

發明專利說明書

200529356

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 9330815

※申請日期： 73.10.6

※IPC 分類： H01L 21/26

一、發明名稱：(中文/英文)

供填補窄縫應用之介電質薄膜

DIELECTRIC FILMS FOR NARROW GAP-FILL APPLICATIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商哈尼威爾國際公司

HONEYWELL INTERNATIONAL INC.

代表人：(中文/英文)

夏娜 弗塔娃

VOTAVA, SHANNON

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號

P.O. BOX 2245, 101 COLUMBIA ROAD, MORRISTOWN, NEW

JERSEY 07962, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 丹尼斯 艾狄契
ENDISCH, DENIS
2. 羅傑 梁
LEUNG, ROGER
3. 蔡松榆
XIE, SONGYUAN
4. 耐吉 哈克
HACKER, NIGEL
5. 鄧洋沛
DENG, YANPEI

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA
4. 美國 U.S.A.
5. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年10月07日；10/680,026 本案優先權之主張應予受理

2. 專利合作條約；2004年10月06日；PCT/US04/33035 本案優先權之主張應予受理

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明通常係關於一種用於半導體裝置之介電質材料，明確而言，一種自具有高熱安定性及耐蝕刻性並完全填補窄縫之膠態分散液製備之介電質材料。

【先前技術】

為了提供具有增加性能之積體電路(ICs)，裝置之特性尺寸及在ICs上之空間持續降低。該裝置之製造時常需要介電質材料之沉積入提花矽基材上之材料層之部件內。在大部分情況下，介電質材料完全填補該可小至0.01至0.05微米或甚至在次一代裝置中更小之部件很重要。填補該窄部件，所謂縫隙填補，提供嚴格條件在所用之材料上，例如，供預金屬介電質(PMD)或淺溝隔離(STI)應用。積體電路上之預金屬介電質層電隔離自金屬互連層之結構並自降解電性能之污染移動離子電隔離之。PMD層需要填補具有5或以上長寬比之窄縫。在沉積後，介電質材料需要能夠抗拒加工步驟如高溫退火、蝕刻及清潔步驟。

介電質材料共同係藉化學氣相沉積法(CVD)或藉旋壓法沉積。各種方式皆對填補極窄縫隙有若干限制。電漿增強化學氣相沉積法(PECVD)法在比較低溫(約400°C)下提供高沉積速率。主要缺點為，PECVD法具有較在表面上其他位置更低沉積速率在縫隙內側。差示沉積速率可產生懸垂縫隙開口之結構，導致縫隙內之空隙。通常，關於低於0.25微米之空間，端視長寬比而定，很難使用標準PECVD法達

成無空隙縫隙填補。

磷矽酸鹽玻璃(PSG)及硼磷矽酸鹽玻璃(BPSG)共同用於預金屬介電質應用。此薄膜通常使用大氣壓力CVD(APCVD)、低氣壓CVD(SACVD)或低壓CVD(LPCVD)沉積。端視加工條件及所用之先質而定，此等方法可達成幾乎保形塗層。縫隙填補係藉後沉積回流法達成，其中材料係在高溫，通常800-1200°C下處理。磷及硼，特別是硼之包含於玻璃內會降低玻璃轉化及流動溫度。然而，CVD之使用，接著回流於未來發展裝置中會受回流法所需之高溫預定限制，其無法與特定材料與方法如使用在接觸準位之矽化鈷相容。關於低於0.2微米之極窄縫隙，有空隙會留下之增加危險，即使在高溫加工下亦然。

有些工作者使用高密度電漿化學氣相沉積(HDP CVD)以改良PSG及BPSG之縫隙填補。在高密度電漿法中，沉積與蝕刻同時發生。蝕刻在窄開口之頂角最有效，藉此補償在縫隙內側之較低沉積速率。HDP CVD沉積不需要高溫加工，但若希望較稠密薄膜時可使用退火步驟。HDP CVD法具有缺點為，對於較窄結構，必須使用之較低沉積對蝕刻比導致相當緩慢總填補速率。改良的縫隙填補亦需要裝置部件如圓角及斜側壁之設計之改質。最後，亦關於在HDP CVD加工期間電漿對裝置之損害。

旋壓玻璃及旋壓聚合物如矽酸鹽、矽氧烷、矽胺烷或矽倍半氧烷通常具有良好縫隙填補性。此等材料之薄膜通常係由施加含有聚合物之塗佈溶液，然後藉烘焙及熱固化過

程形成。然而，此等旋壓材料之實用性會在熱加工期間受到材料收縮而限制。熱收縮性對必須抗拒高加工溫度之材料如用於可涉及加工溫度超過800°C之預金屬介電質及/或淺溝隔離應用之材料為主要考慮。高收縮性可導致無法接受的薄膜破裂及/或多孔材料之形成，特別是在窄縫內側。裂開或多孔材料可在後續加工步驟中具有不宜高濕蝕刻速率。

因此，仍需要一種介電質材料，其在低於目前所用之回流溫度之加工溫度下提供窄部件之無空隙之縫隙填補。縫隙填補材料需要具有高熱安定性及對蝕刻溶液之合理耐性以繼續用於後續加工步驟。

【發明內容】

一種由分散於溶劑內之稠密材料組成之膠態顆粒分散液用於形成具有低熱收縮性之縫隙填補介電質材料。顆粒較佳具有毫微米規格尺寸並稱為小粒。稠密材料為介電質材料或可藉氧化或氮化轉化成介電質材料。介電質材料特別可用於預金屬介電質及淺溝隔離應用。矽之氧化物及氮化物、鋁之氧化物及氮化物、及硼之氧化物及氮化物可用作小粒材料。膠態氧化矽特別可用作膠態分散液。介電質材料視需要包括摻雜劑類如砷、銻、磷或硼。

根據形成介電質材料之方法，膠態分散液沉積在基材上，將沉積的薄膜乾燥以形成多孔中間層。中間層係藉液相基質材料之滲濾、接著固化，其中在所有情況下固化包括視需要退火、藉氣相基質材料之滲濾、接著固化、或僅

固化改質，以得填補縫隙、熱安定性、耐蝕刻性介電質材料。

滲濾液相中實施之基質材料為旋壓聚合物，包括低聚物及單體，其可在高溫固化，視需要在氧或蒸汽存在下，轉化成氧化矽或類似陶瓷材料。基質材料包括但不限於矽倍半氧烷、有機矽倍半氧烷、有機矽氧烷、矽倍半氧烷-矽酸鹽共聚物、以矽胺烷為主之基材、聚碳矽烷及乙醯氧矽烷。液態基質材料視需要包括摻雜劑類如砷、銻、磷或硼。在液相滲濾中，基質材料之塗佈溶液塗覆在膠態薄膜上。

氣相滲濾使用化學氣相沉積(CVD)法，在衝擊分子具有低黏係數及/或高表面擴散性以防在中間層之體孔率減少前密封窄縫之頂表面。CVD沉積的材料視需要包括摻雜劑類。其它氣相沉積法如原子層沉積亦可用於氣相滲濾。

乾燥過中間層或滲濾過中間層係在，例如，約600與800°C間之溫度之爐內或藉在約700與900°C間之溫度之快速熱加工固化。視需要而定，例如，在溫度為約75與300°C間下一個或多個烘焙步驟可在固化步驟前。此外，固化亦可在較高溫度退火步驟之後。固化及視需要退火引起小粒之燒結及滲濾基質材料之回流。摻雜劑類之包含於小粒或基質材料內可降低回流溫度。

根據本發明製備之薄膜填補低於100毫微米及小至50-60毫微米寬度之窄縫而無空隙或裂痕。其不會顯示裂痕之脫層，即使在900°C下熱處理後亦然。此固化薄膜具有最低

開起孔隙性，如其在填縫中對蝕刻溶液之耐性可證實。此外，固化薄膜在毯狀晶圓上之平均蝕刻速率約相同於由化學氣相沉積產生之二氧化矽薄膜之平均蝕刻速率。因此，根據本發明製備之薄膜可有利地用作預金屬介電質及淺溝隔離材料。

形成具有低熱收縮性之縫隙填補介電質材料之方法使用稠密顆粒之膠態分散液。膠態分散液之塗佈溶液沉積在基材上以形成薄膜，此薄膜係由一種或多種方法改質。介電質材料可有利地用作預金屬介電質及淺溝隔離應用。

本發明之關鍵在於膠態分散液之本質。膠體通常定義為有二種或以上相之懸浮液內之系統。在膠態懸浮液中，相之一，稱為分散相分布於另一相，稱為連續相內。類似類型之膠態由小粒於液體內之分散液所組成。

根據本發明之一態樣，使用毫微米規模顆粒，稱為小粒之膠態分散液由分散於溶劑內之稠密材料所組成。稠密材料為介電質材料或可藉與氧或氮之反應轉化成介電質材料之材料。此外，小粒之物理大小亦需要藉熱加工而實質上未變。小粒之大小當暴露至溫度為約700°C下不應降至超過10%。在小粒係由可藉氧化或氮化轉化成介電質材料之材料如矽或鋁所組成之情況下，顆粒大小在具有氧或氮類存在下固化期間會增加一些。

矽與鋁及矽與鋁之耐火氧化物及氮化物為有用的小粒材料。額外有用材料包括氮化物如氮化硼及氮化鎵，以及氧化硼及氮化硼。用作小粒之適當稠密含矽材料包括氧化

矽、矽、氮化矽、氮化氧矽及其組合及混合物。例如，膠態氧化矽可有利地用作膠態分散液。形成膠態氧化矽之方法為此技藝已知者，如敘述於，例如，美國專利3,634,558號及Van Helden等人(J. Colloid Interface Sci. **81**, 354(1981))，其皆以引例方式併入本文。此外，膠態氧化矽亦可為市面上可得。一般準則為，除了上述氧化或氮化以外，小粒經歷很小或無化學改變。然而，只要配合低收縮性準則，小粒可額外包含小量矽聚合物如氮化矽倍半氧烷、有機矽氧烷、有機矽倍半氧烷及過氮矽胺烷。

小粒具有特性尺寸為約2毫微米與約50毫微米之間。膠態分散液劑具有僅由顆粒大小限制之優異縫隙填補能力。關於任何特定應用，選擇顆粒尺寸小於欲填補開口之寬度。小粒之尺寸分布可為單分散、雙峰或多分散。雙峰分佈可修整以提供較高小粒之包裝密度，其中較小顆粒適合由較大顆粒之包裝產生之空隙。小粒分散於有機溶劑或無機溶劑如水性溶劑或溶劑混合物，或分散於超臨界流體內。適當有機溶劑包括共同用於旋壓聚合物如甲醇、乙醇、異丙醇、甲基異丁酮、環己酮、丙酮及苯甲醚之塗佈溶液中。小粒於膠態分散液內之固體含量通常範圍小至0.5重量%至多達20%。可使用較高或較低濃度以調整塗佈厚度。額外添加劑如界面活性劑或黏合劑亦可存在於分散液中。下述滲濾基質材料當以小量如小粒對黏合劑大於約10:1之比率加入分散液時，可用作黏合劑。

根據本發明之另一態樣，小粒包括摻雜劑類如砷、銻、

磷或硼。包含該摻雜劑可增強自膠態分散液形成之薄膜之材料特性。例如，導入摻雜劑以增加流動離子集合並降低玻璃轉化溫度。在其他理由中，使用硼以產生具有增加耐蝕性之介電質材料。

膠態分散液之薄膜通常藉旋塗形成在基材上。施加塗佈溶液之其他此技藝已知方法如浸泡塗佈或噴霧塗佈可交替地使用。蒸發分散液內之溶劑乾燥經塗佈薄膜。經塗佈薄膜可在旋塗過程期間，例如，藉快速旋塗或在分配步驟後之停留期間乾燥。或者，經塗佈薄膜可藉如燈熱之過程、在約75與300°C間之一種或多種溫度下之熱板上烘焙或藉他此技藝已知方法熱處理。除了蒸發溶劑以外，熱處理可用以保持顆粒接附至基材，使其在後續滲濾期間不會移除/洗掉。熱處理亦可具有反應視需要黏合劑材料之功效。如此在基材上形成之薄膜通常本質上為多孔性以及開放孔結構。關於塗覆如PMD或STI層，希望使薄膜之孔隙度降至最低以使熱收縮性及水分過敏性降至最低並使熱安定性及耐蝕性最大。亦希望改變開放孔結構至閉合孔結構。消除開放孔隙度可改良耐化學性如在後續加工步驟期間材料之耐蝕性。為了使開放孔隙度降至最低，自膠態懸浮液形成之薄膜係藉一種或多種方式改質。此等過程包括用液相施加之基質材料之滲濾、用氣相施加之基質材料之滲濾及固化/退火過程。

以液相施加之滲濾基質材料為旋壓聚合物，其可在固化過程期間轉化成氧化矽或類似陶瓷材料。一例為高溫固

化，視需要在氧或蒸汽存在下。本文所用之術語旋壓聚合物包括低聚物及單體以及聚合物。基質材料包括但不限於矽酸鹽、氫矽倍半氧烷、有機矽倍半氧烷、有機矽氧烷、有機氫化矽氧烷、矽倍半氧烷-矽酸鹽共聚物、以矽胺烷為主之材料、聚碳矽烷及乙醯氧矽烷。適當商用基質材料包括T11與T14系列之矽酸鹽、旋壓玻璃Accuspin™，及有機氫化矽氧烷HOSP™，皆由Honeywell International, Inc. (Morristown, NJ)提供。

在液相滲濾中，基質材料之塗佈溶液通常係藉旋塗塗覆在膠態薄膜上，但亦可使用替代塗覆過程。低分子量基質材料具有更易穿透小粒間之窄空間。具有分子量範圍為數百至數千個原子質量單元(amu)之基質材料受到歡迎。具有氫動態直徑低於1-2毫微米之滲濾分子對滲濾小孔有利。滲濾溶液之固體含量範圍可自幾乎100%固體至低至2%固體。滲濾基質材料佔據小分間之空間，使開放孔隙度降至最低。此外，端視基質聚合物之分子量而定，基質材料亦可在滲濾過膠態層之頂部上形成覆蓋層，如以下實例5所述。

在有些具體例中，上述摻雜劑類如砷、銻、磷或硼包含於基質材料內。例如，導入摻雜劑以增加流動離子集合並降低縫隙填補介電質材料之玻璃轉化溫度。導入磷可提供較佳縫隙填補特性並在其他理由中，使用硼以產生具有增加耐蝕性之介電質材料並提供塗覆具有較長擱置期限之介電質材料之塗佈溶液。摻雜劑亦可以其他理由提供。明確

而言，硼與磷摻雜的矽酸鹽及矽倍半氧烷為有用基質材料。適當磷摻雜矽酸鹽包括矽酸磷產物 P062A、P082A、P112A、P064A、P084A 及 P114A，皆由 Honeywell International, Inc. (Morristown, NJ) 提供。硼摻雜的矽倍半氧烷，例如，係藉加入氧化硼於異丙醇內之溶液至矽倍半氧烷溶液製備，如以下實例 3 所述。硼及/或磷摻雜的矽酸鹽係由包括硼及/或磷先質於矽酸鹽聚合物之合成中製備。適當磷先質包括但不限於 P_2O_5 、 H_3PO_4 、及三烷基磷酸鹽如三甲基磷酸鹽及三乙基磷酸鹽。適當硼先質包括但不限於 B_2O_3 、 H_3BO_3 、及三烷基硼酸鹽如三甲基硼酸鹽及三乙基硼酸鹽。硼及/或磷摻雜的矽酸鹽使用 P_2O_5 與 B_2O_3 作為反應物之合成說明於以下實例 7。或者，基質材料可包含未摻雜旋壓聚合物與上述硼及/或磷先質之混合物。可用於摻雜劑/基質材料混合物之附加含摻雜劑分子包括磷吡、環硼氮烷及硼磷酸鹽。

在一替代具體例中，包含基質材料作為膠態分散液的成分。預混合膠態分散液及基質材料具有消除塗覆基質材料之塗佈溶液之加工步驟之優點。在預混合之情況下，加入之基質材料之部份使得縫隙內之大部分體積由小粒佔據以使介電質材料之熱收縮降至最低。例如，小粒對基質材料之比率為大於或約 1:1。須知，當基質材料用作膠態分散液中之黏合劑時，小粒對基質材料之比率較基質材料預混合於膠態懸浮液內時大得多。

使用基質材料之氣相滲濾提供稠化作用之第二種方式。

氣相滲濾法包括化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積。關於用作滲濾法，調整CVD條件以防在減少體孔隙度前密封頂表面。因此，例如，由衝擊分子具有低黏結係數及/或高表面擴散性之條件達成之反應速率限制的加工系統內進行CVD法。黏結係數為到達分子在表面上反應之或然率。黏結係數1意指每一分子仍留在表面上。關於使用CVD之成功滲濾，黏結係數必須小於0.01。關於熱CVD法，此通常可藉選擇低於標準加工溫度之沉積溫度達成。關於材料層在平面上之典型CVD沉積，該等條件會導致無法接受的低沉積速率。然而，在本發明高孔薄膜上之沉積中，表面積可較平面基材面積大許多倍，增強有效沉積速率至實際準位。典型氣相稠化法為四乙氧矽烷(TEOS)及氧在溫度為約400與600°C間之CVD沉積。滲濾沉積溫度顯著低於傳統上用於TEOS/氧系統之CVD之約600至700°C方法。上述摻雜劑可藉包含摻雜劑先質氣體連同CVD反應氣體包含於CVD滲濾法中。摻雜劑先質之例可包括氧化硼、三乙基硼酸鹽、烷基硼烷及二硼烷供硼摻雜，以及三乙基磷酸鹽、三甲基磷酸鹽及磷供磷摻雜。

原子層沉積(ALD)提供一種替代氣相滲濾法。在ALD中，各原子層係藉交替地供應反應氣體及清洗氣體沉積。因此，ALD為一種形成膠態分散層之整個孔表面結構之保形均勻塗料之優異方法。沉積 Al_2O_3 之ALCVD法之例使用 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 及水蒸氣作為先質。由低於20-30原子層所組成之ALCVD塗料可有利地用於本發明。亦可使用更大數目之

原子層。

可包括熱加工或退火法如電子束退火或離子束退火或其組合之固化法提供第三種改質開放孔結構之方法。固化法可施加至如此沉積之膠態分散液，或在進行液相或氣相滲濾法後施加至薄膜。所有形成根據本發明之縫隙填補介電質材料之方法皆包括固化步驟。視需要而定，一個或多個在溫度為約75與300°C間之烘焙步驟可先於固化法。薄膜可在真空內或在共用氣體如氮、氧、臭氧、蒸汽、氫、氫、一氧化碳、二氧化碳、氧化亞氮、氧化氮、氮、氫、形成氣體或其混合物之氣氛內固化。關於可藉氧化或氮化轉化成介電質之材料如矽之小粒，使用含有氧或氮氣類之固化氣氛。

典型固化過程為在溫度為約600與800°C間之爐內於氮/氧氣氛內固化一段低於約2小時之時間。或者，薄膜係在溫度在約700與900°C間藉快速熱加工(RTP)固化約10秒至5分鐘。視需要而定，特別關於其中小粒或基質材料皆非摻雜材料之方法，固化作用可在較高溫度熱退火步驟之後。典型退火過程使用溫度為約800與1000°C間於氮氣內。在本發明方法中，固化作用改良在包括在窄縫內側及開放區內之基材上之介電質薄膜。

本發明方法在製造積體電路裝置時用以沉積介電質材料在基材上。積體電路裝置包括但不限於以矽為主裝置、以砷化鎵為主裝置、光電子裝置、焦面列陣、光電池及光學裝置。如眾所周知，積體電路裝置通常包括基材、導電電

路線及介電質材料。此外，障壁層、止蝕層及導電閘如聚矽閘亦可包含於裝置內。互連電路線可起作用以分配裝置內之電信號並提供電力輸入至裝置並自裝置輸出信號。積體電路裝置通常包括多層電路線，其係由垂直金屬螺栓互連，其為金屬填補通路。適當基材包括但不限於矽、二氧化矽、玻璃、氮化矽、陶瓷及砷化鎵。本文所用之基材意指任何平面化或具有表面狀態之層，包括半導體晶圓、介電質層、閘、障壁層、止蝕層及金屬線發現於積體電路裝置內。

形成根據本發明之縫隙填補介電質材料之主要方法概述於圖1-3之加工流程圖。圖1說明一種形成不用基質材料滲濾之薄膜之過程10。小粒之膠態分散液係在步驟12，接著視需要烘焙步驟14下沉積在基材上。小粒可摻雜或未經摻雜。過程10之最後步驟為上述固化過程16。圖1-3之加工步驟16確實包括視需要較高溫度退火。圖1亦說明形成介電質材料之替代過程，其中基質材料在步驟12下預混合於膠態分散液內。當沉積預混合分散液時，烘焙步驟14包含於過程中。

圖2與3說明過程20及30包括分別用液態基質材料之滲濾及氣相過程。在過程20及30中，膠態分散液之沉積，步驟12，係在視需要烘焙過程14之後。關於液相滲濾，在步驟26過程20，基質材料之塗佈溶液塗覆在自膠態分散液形成之薄膜上。步驟26之塗佈溶液可含有摻雜劑，包括但不限於硼及/或磷。步驟26可視需要包括基質材料之塗佈溶液

之多重塗覆。塗佈基質材料係在烘焙步驟28及固化步驟16之後。在氣相滲濾過程30中，在步驟12之沉積膠態分散液及在步驟14之視需要烘焙過程後，基質材料係在步驟36之化學氣相沉積沉積在小分子上。含有摻雜劑如硼及磷脂材料可有利地用在步驟36。固化步驟16完成過程30。過程20及30提供一種由環繞小粒填料之基質材料組成之複合縫隙填補介電質材料。

本發明材料特別可用於填補具有介電質於預金屬層內之窄縫及填補淺溝隔離結構內之溝，分別如圖4及5所示。圖4中之預金屬層40包括聚矽閘43及障壁層44在基材45上。縫隙42甚至可窄於"最低部件尺寸"，如由影印法之限制共同界定。圖4例示之特定具體例顯示介電質層46，包括由經固化滲濾基質材料之覆蓋層48加蓋之小粒47。基質材料亦佔據小粒間之空間(未示)。使用膠態氧化矽以提供小粒及摻雜硼之倍半氧烷作為滲濾基質材料，小於100毫微米，小至50-60毫微米寬度(0.05-0.06微米)之縫隙已完全填補而無脫層，如以下實例5所述。

圖5所示之典型淺溝隔離結構50包括基材52、墊塊氧化物層53、硬罩54、襯墊氧化物55及用本發明介電質材料填補之溝56。淺溝之特性尺寸57通常為"最低部件尺寸"之1-2倍。因此，STI應用亦需要填補窄開口之材料。關於STI用途，小粒通常由氧化矽、矽或其混合物所組成。滲濾係於液相或氣相內，較佳用氧化物或可形成氧化物之基質材料如 SiO_2 或 Al_2O_3 進行。關於氣相滲濾，氧化矽可使用標準

CVD先質沉積，其包括但不限於四乙氧矽烷(TEOS)及氧或臭氧，或矽可使用包括二氯矽烷或三氯矽烷之先質沉積。

本發明縫隙填補介電質材料之優點可根據在固化步驟16時，主要為燒結與回流之過程發生之材料之細微轉換了解。燒結傳統上界定為在粉料之熔點以下之溫度或玻璃轉化溫度下加熱並壓實粉料以熔接顆粒一起成為單一剛硬形狀之過程。

回流在玻璃轉化溫度以上之溫度發生並引起物理保形改變。對PSG及BPSG材料之回流作用敘述於R.A. Levy (J. Electrochem. Soc., Vol 133, No.7, pp. 1417(1986))。回流係由表面張力驅動。此表面張力與 σ/R^2 成正比，其中 σ 為表面張力而R為曲率半徑。關於傳統BPSG回流，曲率半徑對窄縫之保形塗料約為100至500埃，但在多孔薄膜之顆粒間之曲率半徑約為5至50埃，端視顆粒大小而定。多孔薄膜內側之表面張力可大於傳統塗料之若干數量級，因此可在甚至更高黏度下引起回流。因此，回流可在較傳統回流所需之更低溫度(或在相同溫度下更短時間)下將最初開放孔結構轉化成閉合孔結構。

關於不包括用基質材料之滲濾之過程10，在移除溶劑後之沉積膠態分散液主要由小粒組成。在此等情況下，固化作用可誘導小粒之燒結。使用含有磷或硼摻雜劑之小粒可降低對燒結之最低溫度需求。使用摻雜小粒亦可降低玻璃轉化溫度，使摻雜小粒之回流可在上述爐固化與RTP溫度下發生。

關於包括用基質材料之滲濾之過程20及30，固化過程可引起基質材料內之化學改變。例如，使用上述含有矽旋壓聚合物供液相滲濾，在含氧之氣氛內之固化作用可轉化基質材料成為氧化矽或氮化矽。此外，當小粒係由可轉化介電質之材料如矽組成時，氧或氮氣氛內之固化作用亦可引起小粒內之化學改變。基質材料之回流及燒結特性可透過摻雜調整。例如，使用含有磷或硼之基質材料可降低回流溫度，使固化作用誘導化學與物理改變。在此情況下，回流在溫度低於傳統BPSG玻璃所需之溫度下發生。不受任何理論所限制，本發明人等歸納此較低回流溫度在於回流之驅動力為表面能量，其係與曲率半徑成反比。關於本發明薄膜之小粒之膠態分散液，相關曲率半徑為埃，而對傳統BPSG回流過程，其為數百埃。此外，在本發明中，所需流動距離為超過數量級更小。

因此，可知熱加工可藉燒結小粒一起及/或藉引起回流於小粒及/或基質材料內改良縫隙填補介電質材料、使開放孔隙度降至最低、減少其孔隙度，及在有些情況下，增加其密度。加工溫度愈高，對孔結構之所得改良愈大。減少開放孔隙度可增加介電質材料對共用緩衝氧化物蝕刻劑(BOE)溶液，例如，含有氟化銨及/或氟化氫之溶液之耐性。如以下實例所述，僅藉熱加工，過程10，自氧化矽小粒之膠態分散液形成之介電質材料，及藉硼摻雜氫矽倍半氧烷之滲濾，過程20，自氧化矽小粒形成之介電質材料，用以填補提花晶圓內之縫隙。縫隙內之滲濾與未滲濾材料

對標準 500:1 BOE 溶液有抗性。然而，高加工溫度係與可導致材料於窄縫內之破裂或脫層之材料收縮率相關。使用稠密小粒於本發明方法中可使熱收縮率降至最低。關於無滲濾之膠態氧化矽，例如(參照以下實例 2)，在 900°C 下退火後，可看到有關烘焙薄膜之全部厚度收縮率僅為 4.5%。因此，可根據本發明方法選擇熱加工溫度以提供無裂痕且對蝕刻劑有抗性之縫隙填補介電質材料。

進一步例示本發明之特性與優點但不受以下實驗例限制。

分析試驗方法

在特性化實驗結果中，折射指數與薄膜厚度係使用 Woollam 可變角度光譜橢圓對稱計型號 MMA 測定。薄膜厚度樣品係烘焙後、固化後及退火後測定。收縮百分比係以薄膜厚度之改變除以烘焙後厚度計算。烘焙後之塗佈提花晶圓裂解以顯示部件大小。截面為用薄金層污染之金。使用 JOEL JSM 型號 6330F SEM 裝置可得在放大率範圍為 40,000 至 100,000 之掃描電子顯微鏡 (SEM) 影像。

【實施方式】

實例 1：氧化矽之膠態分散液之製備

1.8 重量 % 膠態氧化矽分散液於環己酮內係藉組合 50.3 克 10 重量 % 膠態氧化矽儲備溶液於環己酮內 (Catalyst and Chemical Industries Co, 日本) 與 225 克環己酮製備。膠態氧化矽之平均粒徑為 10.5 毫微米。溶液之金屬濃度之分析為：Ca:4.8 ppb; Cr:<1 ppb; Cu:4.2 ppb; Fe:<5 ppb; Mg:0.7

ppb; Mn:<1 ppb; Ni:<0.5 ppb; K:<5 ppb;及 Na:16 ppb。

3.5重量%膠態氧化矽分散液於環己酮內係藉混合90.6克10%膠態氧化矽儲備溶液與170克環己酮製備。溶液係藉超音波攪拌均化30分鐘，然後在用於旋塗在覆蓋或提花晶圓上之前透過0.1微米過濾器過濾。

實例2：膠態氧化矽溶液之塗佈

1.8重量%實例1之膠態氧化矽溶液旋塗在8吋矽覆蓋晶圓上，以下稱為覆蓋晶圓，並旋塗在具有部件大小範圍為50毫微米至若干微米具有梯段高度為0.2至0.4微米之提花晶圓。旋塗條件包括在300 rpm下用分配體積為2毫升動態分配3秒，接著在2000 rpm下用加速為50 rpm/秒最後旋塗20秒。經塗佈晶圓各在80°C、150°C及250°C下烘焙1分鐘、固化並退火。在固化其間，溫度在速率為5°C/分鐘下自450°C升至700°C，然後保持在700°C下歷30分鐘。固化氣氛為N₂在16升/分鐘下及O₂在4升/分鐘下。晶圓在900°C下於流動氣內退火20分鐘。

在各加工步驟後氧化矽薄膜在覆蓋晶圓上之薄膜厚度及收縮率顯示於表1。當沉積在覆蓋晶圓上時，可得無可見瑕疵之無裂痕透明薄膜。薄膜厚度係用光譜橢圓對稱計(J.A.Woolam VASE)測定。薄膜之不均勻性低於2%。

表1. 氧化矽薄膜之薄膜厚度及收縮率

| | 薄膜厚度 | 折射指數 | 自烘焙之收縮率 |
|-----|------|------|---------|
| 烘焙後 | 491埃 | 1.24 | --- |
| 固化後 | 485埃 | 1.23 | 1.5% |
| 退火後 | 478埃 | 1.24 | 4.5% |

折射指數為1.24顯示沉積的薄膜具有多孔氧化矽結構。此折射指數值可比較對20%多孔氧化矽薄膜之折射指數為1.36以及比較對非多孔氧化矽薄膜之折射指數為1.45。多孔薄膜顯示極低收縮率，即使在熱處理高達900℃後亦然。

膠態氧化矽於提花晶圓之窄縫內之縫隙填補能力係自裂開晶圓之SEM圖片測定。採用SEM圖片供(i)烘焙後，(ii)固化後及(iii)退火後晶圓。所有三種SEM影像顯示氧化矽小粒均勻地填補範圍為50毫微米至若干毫微米之縫隙大小。在固化及在退火後無任何脫層或裂開，小粒亦填補縫隙底部周圍之角落。

實例3：摻雜硼之矽倍半氧烷溶液之製備

8.2克三乙氧矽烷、0.60克去離子水及0.75克0.02 N硝酸加入41克丙酮於塑膠瓶內。讓混合物保持在室溫下18小時，然後用50克n-丙氧基丙醇及20克變性乙醇稀釋以形成基本矽倍半氧烷溶液。

3克氧化硼(B_2O_3)溶解於100克異丙醇內以形成3%氧化硼溶液。6.66克3%氧化硼溶液加入100.55克基本矽倍半氧烷溶液內。摻雜硼之矽倍半氧烷樹脂之分子量為自凝膠滲透色層分離之1256原子質量單元。樹脂含有2.0重量%硼。樹脂在室溫下15日後之分子量為1797。

比較例4：摻雜硼之矽倍半氧烷溶液之塗佈

實例3之摻雜硼之矽倍半氧烷溶液係使用實例2之旋塗、烘焙及固化循環塗佈在6"覆蓋晶圓及提花晶圓上。薄膜特

性顯示於表2。1100埃之烘焙後薄膜厚度係用塗佈步驟間之烘焙循環自二個塗佈步驟在覆蓋晶圓上獲得。在覆蓋晶圓上可得良好品質之薄膜。固化薄膜之FTIR光譜顯示藉由尖鋒在2000-2250 cm^{-1} 及800-900 cm^{-1} 下於烘焙後之薄膜證實之矽烷(SiH)轉化成氧化矽，因此產生摻雜硼之氧化矽薄膜。

表2. 摻雜硼之矽倍半氧烷薄膜之薄膜厚度及收縮率

| | 薄膜厚度 | 折射指數 | 自烘焙之收縮率 |
|-----|-------|-------|---------|
| 烘焙後 | 1110埃 | 1.410 | --- |
| 固化後 | 868埃 | 1.438 | 21.8% |
| 退火後 | 800埃 | --- | 28% |

自各加工步驟後取得之SEM圖片可看到材料之縫隙填補作用。提花晶圓內而無空隙或脫層之摻雜硼之矽倍半氧烷填補縫隙在烘焙後向下至最窄尺寸為約50-60毫微米。在氮/氧中700°C固化後，形成之養化矽顯示無任何脫層，但根據該區之SEM亮度，在縫隙之下角落四周證實低密度材料。在氮中900°C退火後，由於退火引起之進一步收縮性，脫層及裂痕發生。

實例5：膠態氧化矽薄膜用摻雜硼之矽倍半氧烷之滲濾

1.8重量%自實例1之膠態氧化矽溶液用以塗佈提花晶圓，接著進行實例2之旋塗與烘焙條件。在烘焙後，自實例3之摻雜硼之矽倍半氧烷溶液使用實例4之旋塗/烘焙順序旋塗在經塗佈提花晶圓上。然後，使用實例2之固化及退火條件固化及退火經滲濾晶圓。

提花晶圓內之縫隙填補之程度係藉檢驗各種尺寸縫隙之

SEM圖片測定。對於所有烘焙後、固化後及退火後樣品，所有尺寸之縫隙內側無任何脫層向下至最窄尺寸為約50-60毫微米。摻雜硼之氧化矽之覆蓋層形成在經滲濾膠態氧化矽薄膜之頂部上。覆蓋層之厚度為約200毫微米。

實例6：耐蝕性

實例2之氧化矽塗佈之覆蓋晶圓及實例4之摻雜硼之矽倍半氧烷塗佈之晶圓在蝕刻溫度為21°C下浸入含有氟化銨之500:1 BOE(緩衝氧化物蝕刻劑)溶液內歷180秒。在蝕刻後，經處理晶圓係用去離子水清洗並測量薄膜厚度。由TEOS之CVD沉積產生之氧化矽之蝕刻速率用做參考供比較用。蝕刻速率係以薄膜厚度之減少除以蝕刻時間計算。蝕刻速率(埃/秒)及有關CVD TEOS之相對蝕刻速率顯示於表3。CVD TEOS之平均蝕刻速率為約0.45埃/秒。

表3.膠態氧化矽與摻雜硼之矽倍半氧烷薄膜之蝕刻速率

| | 蝕刻速率 (埃/秒) | 相對於CVD氧化物 之蝕刻速率 |
|-------------|---------------|--------------------|
| 固化後之膠態氧化矽 | 7.0 | 15 |
| 退火後之膠態氧化矽 | 1.7 | 3.8 |
| 固化後之B-矽倍半氧烷 | 0.66 | 1.5 |

實例2、4及5之經塗佈提花晶圓浸入500:1 BOE溶液內歷20秒，接著去離子水清洗。取出蝕刻樣品之SEM圖片以檢驗填補於窄縫內之介電質之耐蝕性。其結果概述於下。

表 4. 提花晶圓之蝕刻

| | 熱處理 | 縫隙介電質之蝕刻 |
|-----|-----|------------|
| 實例2 | 固化後 | 無裂痕，無蝕刻 |
| 實例2 | 退火後 | 無裂痕，無蝕刻 |
| 實例4 | 固化後 | 嚴重地蝕刻 |
| 實例4 | 退火後 | 在蝕刻前破裂，蝕刻掉 |
| 實例5 | 固化後 | 無裂痕，無蝕刻 |
| 實例5 | 退火後 | 無裂痕，無蝕刻 |

氧化矽小粒之包含於介電質內顯示二種主要優點：(1) 消除由 700-900°C 熱處理引起之破裂或脫層及 (2) 縫隙介電質對 BOE 蝕刻之耐蝕性之顯著改良。此等優點乃由於使用惰性填料複合物方法達成之低收縮率與高密度。

實例 7：摻雜矽酸鹽之合成

0.38 克 B_2O_3 溶解於 10.0 克 5% P_2O_5 於 2-丙醇內之溶液中，並攪拌 1 小時。加入 9 克 TEOS 於 9.5 克 丙酮內，接著加入 1.38 克 1N HNO_3 及 0.5 克水。混合物加熱至沸騰約 66°C 左右並保持 3 小時。分子量為約 2000 amu。評估矽酸鹽具有 8 重量% 磷及 4 重量% 硼。溶液之固體含量為 8 重量%。

實例 8：膠態氧化矽薄膜用摻雜矽酸鹽之滲濾

膠態氧化矽薄膜係使用 1.8 重量% 實例 1 之膠態氧化矽溶液沉積在覆蓋晶圓上。旋塗程序為對 2 毫升溶液之動態分配係在 300 rpm 下 5 秒，接著在 2000 rpm 下 20 秒旋塗。晶圓在 80°C、150°C 及 250°C 下各烘焙 1 分鐘。薄膜厚度為 520 埃，折射指數為 1.23。

多孔氧化矽薄膜係用實例 7 之摻雜矽酸鹽溶液滲濾。製備由 50 重量% 2-丙醇與 50 重量% 丙酮組成之清洗溶液。使

用以下滲濾及清洗程序：(1)在300 rpm下動態分配4毫升摻雜矽酸鹽溶液在晶圓上歷5秒；(2)在1000 rpm下分佈液體1秒；(3)靜置5秒；(4)在300 rpm下使用4毫升清洗溶劑動態清洗5秒；及(5)在2000 rpm下最後旋塗20秒。

經滲濾薄膜在80°C、150°C及250°C下各烘焙1分鐘。在烘焙後之薄膜厚度為517埃，折射指數為1.43。折射指數增加至值維1.43顯示固態無孔薄膜得以產生。

實例9：膠態氧化矽薄膜用摻雜矽酸鹽之滲濾

使用動態分配3毫升在300 rpm下3秒，接著最後旋塗為2000 rpm下20秒，將1.8重量%實例1之膠態氧化矽溶液塗佈提花晶圓。在旋塗而無烘焙後1分鐘，3毫升實例7之摻雜矽酸鹽溶液分配在晶圓上而在300 rpm下旋塗3秒，接著在2000 rpm下最後分佈20秒。然後，根據實例2所述之程序，烘焙、固化及退火經滲濾薄膜。經退火薄膜之SEM影像顯示在經滲濾材料之縫隙及頂層中無任何薄膜之裂痕。經滲濾晶圓浸泡於BOE 500:1溶液歷20秒。在80000放大率下，SEM圖片中之寬與窄縫之角落四周未看到任何蝕刻。

實例10：膠態氧化矽與摻雜矽酸鹽溶液之預混合

4重量%膠態氧化矽之溶液係藉加入23克環己酮至15克10%膠態儲備溶液製備。9克TEOS係與9.5克丙酮混合，接著加入1.38克1N硝酸及0.58克去離子水。10克5重量%P₂O₅溶液加入異丙醇(IPA)內並攪拌良好。混合物在室溫下攪拌72小時。然後，溶液用15.23克丙酮及15.23克IPA稀釋以得最後固體含量為4重量%P-摻雜矽酸鹽。

製備以下三種溶液並旋塗在覆蓋晶圓上，然後如實例2般烘焙、固化及退火：

溶液 10A:10克4%矽酸鹽及10克4%P-摻雜矽酸鹽溶液

溶液 10B:16克4%矽酸鹽及4克4%P-摻雜矽酸鹽溶液

溶液 10C:18克4%矽酸鹽及2克4%P-摻雜矽酸鹽溶液

其結果顯示於下表5。

表5：膠態氧化矽與P-摻雜矽酸鹽溶液之預混合

| 溶液 | 過程 (°C) | SiO ₂ 矽酸鹽 | 薄膜 厚度 | 折射 指數 | 烘焙之 收縮率 | 500:1BOE 蝕刻速率 |
|-----|------------|-------------------------|----------|----------|------------|------------------|
| 10A | 700 | 1:1 | 798埃 | 1.440 | 8.5% | 1.46埃/秒 |
| 10A | 900 | 1:1 | 705埃 | 1.441 | 19.2% | 0.58埃/秒 |
| 10B | 700 | 4:1 | 750埃 | 1.380 | 5.6% | 0.88埃/秒 |
| 10B | 900 | 4:1 | 699埃 | 1.388 | 12.2% | 0.61埃/秒 |
| 10C | 700 | 9:1 | 805埃 | 1.270 | 3.3% | --- |
| 10C | 900 | 9:1 | 776埃 | 1.280 | 6.8% | --- |

雖然本發明已根據特定材料及條件說明，惟該說明僅為本發明申請案之實例。所示方法之各種調整及改變皆涵蓋在以下請求項所定義之本發明之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖1-3為形成根據本發明具體例之介電質材料之方法之流程圖。

圖4為用根據本發明具體例形成之介電質材料填補之預金屬層。

圖5為用根據本發明具體例形成之介電質材料填補之淺溝隔離結構。

【主要元件符號說明】

10 過程

| | |
|----|-----------|
| 12 | 沉積膠態分散液步驟 |
| 14 | 烘焙步驟 |
| 16 | 固化過程 |
| 20 | 過程 |
| 26 | 液相滲濾步驟 |
| 28 | 烘焙步驟 |
| 30 | 過程 |
| 36 | 液相滲濾步驟 |

五、中文發明摘要：

一種由分散於溶劑內之密致材料組成之小粒之膠態懸浮液，其係用於形成具有低熱收縮性之填補縫隙之介電質材料。此介電質材料特別可用於預金屬介電質及淺溝隔離應用。根據形成介電質材料之方法，膠態懸浮液沉積在基材上並乾燥以形成多孔中間層。此中間層係藉液相基質材料如旋壓聚合物之滲濾、接著固化、藉氣相基質材料之滲濾、接著固化、或僅藉固化改質，以獲得填補縫隙、熱安定性、耐蝕刻性介電質材料。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種在基材上形成介電質材料之方法，包括：
 沉積膠態分散液在基材上；
 固化膠態分散液以形成中間層；及
 用基質材料滲濾中間層以形成滲濾層。
2. 如請求項1之方法，其中膠態分散液包含分散於溶劑內之稠密材料之顆粒。
3. 如請求項2之方法，其中稠密材料包含介電質材料或可藉氧化或氮化轉化成介電質材料之材料。
4. 如請求項1之方法，進一步包括固化滲濾層。
5. 如請求項1或4中任一項之方法，進一步包括烘焙膠態分散液或中間層中之至少一種。
6. 如請求項5之方法，其中烘焙作用包括至少一種烘焙步驟，其中至少一種烘焙步驟包括在溫度範圍為約75至約300°C內。
7. 如請求項6之方法，其中烘焙作用包括至少二種烘焙步驟且其中烘焙步驟包括至少一種溫度範圍為約75至約300°C。
8. 如請求項1或4中任一項之方法，其中固化作用包括熱加工、退火法或其組合。
9. 如請求項8之方法，其中退火法包括電子束退火、離子束退火或其組合。
10. 如請求項1或4中任一項之方法，其中固化作用包括真空氣氛。

11. 如請求項1或4中任一項之方法，其中固化作用包括氮氣、氧氣、含氮類氣體、含氧類氣體、臭氧、蒸氣、氨氣、氫氣、一氧化碳、二氧化碳、氧化亞氮、氧化氮、氮氣、氫氣或其混合物之氣氛。
12. 如請求項11之方法，其中氣氛包括氧氣、氮氣、含氧類氣體、含氮類氣體或其組合。
13. 如請求項1之方法，其中滲濾層改質而形成介電質層。
14. 如請求項1之方法，其中用基質材料之滲濾中間層包括用旋壓聚合物材料之塗佈溶液滲濾中間層。
15. 如請求項14之方法，其中旋壓聚合物材料包括矽酸鹽、矽倍半氧烷氫、有機矽倍半氧烷、有機矽氧烷、矽倍半氧烷-矽酸鹽共聚物、以矽胺烷為主之基材、聚碳矽烷及乙醯氧矽烷之材料。
16. 如請求項14之方法，其中旋壓聚合物材料包括砷、銻、磷或硼。
17. 如請求項1之方法，其中稠密材料之顆粒包括氧化矽、矽、氮化矽、氮化氧矽、鋁、氮化鋁或氧化鋁。
18. 如請求項17之方法，其中稠密材料進一步包括砷、銻、磷或硼類。
19. 如請求項1之方法，其中顆粒具有特性尺寸在約2毫微米與約50毫微米之間。
20. 如請求項1之方法，其中介電質層為在體電路裝置上之預金屬介電質層。
21. 如請求項1之方法，其中介電質層填補淺溝隔離結構中

之溝。

22. 如請求項1之方法，其中介電質層填補低於100毫微米尺寸之縫隙。
23. 如請求項1之方法，其中介電質層對標準緩衝氧化物蝕刻溶液有抗性。
24. 如請求項1之方法，其中用基質材料滲濾中間層包括藉由化學氣相沉積法沉積基質材料在中間層上。
25. 如請求項1之方法，其中用基質材料滲濾中間層包括藉由原子層沉積法沉積基質材料在中間層上。
26. 如請求項1之方法，其中基質材料包括矽酸磷玻璃、矽酸硼玻璃或矽酸磷硼玻璃。
27. 一種由請求項1之方法形成之介電質材料。
28. 一種由請求項3之方法形成之介電質材料。
29. 一種包含請求項27之介電質材料之組分。
30. 一種包含請求項28之介電質材料之組分。

十一、圖式：

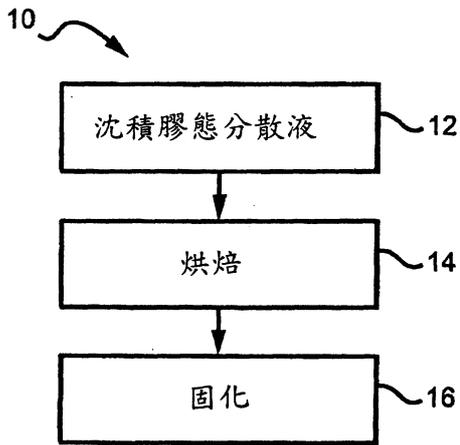


圖 1

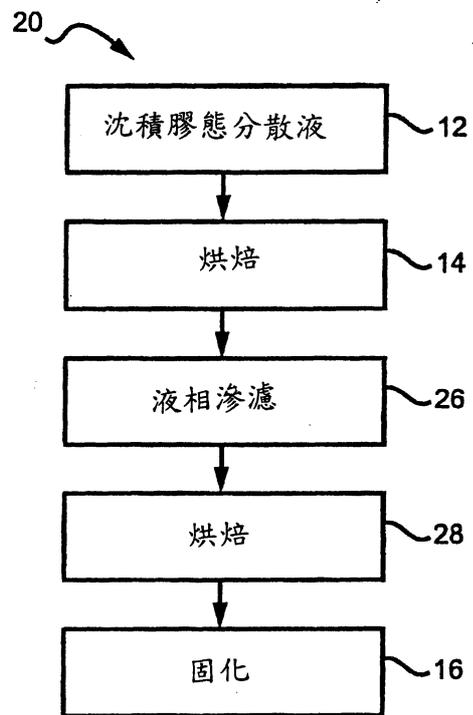


圖 2

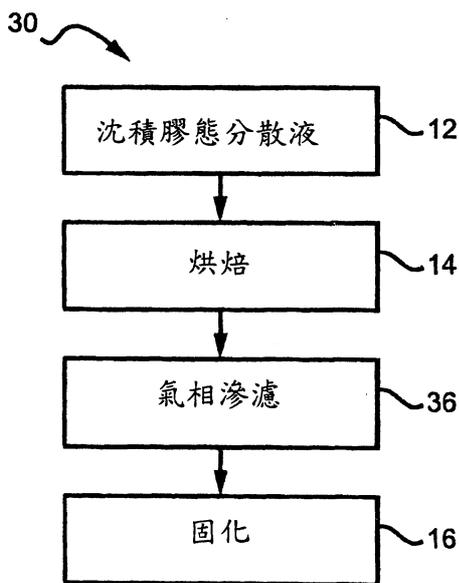


圖 3

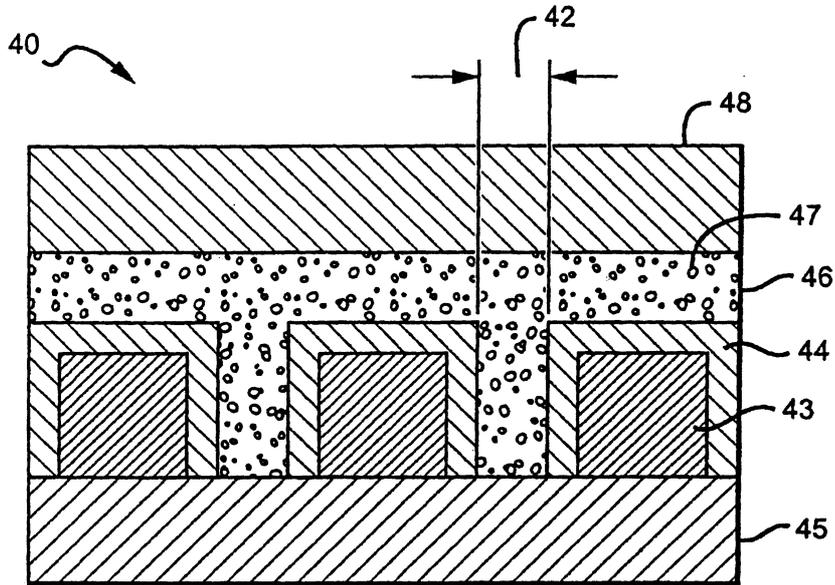


圖4

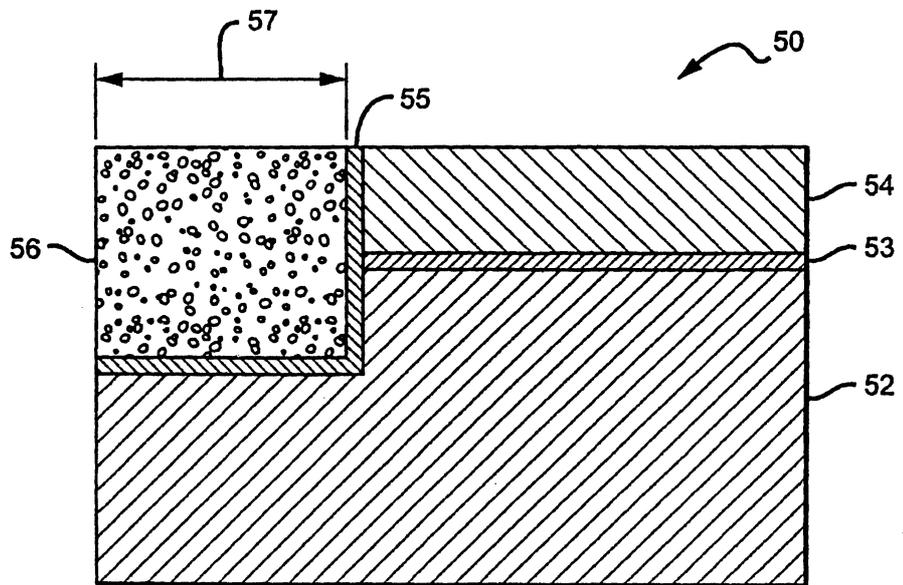


圖5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1-3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 過程
- 12 沉積膠態分散液步驟
- 14 烘焙步驟
- 16 固化過程
- 20 過程
- 26 液相滲濾步驟
- 28 烘焙步驟
- 30 過程
- 36 液相滲濾步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)