根据所揭露实施例的基板处理腔室 500。远端等离子体系统(RPS)510 可处理气体,气体随后移动通过气体入口组件 511。两个不同的气体供应通道可见于气体入口组件 511 中。第一通道 512 携带通过远端等离子体系统 RPS510 的气体,而第二通道 513 绕过 RPS 500。揭露实施例中,第一通道 502 可用于工艺气体而第二通道 513 可用于处理气体。显示出盖(或导电顶部)521 与穿孔隔板 553 之间具有绝缘环 524,绝缘环 524 可让 AC 电位相对于穿孔隔板 553 施加至盖 521。工艺气体移动通过第一通道 512 进入腔室等离子体区 520,并可由腔室等离子体区 520 中的等离子体单独激发或与 RPS 510 结合激发。腔室等离子体区 520 和 / 或 RPS 510 的组合在本文中称为远端等离子体系统。穿孔隔板(亦称为喷头)553 分隔腔室等离子体区 520 与喷头 553 下方的基板处理区 570。喷头 553 可让等离子体存在于腔室等离子体区 520 中以避免直接激发基板处理区 570 中的气体,但仍然可让激发的物种由腔室等离子体区 520 移动至基板处理区 570 中。

[0047] 喷头 553 置于腔室等离子体区 520 与基板处理区 570 之间,并可让腔室等离子体区 520 中产生的等离子体流出物(前体或其他气体的激发衍生物)通过多个横越平板厚度的穿孔 556。喷头 553 亦具有一个或多个中空空间 551,该中空空间可填充蒸汽或气体形式的前体(例如,含硅前体),并通过小孔 555 进入基板处理区 570 而非直接进入腔室等离子体区 520。此揭露实施例中,喷头 553 厚于穿孔 556 的最小直径 550 的长度。为了维持由腔室等离子体区 520 穿透至基板处理区 570 的激发物种的显著浓度,可通过形成部分穿过喷头 553 的穿孔 556 的较大直径部分来限制穿孔的最小直径 550 的长度 526。在揭露实施例中,穿孔 556 的最小直径 550 的长度可与穿孔 556 的最小直径为相同的数量级或较小。

[0048] 在显示的实施例中,喷头 553 可分配(透过穿孔 556)包含氧、氢和 / 或氮的工艺气体和 / 或上述工艺气体一旦由腔室等离子体区 520 中的等离子体激发后的等离子体流出物。实施例中,导入 RPS 510 和 / 或透过第一通道 512 导入腔室等离子体区 520 的工艺气体可包括氧(O_2)、臭氧(O_3)、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 N_xH_y (包括 N_2H_4)、硅烷、乙硅烷、TSA 与 DSA 的一种或多种。工艺气体亦可包括载气,诸如氦、氩、氮(N_2)等。可透过第二通道 513 输送氧分子(或另一相对稳定的含氧气体),而透过第一通道 512 输送氨(或另一相对稳定含氮-与-氢气体)以如本文所述般生成含硅-氧-与-氮薄膜。或者,可结合含氧气体与含氮-与-氢气体并将两者流过第一通道 512 或第二通道 513。第二通道 513 亦可输送载气和 / 或薄膜-硬化气体,用以自生成或刚沉积薄膜移除不欲成分。等离子体流出物可包括工艺气体的离子化或中性衍生物,并亦可在本文中称为自由基氧前体和 / 或自由基氮前体,代表导入的工艺气体的原子组成。

[0049] 实施例中,穿孔 556 的数目可在约 60 与约 2000 之间。穿孔 556 可具有多种形状,但最容易制成圆形。揭露实施例中,穿孔 556 的最小直径 550 可在约 0.5mm 与约 20mm 之间或在约 1mm 与约 6mm 之间。亦可自由选择穿孔的横剖面形状,该横剖面形状可为圆锥形、圆柱型或两种形状的组合。不同实施例中,用以引导气体进入基板处理区 570 的小孔 555 的

数目可在约 100 与约 5000 之间或在约 500 与约 2000 之间。小孔 555 的直径可在约 0.1mm 与约 2mm 之间。

[0050] 图 5B 是根据揭露实施例用于处理腔室的喷头 553 的仰视图。喷头 553 对应图 5A 所示的喷头。显示的穿孔 556 在喷头 553 底部具有较大内径 (ID) 而在顶部具有较小 ID。小孔 555 基本上均匀分散于喷头的表面上,甚至均匀分散于穿孔 556 之间,这相对于本文所述其他实施例有助于提供更均匀混合。

[0051] 当透过喷头 553 中的穿孔 556 抵达的等离子体流出物与透过小孔 555 抵达的含硅前体 (源自中空空间 551) 组合时,在基板处理区 570 中的底座 (未显示) 支撑的基板上产生示范性薄膜。虽然基板处理区 570 可经设置以支撑等离子体用于其他工艺 (例如,硬化),但在示范性薄膜生成过程中不存在等离子体。

[0052] 可在喷头 553 上的腔室等离子体区 520 或喷头 553 下的基板处理区 570 任一者中点燃等离子体。等离子体存在于腔室等离子体区 520 中,以自含氮-与-氢气体与含氧气体的流入物产生自由基氮与自由基氧前体。在处理腔室的导电顶部 521 与喷头 553 之间施加通常在射频 (RF) 范围中的 AC 电压,以在沉积过程中点燃腔室等离子体区 520 中的等离子体。RF 功率供应器产生 13.56MHz 的高 RF 频率,但亦可单独产生其他频率或搭配 13.56MHz 频率。

[0053] 当接通基板处理区 570 中的底部等离子体以硬化薄膜或清洁基板处理区 570 边界的内部表面时,顶部等离子体可处于低功率或不具功率。通过在喷头 553 与腔室的底座或底部之间施加 AC 电压来点燃基板处理区 570 中的等离子体。当等离子体存在时,可将清洁气体导入基板处理区 570。

[0054] 底座可具有热交换通道,热交换流体可通过热交换通道流动以控制基板的温度。此配置可冷却或加热基板温度以维持相对低的温度 (由室温至约 120° C)。热交换流体可包括乙二醇与水。利用嵌入式单回路嵌入式加热元件电阻式加热底座的晶圆支撑盘 (较佳为铝、陶质或它们的组合),以达成相对高的温度 (由约 120° C 至约 1100° C),单回路嵌入式加热元件被配置成造成两个平行同心圆形式的完整转动。加热元件的外部可在支撑盘的周边附近运行,而内部可在具有较小半径的同心圆的路径上运行。至加热元件的布线通过底座的杆。

[0055] 基板处理系统由系统控制器所控制。示范性实施例中,系统控制器包括硬盘驱动器、软盘驱动器与处理器。处理器包含单板计算机 (SBC)、模拟与数字输入 / 输出板、界面板、步进马达控制板。CVD 系统的不同部分遵守 Versa Modular European (VME) 规范,该规范界定板、卡槽、与连接器尺寸与类型。VME 规范亦界定总线结构具有 16- 位数据总线与 24- 位地址总线。

[0056] 系统控制器控制 CVD 机械的所有活动。系统控制器执行系统控制软件,该软件为储存于计算机可读介质中的计算机程序。介质较佳为硬盘驱动器,但介质亦可为其他种类的存储器。计算机程序包括指令集,该指令集规定特定工艺的时序、气体混合、腔室压力、腔室温度、RF 功率水平、基座位置与其他参数。储存于其他存储器器件 (例如,包括软盘或其他另一适当驱动器) 上的其他计算机程序亦可用来命令系统控制器。

[0057] 可利用系统控制器执行的计算机程序产品来实现沉积基板上的薄膜叠层的工艺或清洁腔室的工艺。可用任何传统的计算机可读编程语言来编写计算机程序代码:诸如

68000 汇编语言、C、C++、Pascal、Fortran 或其他。利用传统的文本编辑器将适当的程序代码输入单一文件或多个文件，并储存或实施于计算机可用介质，诸如计算机的存储器系统。若输入的代码文本为高阶语言，便需编译代码，而得到的编译代码接着链接至预先编译的 Microsoft Windows® 程序库例程的目标代码。为了执行链接、编译的目标代码，系统使用者调用目标代码，造成计算机系统将该代码载入存储器。接着 CPU 读取并执行该代码以执行程序中标识的任务。

[0058] 使用者与控制器之间的界面透过平板触控监视器。较佳实施例中，使用两个监视器，一个架设在洁净室壁上让操作者使用，另一个位于壁后让维修技师使用。两个监视器可同时显示相同信息，在这种情况下一次仅有一个监视器可接收输入。为了选择特定屏幕或功能，操作者触碰触控监视器的指定区域。被触碰区改变该区的高亮颜色，或者显示出新的菜单或屏幕，以确认操作者与触控监视器之间的通信。可用其他装置（诸如，键盘、鼠标、或其他指示或通信装置）来取代触控监视器或与触控监视器搭配，以让使用者与系统控制器通信。

[0059] 腔室等离子体区或 RPS 中的区可称为远端等离子体区。实施例中，自由基前体（例如，自由基氮前体）在远端等离子体区中产生并移动进入基板处理区，基板处理区中不含碳的含硅前体由自由基前体所激发。实施例中，不含碳的含硅前体仅由自由基前体所激发。实施例中，仅实质上对远端等离子体区施加等离子体功率，以确保自由基前体对不含碳的含硅前体提供显著的激发。

[0060] 应用腔室等离子体区的实施例中，激发等离子体流出物在基板处理区中与沉积区相隔的部分中产生。沉积区（本文亦称为基板处理区）是等离子体流出物与不含碳的含硅前体混合并反应以在沉积基板（例如，半导体晶圆）上沉积硅 - 与 - 氮层的区域。激发等离子体流出物亦可伴随有惰性气体（示范性实例中，氩）。实施例中，不含碳的含硅前体在进入基板等离子体区前并不通过等离子体。在含硅 - 与 - 氮层生成过程中，基板处理区在本文中描述成“不含等离子体”。“不含等离子体”并非必定意指该区完全没有等离子体。等离子体区中产生的离子化物种与自由电子的确移动通过隔板（喷头）中的穿孔（孔），但不含碳的含硅前体基本上并不由施加至等离子体区的等离子体功率所激发。腔室等离子体区中的等离子体边界难以界定，且可能透过喷头中的孔侵入基板处理区。感应耦合等离子体的实例中，可直接在基板处理区中进行少量的离子化。再者，可在基板处理区中产生低密度等离子体而不排除形成薄膜的所欲特征。所有在激发等离子体流出物生成过程中导致等离子体具有比腔室等离子体区（或远端等离子体区，就此而言）较低密度的离子密度的起因并不背离本文所用的“不含等离子体”的范围。

[0061] 本文所用的“基板”可为具有或不具有层形成于该支撑基板上的支撑基板。支撑基板可为绝缘体或不同掺杂浓度与分布的半导体，例如可为用于制造集成电路的半导体基板。本文所用的“氧化硅”为简略表达并可含硅 - 与 - 氧材料替换。因此，氧化硅可包括其他元素组成（诸如，氮、氢、碳等）的浓度。某些实施例中，利用本文揭露的方法制造的氧化硅薄膜基本上由硅与氧所组成。用语“前体”用来代表任何参与反应的工艺气体，用来自表面移除材料或者沉积材料于表面上任一者。“激发态”的气体描述其中至少某些气体分子处于振动 - 激发、分离和 / 或离子化状态的气体。气体可为两个或多个气体的组合。“自由基前体”用来描述等离子体流出物（引起等离子体的激发态气体），该等离子体流出物参与

反应以自表面移除材料或沉积材料于表面上。“自由基氢前体”是包含氢的自由基前体，而“自由基氮前体”包含氮。氢可存在于自由基氮前体中，而氮可存在于自由基氢前体中。短语“惰性气体”代表任何在蚀刻或并入薄膜时不形成化学键结的气体。示范性惰性气体包括稀有气体，但可包括其他气体，只要微量（通常）的这些气体在落入薄膜中时不形成化学键结即可。

[0062] 通篇应用的用语“沟槽”并无暗指蚀刻的几何形状具有大的水平深宽比。自表面上方观看，沟槽可呈现圆形、椭圆形、多边形、矩形或多种其他形状。用语“通道”用来代表低深宽比的沟槽，该沟槽可填充或不填充金属以形成垂直的电连接。本文所用的共形层代表与表面相同形状的表面上通常一致的材料层，即层的表面与被覆盖的表面通常平行。本领域的技术人员可理解沉积的材料很可能无法 100% 共形，因此用语“通常”容许可接受的容限。

[0063] 已经描述许多实施例，本领域的技术人员可理解可在不悖离本发明的精神下应用多种修改、替代构造与等效物。此外，并无描述多种已知工艺与元件以避免非必要地混淆本发明。因此，上方叙述不应视为本发明范围的限制因素。

[0064] 在提供数值范围的情况下，可理解亦明确揭露范围的上限与下限之间的各个中间数值至下限单位的十分之一，除非上下文有清楚指出以外。包含有指定范围中的任何指定数值或中间数值之间的各个较小范围以及该指定范围中的任何其他指定或中间数值。这些较小范围的上限与下限可独立地包含或排除于范围中，且包含任一界线、不包含任一界线、或包含两者界线的较小范围的各个范围亦包含于本发明中，指定范围任何明确排除界线除外。在指定范围包括一或两者界线的情况下，且亦包括排除任一或两者界线的范围。

[0065] 除了上下文明确指出以外，本文与附属权利要求中所用的单数形式“一”、“一个”与“该”包括复数对象。因此举例而言，提及“一工艺”包括多个上述工艺，而提及“该前体”包括提及一个或多个前体以及本领域的技术人员已知的等效物等。

[0066] 再者，本说明书与随附的权利要求中使用用语“包括”、“包含”、与“具有”意图明确指出指定特征结构、整体、部件或步骤的存在，但这些用语并不排除一个或多个额外的其他特征结构、整体、部件、步骤、行为或基团的存在。

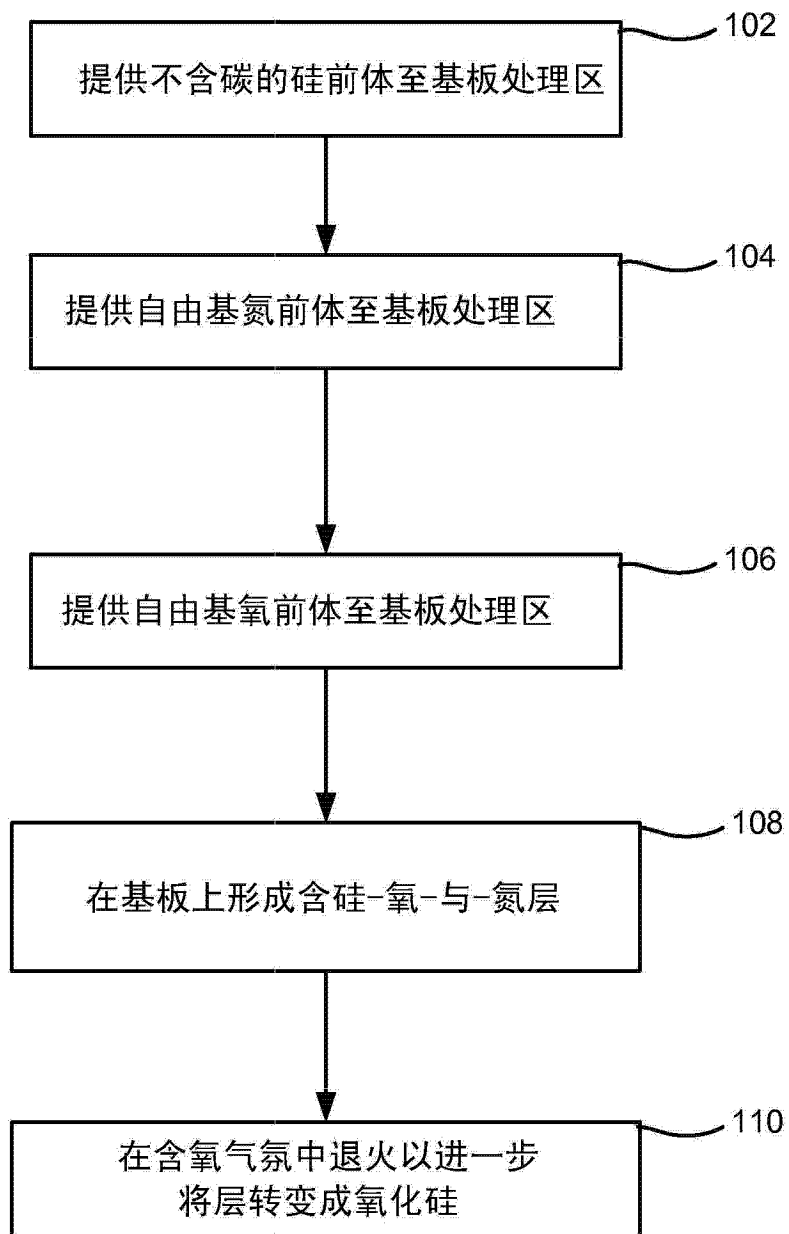
100

图 1

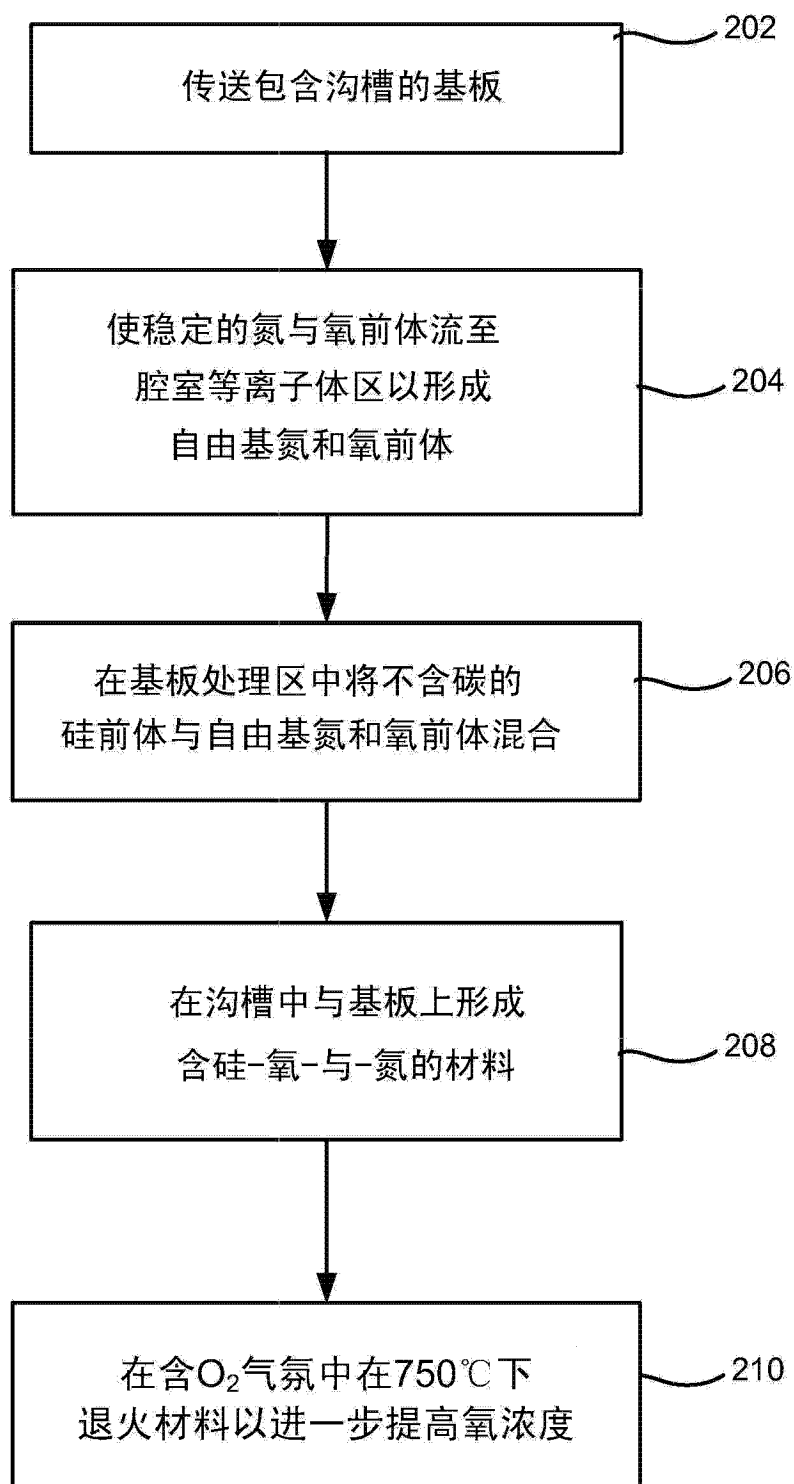
200

图 2

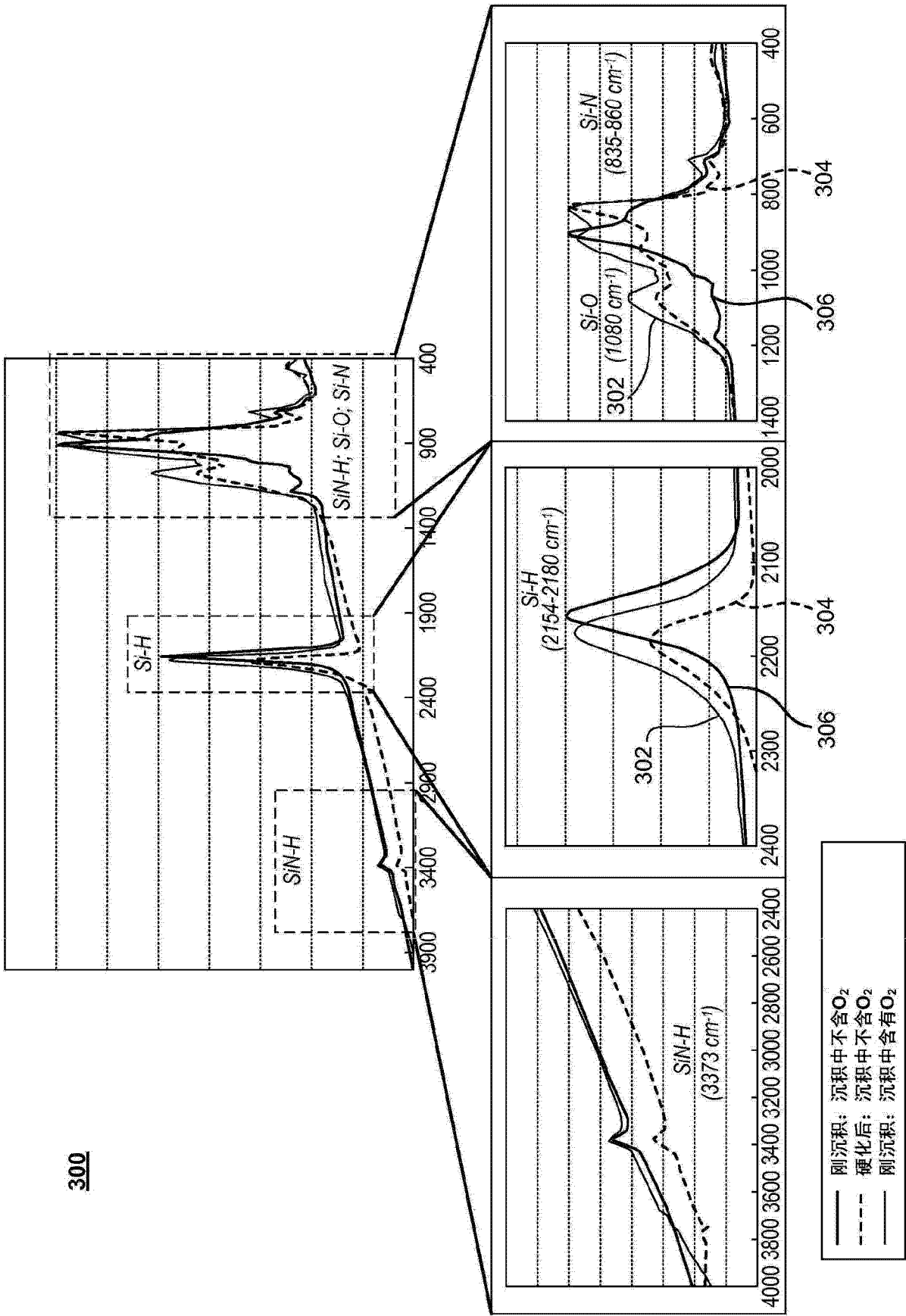


图 3

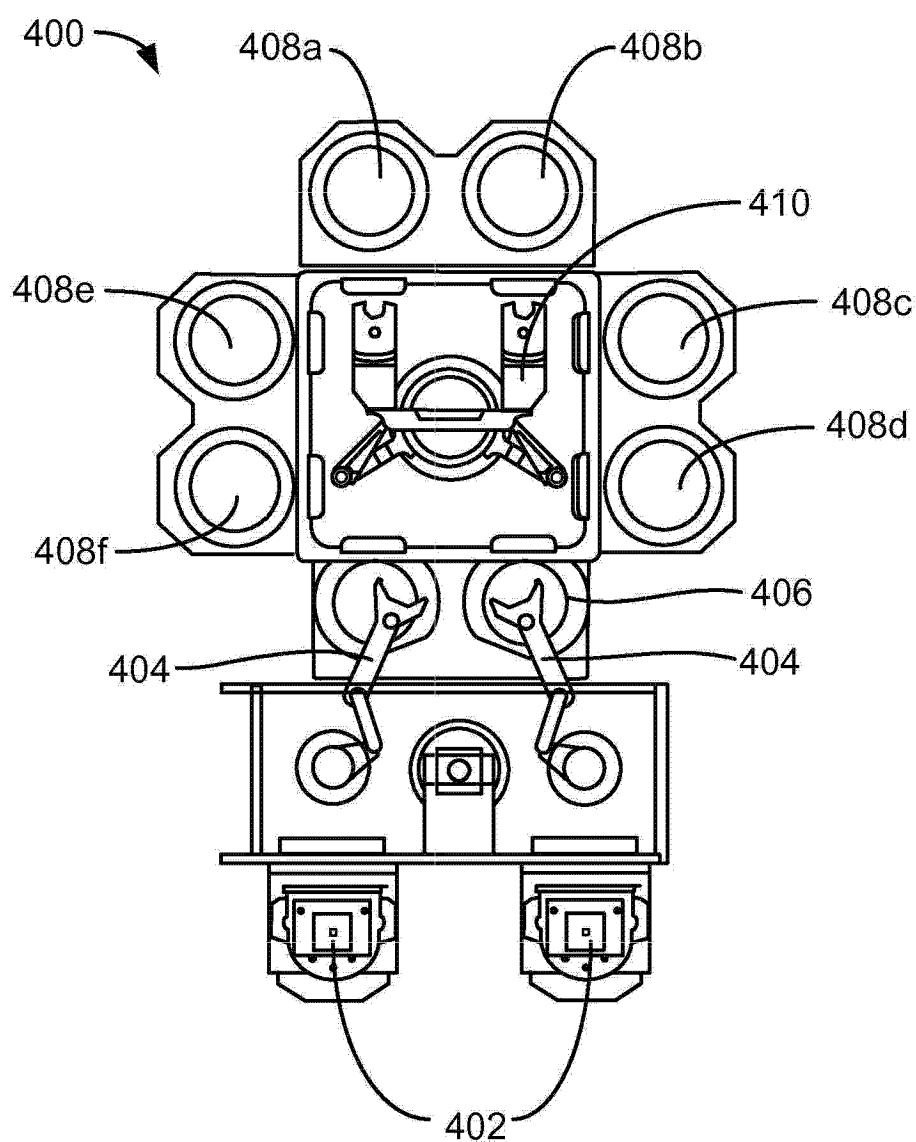


图 4

500

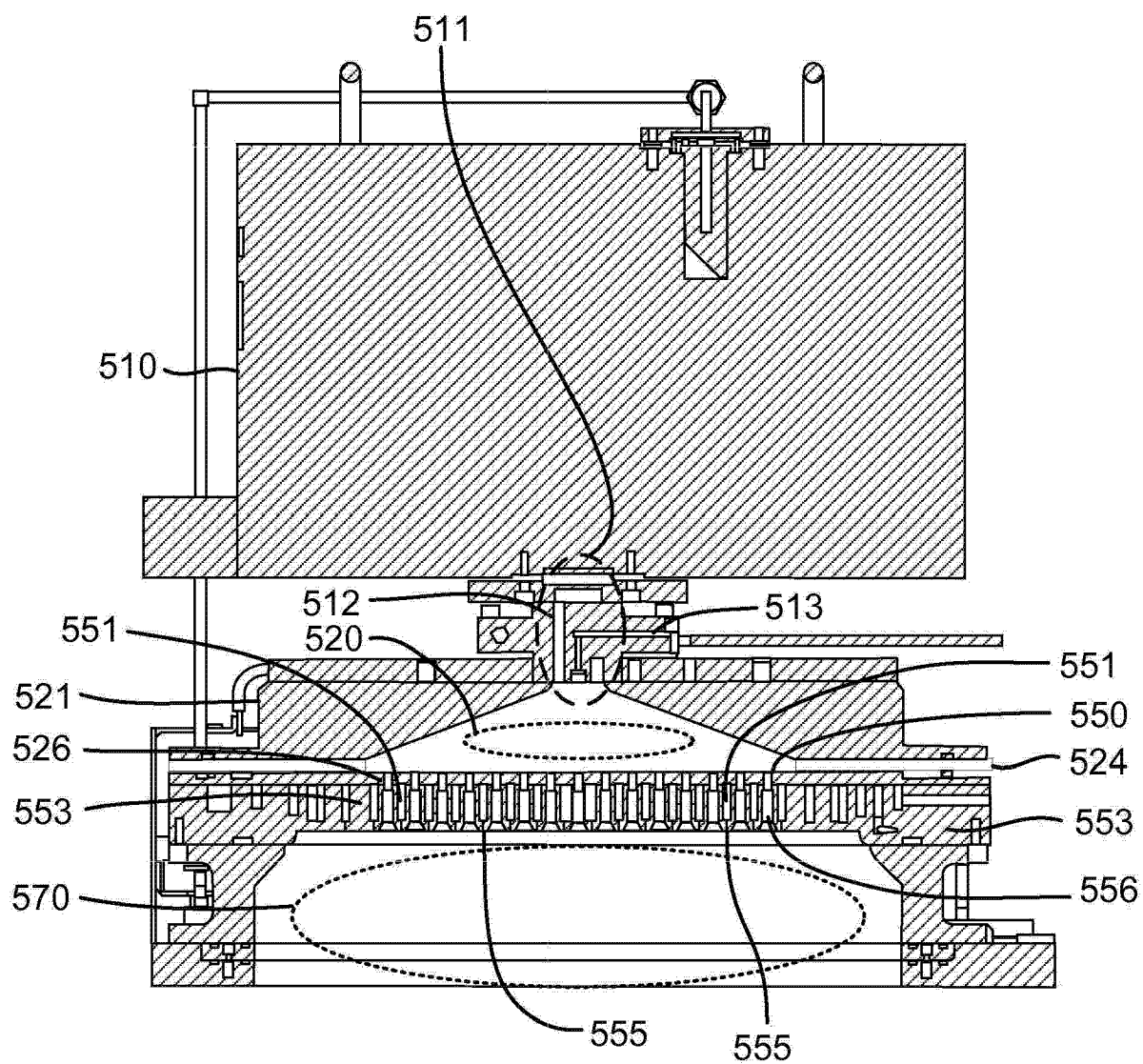


图 5A

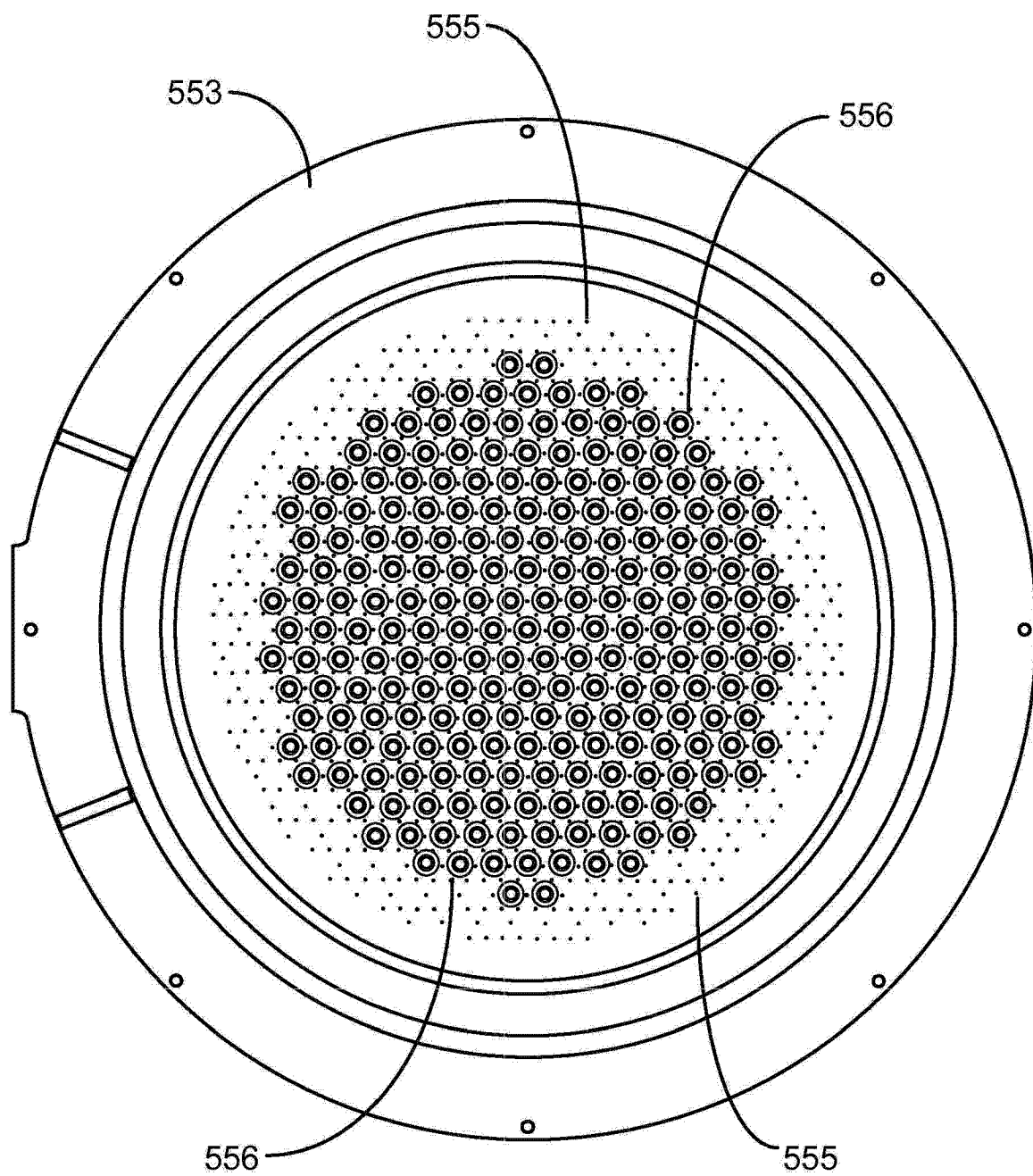


图 5B