



(21)申請案號：108144229 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl. : C23C16/44 (2006.01) C23C16/45 (2006.01)
 C23C16/46 (2006.01) C23C16/56 (2006.01)
 H01L21/02 (2006.01) H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/04 美國 62/775,008
 2019/01/25 美國 62/796,899

(71)申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
 美國

(72)發明人：西蒙斯 馬丁傑 SEAMONS, MARTIN JAY (US)；安秉國 AHN, BYUNG KOOK
 (KR)；梁 璟梅 LIANG, JINGMEI (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：
 TW 200929360A CN 102569165A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

交聯矽-羥基鍵之固化方法

(57)摘要

本文描述的實施例提供一種透過交聯末端矽烷醇基團而形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。該方法包括將基板定位在腔室中。該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽包括 10 奈米 (nm) 或更小的寬度及 2:1 或更大的深寬比。該深寬比是由該一或多個溝槽的深度對寬度之比界定。含矽和氧層配置在該一或多個溝槽上。該含矽和氧層具有末端矽烷醇基團。將該基板加熱，並且將該含矽和氧層暴露於遍及處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。

Embodiments described herein provide a method of forming a silicon-and-oxygen-containing layer having covalent Si-O-Si bonds by cross-linking terminal silanol groups. The method includes positioning a substrate in a chamber. The substrate has one or more trenches including a width of 10 nanometers (nm) or less, and an aspect ratio of 2:1 or greater. The aspect ratio is defined by a ratio of a depth to the width of the one or more trenches. A silicon-and-oxygen-containing layer is disposed over the one or more trenches. The silicon-and-oxygen-containing layer has terminal silanol groups. The substrate is heated, and the silicon-and-oxygen-containing layer is exposed to an ammonia or amine group-containing precursor distributed across a process volume.

指定代表圖：

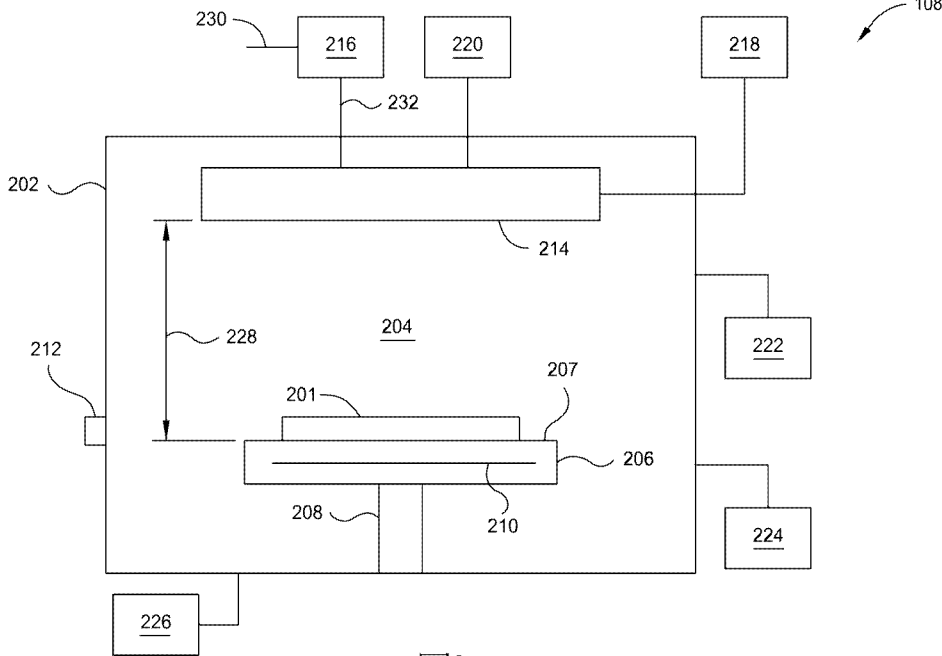


圖2

符號簡單說明：

- 108:沉積腔室
 201:基板
 202:腔室主體
 204:處理空間
 206:基板支撐件
 207:頂表面
 208:心軸
 210:加熱元件
 212:開口
 214:噴頭
 216:自由基源
 218:含矽前驅物源
 220:含氮或胺基的前驅物源
 222:惰性氣體源
 224:泵
 226:控制器
 228:處理距離
 230:氣體入口
 232:自由基導管



I860309

【發明摘要】

【中文發明名稱】交聯矽-羥基鍵之固化方法

【英文發明名稱】CURE METHODS FOR CROSS-LINKING SI-HYDROXYL

BONDS

【中文】

本文描述的實施例提供一種透過交聯末端矽烷醇基團而形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。該方法包括將基板定位在腔室中。該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽包括 10 奈米 (nm) 或更小的寬度及 2:1 或更大的深寬比。該深寬比是由該一或多個溝槽的深度對寬度之比界定。含矽和氧層配置在該一或多個溝槽上。該含矽和氧層具有末端矽烷醇基團。將該基板加熱，並且將該含矽和氧層暴露於遍及處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。

【英文】

Embodiments described herein provide a method of forming a silicon-and-oxygen-containing layer having covalent Si-O-Si bonds by cross-linking terminal silanol groups. The method includes positioning a substrate in a chamber. The substrate has one or more trenches including a width of 10 nanometers (nm) or less, and an aspect ratio of 2:1 or greater. The aspect ratio is defined by a ratio of a depth to the width of the one or more trenches. A silicon-and-oxygen-containing layer is disposed over the one or more trenches. The silicon-and-oxygen-containing layer has terminal silanol groups. The substrate is heated, and the silicon-and-oxygen-containing layer is exposed to an ammonia or amine group-containing precursor distributed across a process volume.

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 8 : 沉 積 腔 室

2 0 1 : 基 板

2 0 2 : 腔 室 主 體

2 0 4 : 處 理 空 間

2 0 6 : 基 板 支 撐 件

2 0 7 : 頂 表 面

2 0 8 : 心 軸

2 1 0 : 加 熱 元 件

2 1 2 : 開 口

2 1 4 : 噴 頭

2 1 6 : 自 由 基 源

2 1 8 : 含 矽 前 驅 物 源

2 2 0 : 含 氨 或 胺 基 的 前 驅 物 源

2 2 2 : 惰 性 氣 體 源

2 2 4 : 泵

2 2 6 : 控 制 器

2 2 8 : 處 理 距 離

2 3 0 : 氣 體 入 口

2 3 2 : 自 由 基 導 管

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】交聯矽-羥基鍵之固化方法

【英文發明名稱】CURE METHODS FOR CROSS-LINKING SI-HYDROXYL BONDS

【技術領域】

【0001】 本案揭示內容的實施例大致上關於製造半導體元件。更特定而言，本案揭示內容的實施例關於形成含矽和氧層的方法。

【先前技術】

【0002】 在半導體製造中，可以形成各種特徵。這樣的特徵包括具有高深寬比（*aspect ratio*）的溝槽。對於許多半導體元件製造製程而言，需要藉由在溝槽中沉積含矽和氧層以填充溝槽。可透過可流動化學氣相沉積（*FCVD*）、電漿強化化學氣相沉積（*PECVD*）、高密度電漿化學氣相沉積（*HDP-CVD*）、基於臭氧的 *CVD*、熱 *CVD*、或其他製程的其中一種製程沉積該層。沉積的含矽和氧層包括末端矽烷醇（*Si-OH*）基團，造成高濕蝕刻速率和高漏電流。在習知上，為了降低濕蝕刻速率和漏電流，將含矽和氧層暴露於 *UV* 輻射，以透過使末端 *Si-OH* 基團交聯而形成共價 *Si-O-Si* 鍵。然而，*UV* 輻射難以到達高深寬比溝槽的底部附近的末端 *Si-OH* 基團。因此，需要一種形成具有共價 *Si-O-Si* 鍵的含矽和氧層的方法，且該方法能夠提供高深寬比下的末端 *Si-OH* 基團的交聯。

【發明內容】

【0003】 在一或多個實施例中，提供了一種方法，該方法包括將基板定位在腔室中，其中該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽的寬度為10奈米（nm）或更小，深寬比為2:1或更大。該深寬比是由該一或多個溝槽的深度對寬度之比界定。含矽和氧層配置在該一或多個溝槽中，並且該含矽和氧層具有末端矽烷醇（Si-OH）基團。該方法也包括，將該基板加熱至約100°C至約1000°C的溫度，並且將該含矽和氧層暴露於遍及該腔室之處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。

【0004】 在其他實施例中，提供一種方法。該方法包括將基板定位在腔室中。該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽的寬度為10奈米（nm）或更小，深寬比為2:1或更大。該深寬比是由該一或多個溝槽的深度對寬度之比界定。該方法進一步包括，在該一或多個溝槽上沉積含矽和氧層，將該基板加熱到約10°C至約150°C的溫度，並且將該含矽和氧層暴露於遍及該腔室之處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。該含矽和氧層具有末端矽烷醇（Si-OH）基團。

【0005】 在一些實施例中，提供一種方法。該方法包括將基板定位在第一腔室中。該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽的寬度為10奈米（nm）或更小，深寬比為5:1或更大。該深寬比是由該一或多個溝槽的高度對寬度之比界定。沉積含矽和氧層。沉積該含矽和氧層包括，提供多

個氧自由基和含矽的前驅物至該第一腔室的處理空間。該等氧自由基聚合 $[O-Si-(CH_3)_x]_y$ 鏈，以將含矽和氧層沉積在該一或多個溝槽上而帶有末端矽烷醇(Si-OH)基團。該方法進一步包括，從該第一腔室移除該基板並且將該基板定位在第二腔室中，將該基板加熱到約 $100^\circ C$ 至約 $1000^\circ C$ 的溫度，以及將該含矽和氧層暴露於遍及處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。

【圖式簡單說明】

【0006】 可以透過參考其中一些於附圖中說明的實施例而獲得上文簡要總結的本案揭示內容的更詳細的描述，而能詳細地理解本案揭示內容的上述特徵的方式。然而，應注意，附圖僅說明示範實施例，因此不應被認為是對本案揭示內容的範疇的限制，因為本案揭示內容可以容許其他等效的實施例。

【0007】 圖1是根據本文描述和討論的一或多個實施例的系統的示意圖。

【0008】 圖2是根據本文描述和討論的一或多個實施例的沉積腔室的示意圖。

【0009】 圖3A和3B是根據本文描述和討論的一或多個實施例的熱催化固化製程的示意圖。

【0010】 圖4是根據本文所述和討論的一或多個實施例的形成含矽和氧層的方法的流程圖。

【0011】圖5A和5B是根據本文描述和討論的一或多個實施例的在形成含矽和氧層的方法的操作期間的基板的示意圖。

【0012】為有助理解，只要可能則使用相同元件符號表示圖中共通的相同元件。考量一個實施例的元件和特徵可以有益地併入其他實施例中，而無需贅述。

【實施方式】

【0013】本文所述的實施例提供一種透過交聯末端矽烷醇（ Si-OH ）基團而形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。該方法包括，將基板定位在腔室中。該基板具有一或多個溝槽，該等溝槽的寬度為10奈米（ nm ）或更小，深寬比為2:1或更大。該深寬比是由該一或多個溝槽的深度對寬度之比界定。將含矽和氧層配置在該一或多個溝槽中。該含矽和氧層具有末端矽烷醇（ Si-OH ）基團。加熱該基板，並且將該含矽和氧層暴露於遍及處理空間分佈的含氮或胺基的前驅物。

【0014】圖1是系統100的示意圖，該系統100用於本文所述的透過交聯末端 Si-OH 基團形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。如圖1所示，一對前開式晶圓盒（FOUP）102供應基板，該等基板由機械臂104所接收，且放置於保持區域106中，然後再將該等基板放置到沉積腔室108、熱固化腔室110、及紫外線（UV）固化腔室112之其中一者中。第二機械臂114可用於將基板從保持區域106傳輸到沉積腔室108、熱固化腔室110

和UV固化腔室112，及在上述腔室之間傳輸。利用沉積腔室108將具有末端Si-OH基團的含矽和氧層沉積在基板的一或多個特徵上，以填充該一或多個特徵。

【0015】根據本文描述的實施例(該實施例能夠與本文描述的其他實施例結合)，沉積腔室108也用於熱催化固化該含矽和氧層，以交聯(例如，催化或聚合)末端Si-OH基團而成為Si-O-Si和H₂O。熱固化腔室110可另外用於熱催化固化含矽和氧層。UV固化腔室112用於含矽和氧層的視情況任選的、額外的UV固化，以使末端的Si-OH基團交聯，而成為Si-O-Si和H₂O。系統控制器116耦接系統100，並且控制系統100的沉積腔室108、熱固化腔室110、和UV固化腔室112之各者，以執行本文所述的透過交聯末端Si-OH基團而形成具有Si-O-Si鍵(例如，共價鍵)的含矽和氧層的方法。再者，系統控制器116與沉積腔室108的控制器226(圖2所示)界面相接。雖然為了說明而顯示系統100，但考量可根據本案揭示內容利用其他系統。考量在可與其他實施例結合的一些實施例中，沉積和固化都發生在沉積腔室108中。在這樣的範例中，可以省略熱固化腔室110和UV固化腔室112。在其他實施例中(可與其他實施例結合)，材料的沉積是發生在沉積腔室108中，而材料的固化發生在熱固化腔室110中。在這樣的實施例中，可以視情況任選地省略UV固化腔室112。

【0016】圖2是含有腔室主體202的沉積腔室108的示意圖。腔室主體202包括處理空間204，該處理空間204中配置有基板支撐件206以支撐基板201。該基板支撐件206包括加熱元件以及機構（圖中未示），該機構將基板201保持在基板支撐件206的頂表面207上，該機構諸如靜電吸盤、真空吸盤、基板保持夾具、或類似物。在本文描述的一或多個實施例中（該實施例能夠與本文描述的其他實施例結合），加熱元件210是流體通道，該流體通道耦接熱交換器。在本文描述的一些實施例中（該等實施例能夠與本文描述的其他實施例結合），該加熱元件210是電阻式加熱器元件。基板支撐件206耦接心軸208並且藉由心軸208而可移動地配置在處理空間204中，該心軸208連接升舉系統（圖中未示），該升舉系統使基板支撐件206在升高的處理位置和降低的位置之間移動，該降低的位置有助於基板201透過開口212傳送進入及離開系統100。升高的處理位置是頂表面207和噴頭214之間的處理距離228。

【0017】沉積腔室108包括自由基源216、含矽前驅物源218、和含氮或胺基的前驅物源220，上述源耦接噴頭214，噴頭214用於將處理氣體分佈遍及處理空間204。自由基源216可以是能夠生成自由基的任何合適的源。自由基源216可以是遠端電漿源，例如射頻（RF）或超高射頻（VHRF）電容耦合電漿（CCP）源、電感耦合電漿（ICP）源、微波感應（MW）電漿源、電子迴旋共振

(E C R) 腔室、或高密度電漿 (H D P) 腔室。作為替代方案，自由基源 2 1 6 可以是紫外線 (U V) 源或熱絲 (h o t w i r e) 化學氣相沉積 (H W - C V D) 腔室的燈絲。自由基源 2 1 6 可包括一或多個氣體入口 2 3 0 ，並且自由基源 2 1 6 可藉由自由基導管 2 3 2 耦接噴頭 2 1 4 。一或多種形成自由基的氣體可經由一或多個氣體入口 2 3 0 進入自由基源 2 1 6 。該一或多種處理氣體包括下述之至少一者：含氧氣體、含氮氣體、和含氫氣體。在自由基源 2 1 6 中生成的自由基透過自由基導管 2 3 2 行進至噴頭 2 1 4 中。雖然自由基源 2 1 6 、含氮或胺基的前驅物源 2 2 0 、和含矽前驅物源 2 1 8 繪示成透過分別的導管耦接噴頭 2 1 4 ，但也考量可利用一或多個共用導管。另外，考量原位 (例如，在處理空間 2 0 4 內) 生成自由基及 / 或電漿，以助於本文揭示的操作。

【 0 0 1 8 】 含矽前驅物源 2 1 8 可以設置成提供至少一種載氣和至少一種含矽前驅物的流體混合物。該載氣包括氬氣 (A r) 和氦氣 (H e) 中的至少一種。該含矽前驅物包括：含矽化合物，諸如有機矽烷，或是包括 S i - C 鍵和 / 或 S i - O 鍵之一或多者的化合物。該含矽前驅物可包括以下前驅物中的一或多者：矽氧烷、碳矽烷、八甲基環四矽氧烷 (O M C T S) 、四甲基環四矽氧烷 (T M C T S) 、十八烷基三氯矽烷 (O T S) 、六甲基二矽氧烷 (H M D S O) 、四甲基二矽氧烷 (T M D S O) 、四乙氧基矽烷 (T E O S) 、雙 (三甲基矽烷基) 甲烷 (B T M S M) 、亞甲基雙 (二甲基

矽烷)($C_5H_{16}Si_2$)、亞甲基雙(甲基矽烷)($C_3H_{12}Si_2$)、亞甲基二矽烷(CH_8Si_2)、甲矽烷(SiH_4)、乙矽烷(Si_2H_6)、三甲矽烷胺($(H_3Si)_3N$)或上述前驅物之任何組合。透過使用處理空間204中的自由基使烷基矽氧烷鏈聚合，而將具有末端Si-OH基團的含矽和氧層沉積在基板201上。在一些實例中，烷基矽氧烷鏈能夠是或包括以三甲基矽烷基及/或羥基所封端或覆蓋的聚二甲基矽氧烷。在一或多個範例中，烷基矽氧烷鏈能夠具有下述化學式： $[-OSi(CH_3)_x-]_y$ ，其中X為1、2或3，例如2，且Y為從2至約100、約200、或約500的整數，例如，從2至約20。烷基矽氧烷鏈可以是直鏈狀或分支狀的，並且能夠以三甲基甲矽烷基及/或羥基封端或覆蓋。在能夠與本文所述的其他實施例結合的一或多個實施例中，使含矽前驅物的烷基矽氧烷鏈聚合。在其他實施例中(能夠與本文所述的其他實施例結合)，烷基矽氧烷鏈是由含矽的前驅物和氧自由基形成。惰性氣體源222耦接腔室主體202。惰性氣體源222可操作以提供惰性氣體至處理空間204，以加壓處理空間204、以助於前驅氣體流動、以淨化處理空間204、以及類似作用。考量惰性氣體源222可與含矽前驅物源218、自由基源216、及/或含氮或胺基的前驅物源220中的一或多者共享共用的輸入。泵224耦接腔室主體202，以控制處理空間204內的壓力。

【0019】 含氮或胺基的前驅物源220包括含氮或胺基的前驅物。含氮或胺基的前驅物的氮或胺基能夠包括具有

孤對電子以與末端 Si-OH 基團交互作用的胺類和氨 (NH₃) 的至少一者。含氨或胺基的前驅物可以是或包括下述前驅物之一種或多種：NH₃、甲胺 (CH₅N)、二甲胺 (C₂H₇N)、三甲胺 (C₃H₉N)、乙胺 (C₂H₇N)、二乙胺 ((CH₃CH₂)₂NH)、三乙胺 (N(CH₂CH₃)₃) 或上述前驅物之任何組合。在沉積具有末端 Si-OH 基團的含矽和氧層之後，將含氨或胺基的前驅物提供至噴頭 214 並分佈遍及處理空間 204，而將基板 201 暴露於含氨或胺基的前驅物。當含氨或胺基的前驅物分佈遍及處理空間 204 中時，藉由加熱元件 210 將處理空間 204 中的基板支撐件 206 維持在約 10°C 至約 1000°C 的溫度下。例如，基板支撐件 206 維持在約 100°C 至約 750°C 的溫度，諸如約 100°C 至約 500°C、約 150°C 至約 500°C、或約 100°C 至約 150°C。如圖 3A 所示，含氨或胺基的前驅物的氨或胺基 (例如 NH₃) 具有一或多個電負性的孤對電子，會吸引 Si-OH 的羥基並且與相鄰的 Si-OH 基團形成 Si-O-Si，而產生副產物 H₂O 蒸氣。控制器 226 耦接沉積腔室 108 並且控制沉積腔室 108，以執行本文所述的透過交聯末端 Si-OH 基團而形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。

【0020】 圖 4 是透過交聯末端 Si-OH 基團形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法 400 的流程圖。為了助於解釋，將參考圖 1、2、5A 和 5B 描述圖 4。然而，應注意，可以與方法 400 一併使用除了圖 1 的系統 100 以外的

系統以及除圖 1 及圖 2 的沉積腔室 108 以外的沉積腔室。圖 5 A 和 5 B 是在方法 400 的操作期間的基板 201 的示意圖。

【0021】 在操作 401 中，將含矽和氧層 502 沉積在基板 201 的一或多個特徵 504（圖中顯示三個高深寬比溝槽）上，以填充該一或多個特徵 504。基板 201 位於沉積腔室 108 中並且定位在基板支撐件 206 的頂表面 207 上。在操作 401 期間，頂表面 207 定位離噴頭 214 一處理距離 228。在操作 401 期間的處理距離 228 是約 0.5 英吋至約 5 英吋，例如約 2.0 英吋至約 3.0 英吋。但是，也考量其他距離。

【0022】 含氧氣體（諸如氧氣（ O_2 ））從氣體供應源（圖中未示）經由一或多個氣體入口 230 提供至自由基源 216。在自由基源 216 中生成的氧自由基行進噴頭 214 中且引入處理空間 204。在一或多個實施例中，自由基源 216 可包括電漿源，諸如電感耦合電漿（ICP）或電容耦合電漿（CCP）。氧自由基是以約 100 sccm 至約 5000 sccm 的流速提供至處理空間 204。含矽前驅物源 218 將載氣和含矽前驅物的流體混合物引入噴頭 214 中，並該流體混合物引入處理空間 204 中。在本文所述的一或多個實施例中（該等實施例能夠與本文所述的其他實施例結合），流體混合物包括 OMCTS 且包括 Ar 和 He 中的一或多者。以約 0.2 SLM 至約 5 SLM（諸如約 0.6 SLM 至約 1.5 SLM）的流速將氫提供給處理空間 204。將

OMCTS 以約 0.3 克/分 (g/min) 至約 5 g/min (例如約 1 g/min 至約 2 g/min) 的流速提供至處理空間 204。透過使用處理空間 204 中的自由基以使烷基矽氧烷鏈聚合，而將具有末端 Si-OH 基團的含矽和氧層沉積在基板 201 上。

【0023】 在操作 402，執行熱催化固化製程。心軸 208 將基板支撐件 206 移動到升高的處理位置(如果基板尚未處於升高的處理位置)。升高的處理位置界定頂表面 207 與噴頭 214 之間的處理距離 228。在操作 402 期間的處理距離 228 為約 0.25 英吋至約 5 英吋，例如約 2 英吋至約 3 英吋。也考量其他處理距離 228。含氮或胺基的前驅物源 220 將含氮及 / 或一種或多種胺基的前驅物引入噴頭 214 中，並將流體混合物引入處理空間 204 中。在本文所述的一或多個實施例中(該等實施例能夠與本文所述的其他實施例結合)，以約 0.1 SLM 至約 5 SLM (例如 0.9 SLM) 的流速將氮提供或以其他方式引入處理空間 204。將處理空間 204 保持在約 0.5 托耳至 50 托耳的壓力下，例如約 1 托耳和 20 托耳之間。惰性氣體源 222 將惰性氣體(諸如 Ar) 提供至處理空間 204，以使處理空間 204 加壓。惰性氣體是以約 1 SLM 至約 10 SLM，例如約 1 SLM 至約 2 SLM 的流速提供。當含氮或胺基的前驅物分佈遍及處理空間 204 達約 1 秒至約 100 分鐘(例如約 1 秒至約 60 分鐘，例如約 3 秒至約 60 分鐘)的暴露時間時，藉由加熱元件 210 將基板 201 保持在約 10°C 至約 150°C 的溫度，例

如約 80°C 。該含矽和氧層502暴露於分佈遍及處理空間204中的含氮或胺基的前驅物。含氮或胺基的前驅物使末端 Si-OH 基團交聯（例如催化或聚合）而形成 Si-O-Si 鍵（例如，共價鍵）並且產生 H_2O 和氮氣，這些氣體從處理空間排放。

【0024】在視情況任選的操作403，執行UV固化製程。在操作402之後，心軸208降低基板支撐件206，以助於移除基板，並且基板201由系統100的第二機械臂114移送到多個UV固化腔室112之其中一者。在該等UV固化腔室112中，將UV輻射投射到含矽和氧層502上。在一或多個實施例中，UV固化製程的持續時間可在約30秒至約30分鐘的範圍內，例如約5分鐘。UV固化腔室112中的壓力可從約1托耳至約50托耳，例如約20托耳。在一或多個實施例中，UV輻射源是寬帶UV燈泡，該燈泡發射約 250nm 至約 450nm 的波長。如圖3B所示，UV輻射使剩餘的末端 Si-OH 基團交聯，以形成共價 Si-O-Si 鍵並產生 H_2O 蒸氣。

【0025】在習知上，含矽和氧層502在不執行熱催化固化製程的條件下進行UV固化。然而，當特徵504具有10奈米（ nm ）或更小的寬度506且具有約2：1或更大（例如約5：1或更大）的深寬比（深度508：寬度506）時，在溝槽下部處UV固化是對交聯無效的。舉例而言，UV輻射一般在高深寬比特徵504的點510處無法到達末端 Si-OH 基團。另外，根據多個實施例（該等實施例能夠

與本文所述的其他實施例結合)，如圖5B所示，該一或多個特徵504包括配置在含氮化鈦的層上方的含氮化矽的層。在一或多個範例中，含氮化矽的層能夠是或包括 Si_3N_4 ，並且能夠透過原子層沉積（ALD）製程沉積、形成、或以其他方式產生。執行UV固化製程以固化含矽和氧層502而不執行熱催化固化製程能導致含矽和氧層502的收縮以及含氮化矽的層與含氮化鈦的層的分層，這是由於紫外線固化製程的限制所致。UV固化製程的限制包括對電磁（EM）干涉模式的敏感性以及由於UV輻射衰減而導致的有限的穿透深度。

【0026】 本文所述的方法400的實施例透過交聯末端 Si-OH 基團形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層502。透過方法400形成的含矽和氧層502具有小於8埃/分（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）的濕蝕刻速率（例如小於 $1\text{\AA}/\text{min}$ ）、漏電流密度小於 $1\text{E}-6\text{ MV}/\text{cm}$ （ A/cm^2 ）（例如小於 $1\text{E}-9\text{ MV}/\text{cm}$ （ A/cm^2 ）），並且收縮率小於12%，諸如小於8%、小於5%、小於3%、小於1%、或約0%的收縮率。在一些實施例中，濕蝕刻速率為約 $0.001\text{\AA}/\text{min}$ 。

【0027】 在能夠與本文所述的其他實施例組合的其他實施例中，具有透過交聯末端 Si-OH 基團而產生的共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層502是透過下述方式之其中一者沉積：電漿強化化學氣相沉積（PECVD）、高密度電漿化學氣相沉積（HPD-CVD）、基於臭氧的CVD、和熱CVD。該等製程利用包括矽氧烷、碳矽烷、OMCTS、

TMCTS、OTS、HMDSO、TMDSO、TEOS、BTMSM、 $C_5H_{16}Si_2$ 、 $C_3H_{12}Si_2$ 、 CH_8Si_2 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、三甲矽烷胺 ($(H_3Si)_3N$) 中的一或多者的前驅物。在其他實施例中 (該等實施例能夠與本文描述的其他實施例結合)，在操作 401 之後，心軸 208 將基板支撐件 206 移動到降低的位置，並且基板 201 由系統 100 的第二機械臂 114 移送到多個熱固化腔室 110 之其中一者。該等熱固化腔室 110 包括腔室主體 202、基板支撐件 206、開口 212、噴頭 214、惰性氣體源 222、泵 224 以及含氮或胺基的前驅物源 220。在操作 402 中，基板 201 的溫度為約 $100^\circ C$ 至約 $1000^\circ C$ ，熱固化腔室 110 中的壓力為約 0.5 Torr 至約 600 Torr，含氮或胺基的前驅物的流量為約 0.1 SLM 至約 25 SLM，例如約 0.1 SLM 至約 10 SLM，處理距離 228 為約 0.25 英吋至約 5 英吋，並且惰性氣體是以約 1 SLM 至約 25 SLM 的流速提供，例如大約 2 SLM 至 5 SLM。

【0028】 總結而論，提供了一種透過交聯末端 Si-OH 基團形成具有共價 Si-O-Si 鍵的含矽和氧層的方法。利用熱催化固化容許在 UV 固化無效的高深寬比處將末端的 Si-OH 基交聯，而成為 Si-O-Si，並且釋放 H_2O 和氮。利用熱催化固化也容許減少收縮、濕蝕刻速率小於 $8 \text{ \AA} / \text{min}$ 、及漏電流密度小於 $1E-6 \text{ MV/cm (A/cm}^2)$ 。

【0029】 儘管前述內容針對本案揭示內容的範例，但是在不脫離本案揭示內容的基本範疇的情況下，可以設計本

案揭示內容的其他和進一步的範例，並且本案揭示內容的範圍由所附申請專利範圍所決定。

【符號說明】

【 0 0 3 0 】

1 0 0 : 系 統

1 0 4 : 機 械 臂

1 0 6 : 保 持 區 域

1 0 8 : 沉 積 腔 室

1 1 0 : 熱 固 化 腔 室

1 1 2 : 固 化 腔 室

1 1 4 : 第 二 機 械 臂

1 1 6 : 系 統 控 制 器

2 0 1 : 基 板

2 0 2 : 腔 室 主 體

2 0 4 : 處 理 空 間

2 0 6 : 基 板 支 撐 件

2 0 7 : 頂 表 面

2 0 8 : 心 軸

2 1 0 : 加 熱 元 件

2 1 2 : 開 口

2 1 4 : 噴 頭

2 1 6 : 自 由 基 源

2 1 8 : 含 矽 前 驅 物 源

2 2 0 : 含 氮 或 胺 基 的 前 驅 物 源

2 2 2 : 惰 性 氣 體 源

2 2 4 : 泵

2 2 6 : 控 制 器

2 2 8 : 處 理 距 離

2 3 0 : 氣 體 入 口

2 3 2 : 自 由 基 導 管

4 0 0 : 方 法

4 0 1 - 4 0 3 : 操 作

5 0 2 : 含 矽 和 氧 層

5 0 4 : 特 徵

5 0 6 : 寬 度

5 0 8 : 深 度

5 1 0 : 點

【生物材料寄存】

【 0 0 3 1 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 3 2 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一基板上的一或多個溝槽中配置一含矽和氧層，該含矽和氧層具有末端矽烷醇基團，且該溝槽具有：

10 奈米 (nm) 或更小的一寬度；及

2:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；

將上面具有該含矽和氧層的該基板移送到一腔室中；

在該腔室中加熱該基板；及

將該含矽和氧層暴露至遍及該腔室的一處理空間分佈的一含氮或胺基的催化劑。

【第 2 項】如請求項 1 所述之方法，其中該腔室中的一壓力為約 0.5 托耳至約 600 托耳。

【第 3 項】如請求項 1 所述之方法，其中以約 0.1 SLM 至約 25 SLM 的一流速將該含氮或胺基的催化劑引入該處理空間。

【第 4 項】如請求項 1 所述之方法，其中以約 1 SLM 至約 10 SLM 的一流速將惰性氣體引入該處理空間。

【第 5 項】如請求項 1 所述之方法，其中該含氮或胺基的催化劑包括氮。

【第 6 項】如請求項 1 所述之方法，進一步包括：將該基板移送到一紫外線 (UV) 固化腔室，並且在將該含矽和氧層暴露至該含氮或胺基的催化劑之後，UV 固化該含

矽和氧層。

【第 7 項】如請求項 1 所述之方法，其中該暴露包括：交聯相鄰的末端矽烷醇基團，以形成一聚合的含矽和氧層。

【第 8 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一腔室中定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米（nm）或更小的一寬度；及

2:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；及

一含矽和氧層，配置在該一或多個溝槽中，該含矽和氧層具有多個末端矽烷醇基團；

加熱該基板；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氮或胺基的前驅物；

其中移送該基板包括：

將該基板移送到該腔室的一基板支撐件；及

將該基板支撐件升高至一升高的處理位置達到一處理距離，該處理距離是介於該基板支撐件與該腔室的一噴頭之間，且為約 0.25 英吋至約 5 英吋。

【第 9 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一腔室中的一基板支撐件上定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米 (nm) 或更小的一寬度；及

2:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；及

在該一或多個溝槽中沉積一含矽和氧層，該含矽和氧層具有多個末端矽烷醇基團；

將上面有該基板的該基板支撐件加熱至約攝氏 10 度至約攝氏 1000 度的一溫度；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氮或胺基的催化劑，該暴露包括：交聯相鄰的末端矽烷醇基團，以形成一聚合的含矽和氧層。

【第 10 項】如請求項 9 所述之方法，其中沉積該含矽和氧層包括：

將多個氧自由基與一含矽前驅物引入該腔室的該處理空間，該等氧自由基聚合該含矽前驅物，而使該含矽和氧層沉積在該一或多個溝槽中而具有該等末端矽烷醇基團。

【第 11 項】如請求項 9 所述之方法，其中在將該含矽和氧層暴露至該含氮或胺基的催化劑期間該腔室中的一壓力為約 0.5 托耳至約 50 托耳。

【第 12 項】如請求項 9 所述之方法，其中以約 0.1 SLM 至約 25 SLM 的一流速將該含氮或胺基的催化劑引入該處理空間。

【第 13 項】如請求項 9 所述之方法，其中以約 1 SLM 至約 10 SLM 的一流速將惰性氣體提供至該處理空間。

【第 14 項】如請求項 9 所述之方法，其中該含氮或胺基的催化劑包括下述一或多者：氮、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、或上述前驅物之任何組合。

【第 15 項】如請求項 9 所述之方法，其中該一或多個溝槽包括配置在該等溝槽中的一氮化矽層及一鈦層，且其中該含矽和氧層形成於該氮化矽層與該鈦層上。

【第 16 項】如請求項 9 所述之方法，進一步包括：將該基板移送至一紫外線（UV）固化腔室，並且在將該含矽和氧層暴露至該含氮或胺基的催化劑之後，UV 固化該含矽和氧層。

【第 17 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一腔室中的一基板支撐件上定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米（nm）或更小的一寬度；及

2:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；

在該一或多個溝槽中沉積一含矽和氧層，該含矽和氧層具有多個末端矽烷醇基團；

將該基板加熱至約攝氏 100 度至約攝氏 1000 度的一溫度；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氮或胺基的前驅物；

其中沉積該含矽和氧層包括：

將多個氧自由基與一含矽前驅物引入該腔室的該處理空間，該等氧自由基聚合該含矽前驅物，而使該含矽和氧層沉積在該一或多個溝槽中而具有該等末端矽烷醇基團；

其中該方法進一步包括：

在引入該等氧自由基與該含矽前驅物之前，將該基板支撐件升高一第一處理距離，該第一處理距離介於該基板支撐件與該腔室的一噴頭之間，且為約 0.5 英吋至約 5 英吋；及

在將該含矽和氧層暴露至該含氮或胺基的前驅物之前，將該基板支撐件升高一第二處理距離，該第二處理距離介於該基板支撐件與該噴頭之間，且為約 0.25 英吋至約 5 英吋。

【第 18 項】如請求項 17 所述之方法，其中該含矽前驅物包括下述一或多者：矽氧烷、碳矽烷、八甲基環四矽氧烷（OMCTS）、四甲基環四矽氧烷（TMCTS）、十八烷基三氯矽烷（OTS）、六甲基二矽氧烷（HMDSO）、四甲基二矽氧烷（TMDSO）、四乙氧基矽烷（TEOS）、雙（三甲基矽烷基）甲烷（BTMSM）、亞甲基雙（二甲基矽烷）（ $C_5H_{16}Si_2$ ）、亞甲基雙（甲基矽烷）（ $C_3H_{12}Si_2$ ）、亞甲基二矽烷（ CH_8Si_2 ）、甲矽烷（ SiH_4 ）、乙矽烷（ Si_2H_6 ）、三甲矽烷胺（ $(H_3Si)_3N$ ）或上述前驅物之任何組合。

【第 19 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一第一腔室中於一基板支撐件上定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米（nm）或更小的一寬度；及

2:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；

沉積一含矽和氧層，沉積該含矽和氧層包括：

將多個氧自由基與一含矽前驅物引入該第一腔室的一處理空間，其中該等氧自由基與該含矽前驅物使該含矽和氧層沉積在該一或多個溝槽上而具有多個末端矽烷醇基團；

將該基板從該第一腔室移除，且將該基板定位在一第二腔室中；

將上面有該基板的該基板支撐件加熱至約攝氏 10 度至約攝氏 1000 度的一溫度；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氨或胺基的催化劑，該暴露包括：交聯相鄰的末端矽烷醇基團，以形成一聚合的含矽和氧層，形成該聚合的含矽和氧層會產生 H_2O ；及

將該 H_2O 排放出該腔室。

【第 20 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一第一腔室中定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米（nm）或更小的一寬度；及

5:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；

沉積一含矽和氧層，沉積該含矽和氧層包括：

將多個氧自由基與一含矽前驅物引入該第一腔室的一處理空間，以使該含矽和氧層沉積在該一或多個溝槽上而具有多個末端矽烷醇基團；

將該基板從該第一腔室移除，且將該基板定位在一第二腔室中；

將該基板加熱至約攝氏 100 度至約攝氏 1000 度的一溫度；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氮或胺基的前驅物；

其中該含氮或胺基的前驅物包括下述一或多者：氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、或上述前驅物之任何組合。

【第 21 項】一種用於處理含矽和氧層之方法，包括：

在一第一腔室中定位一基板，該基板具有：

一或多個溝槽，包括：

10 奈米 (nm) 或更小的一寬度；及

5:1 或更大的一深寬比，該深寬比是由該一或多個溝槽之一深度對該寬度的比所界定；

沉積一含矽和氧層，沉積該含矽和氧層包括：

將多個氧自由基與一含矽前驅物引入該第一腔室的一處理空間，以使該含矽和氧層沉積在該一或

多個溝槽上而具有多個末端矽烷醇基團；

將該基板從該第一腔室移除，且將該基板定位在一第二腔室中；

將該基板加熱至約攝氏 100 度至約攝氏 1000 度的一溫度；及

將該含矽和氧層暴露至遍及一處理空間分佈的一含氮或胺基的前驅物；

其中該方法進一步包括：將該基板移送至一紫外線（UV）固化腔室，並且在將該含矽和氧層暴露至該含氮或胺基的前驅物之後，UV 固化該含矽和氧層。

【發明圖式】

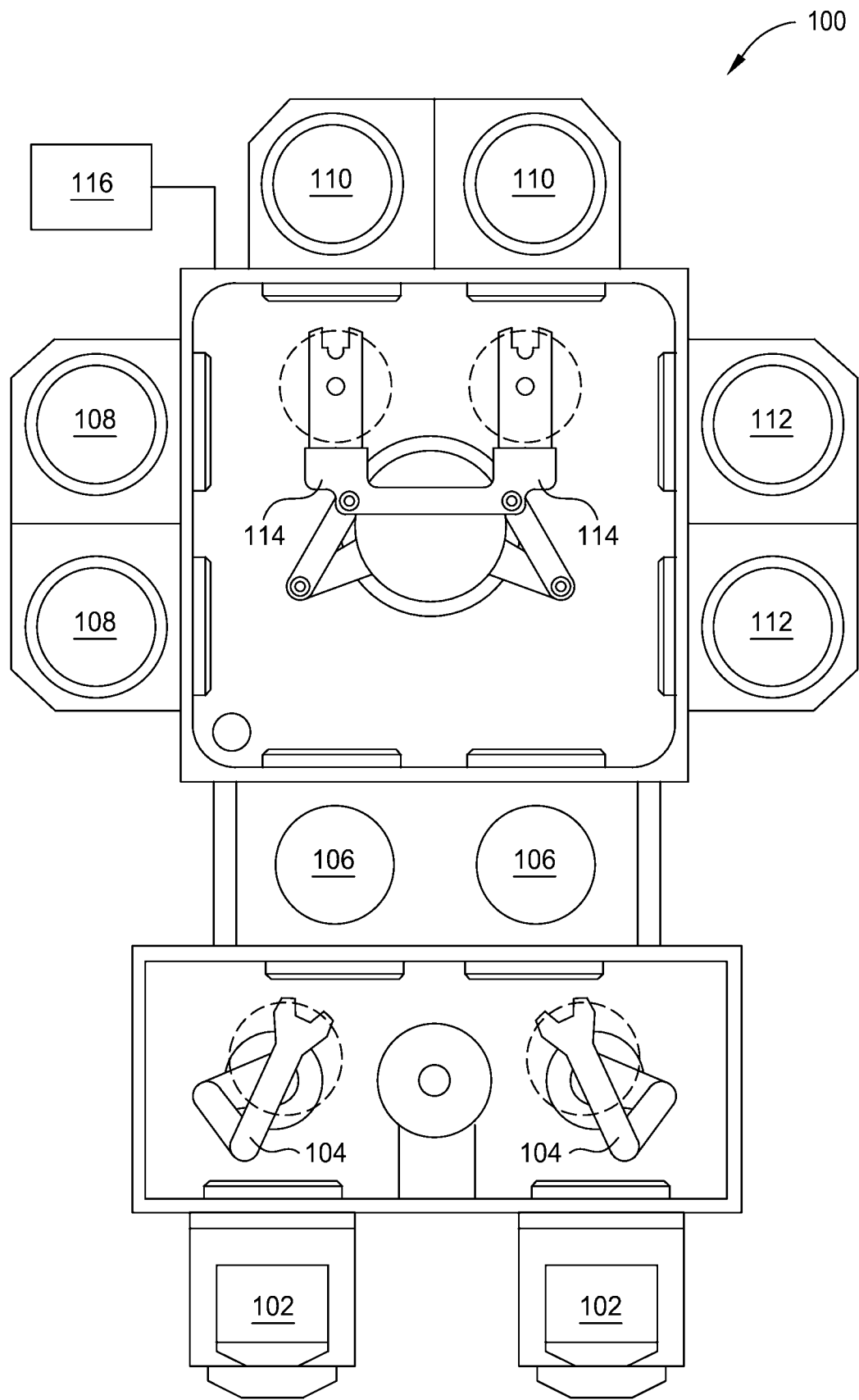


圖 1

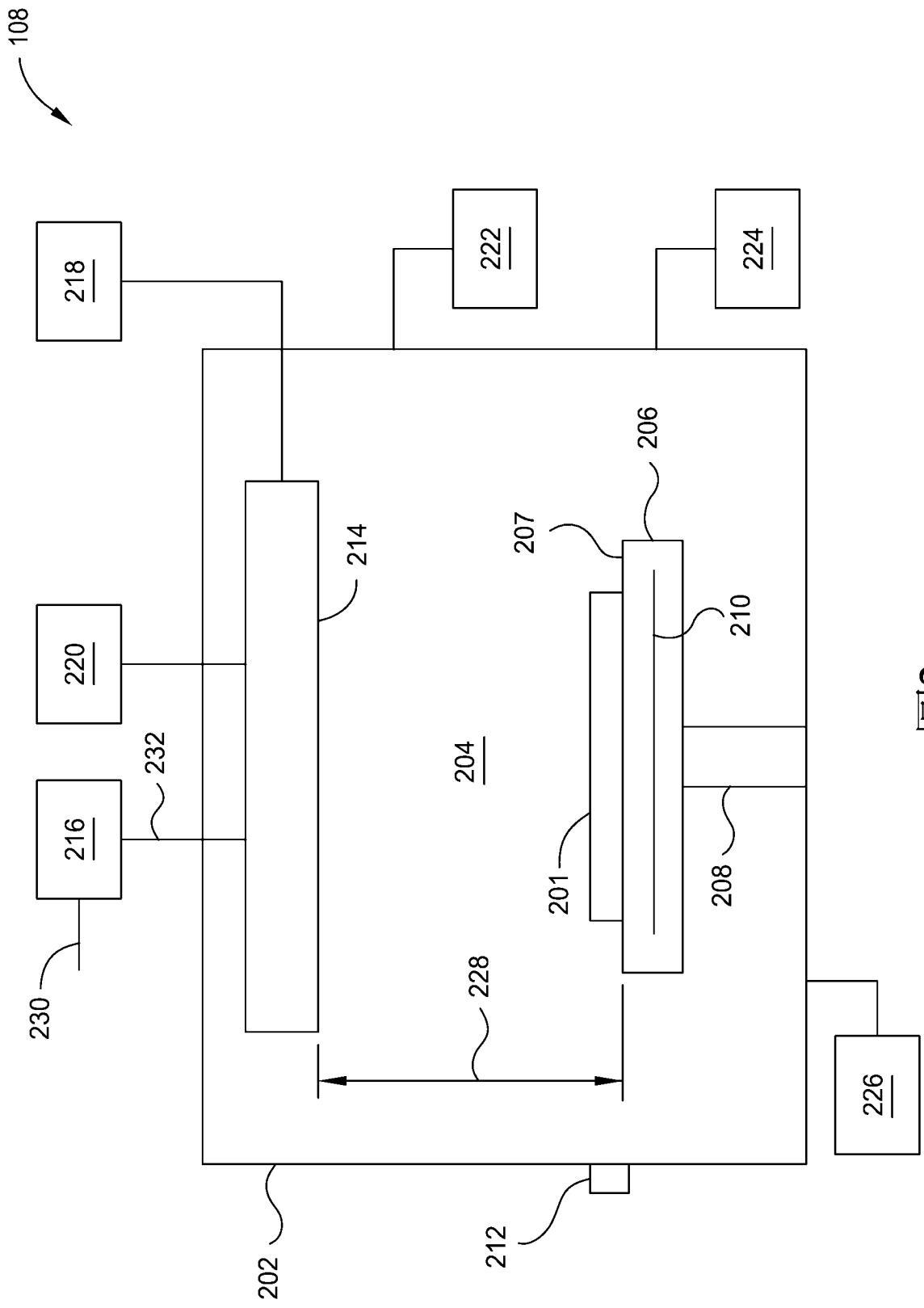


圖2

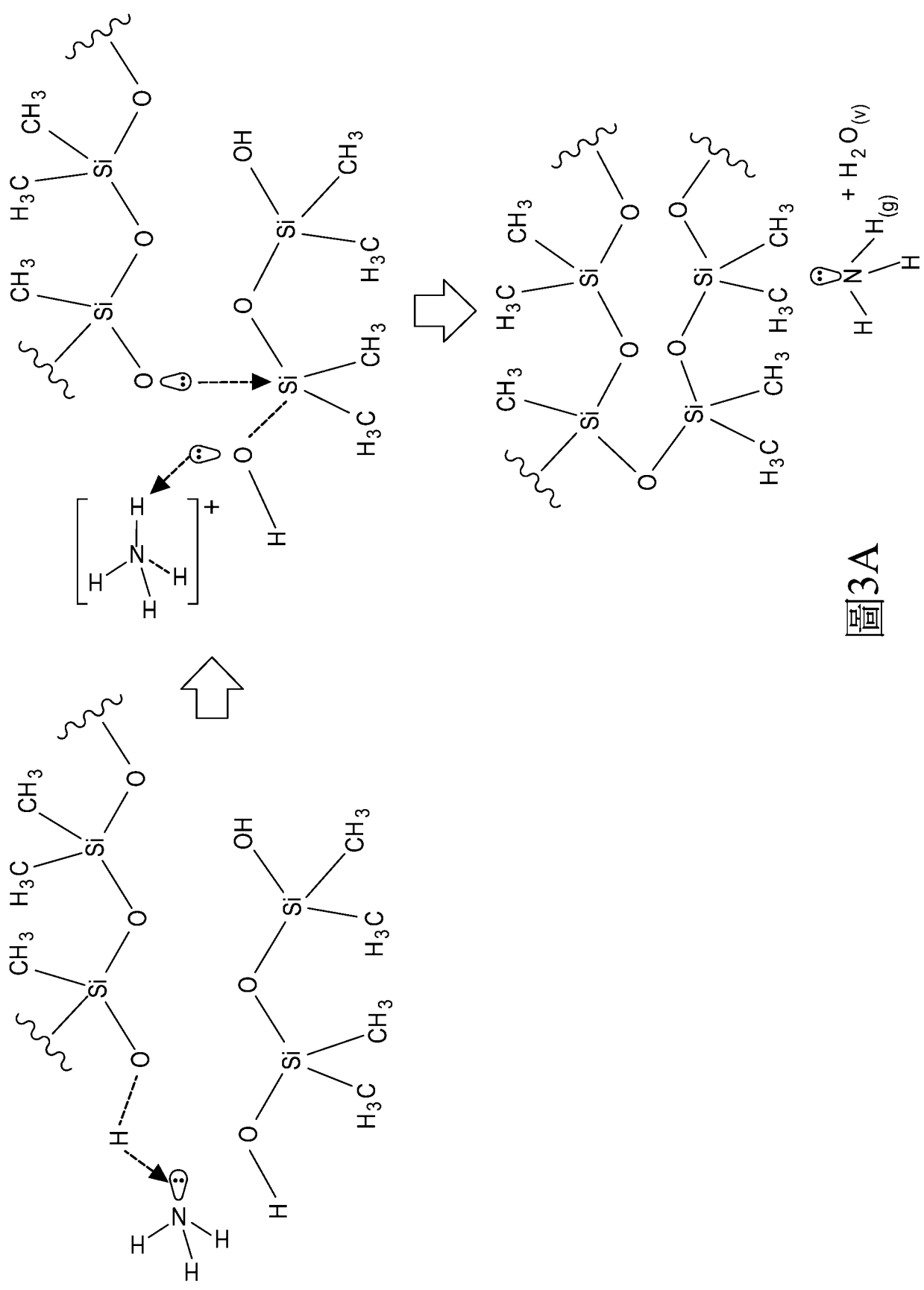


圖3A

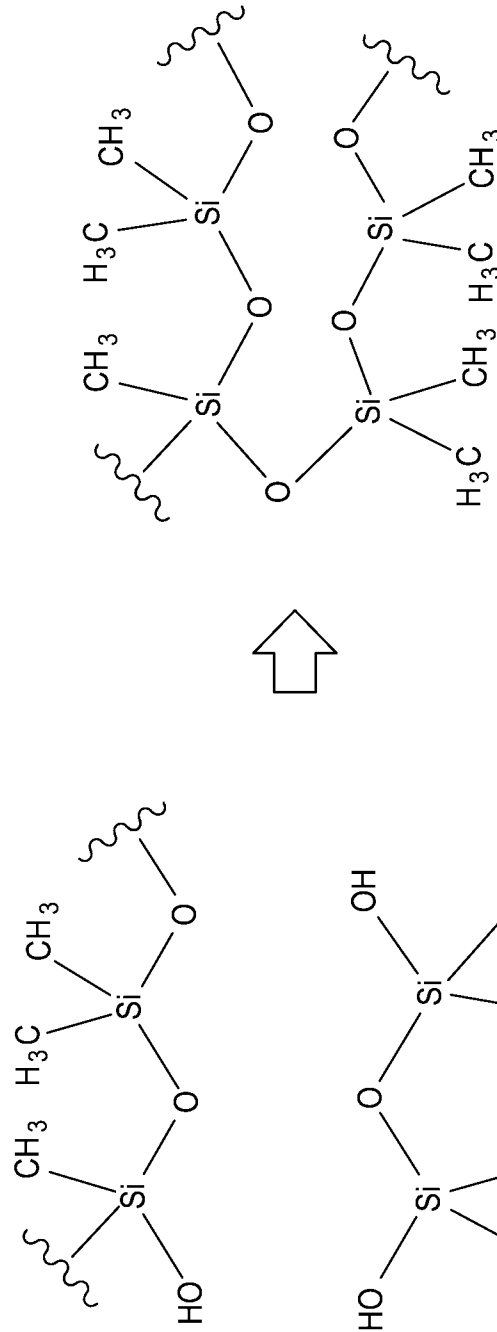


圖3B



┌

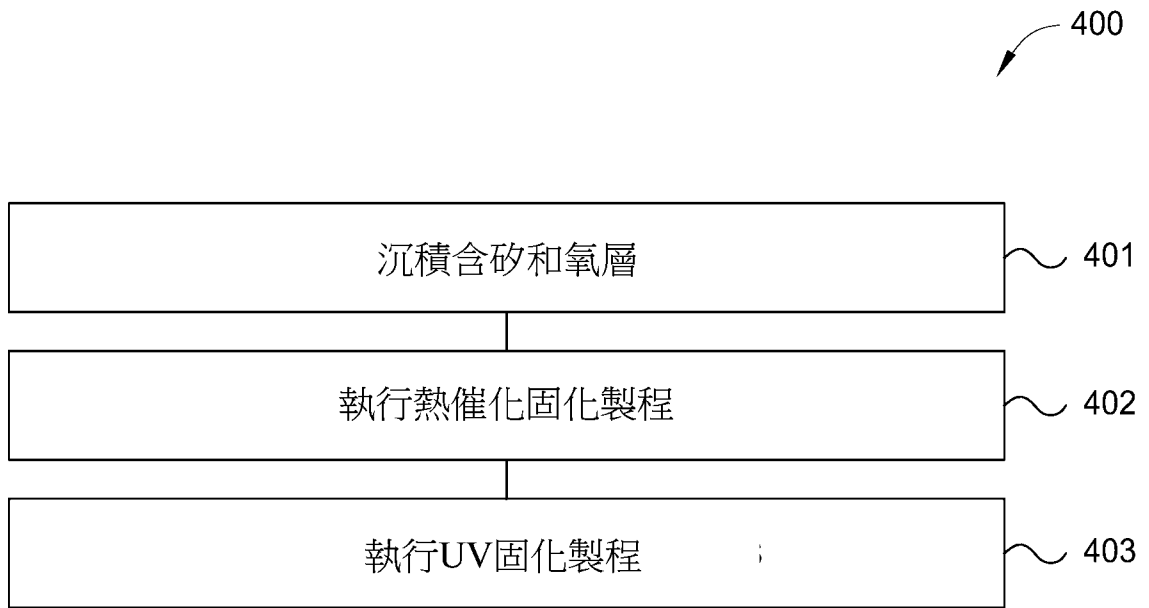


圖4

└

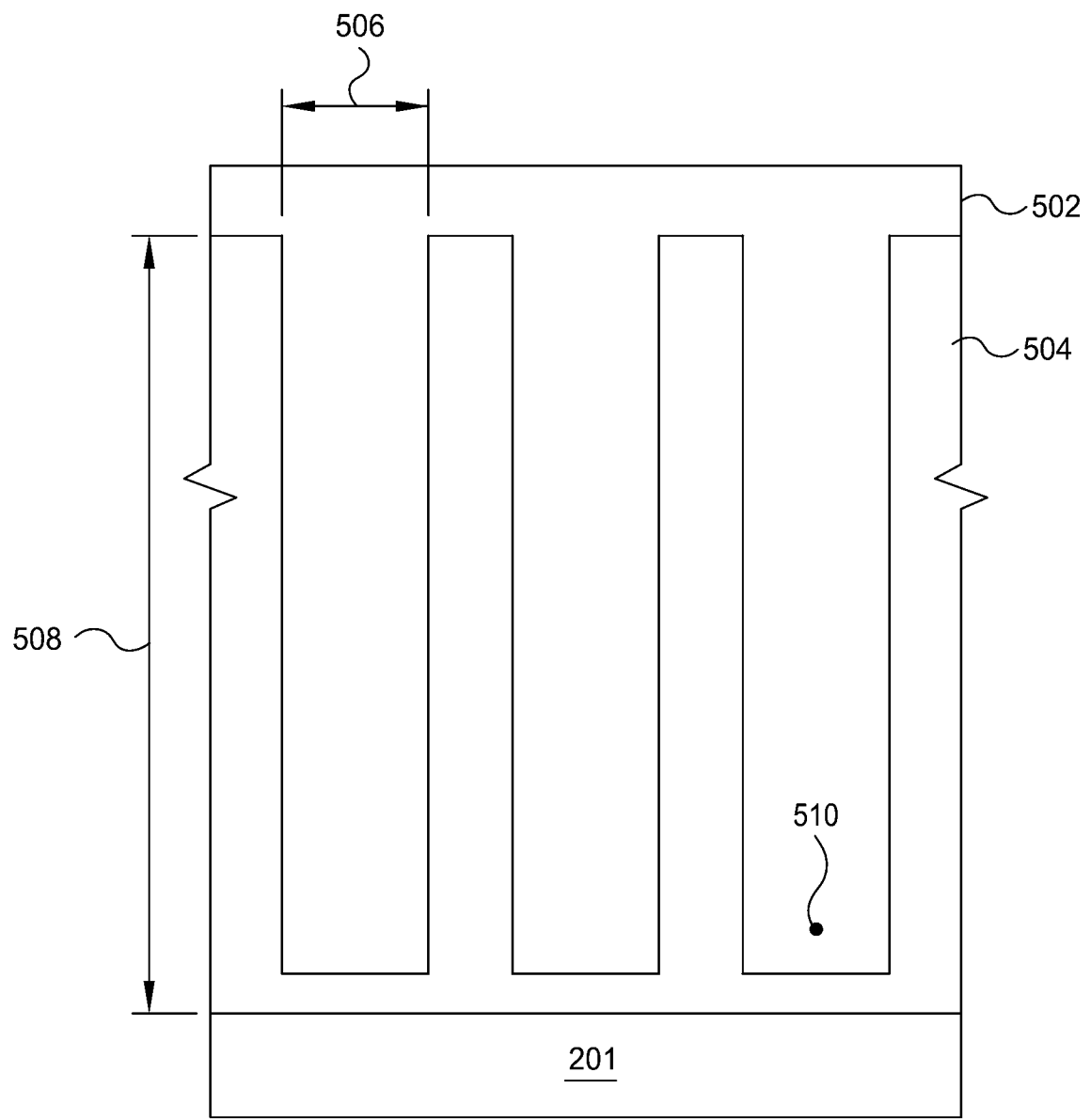


圖5A



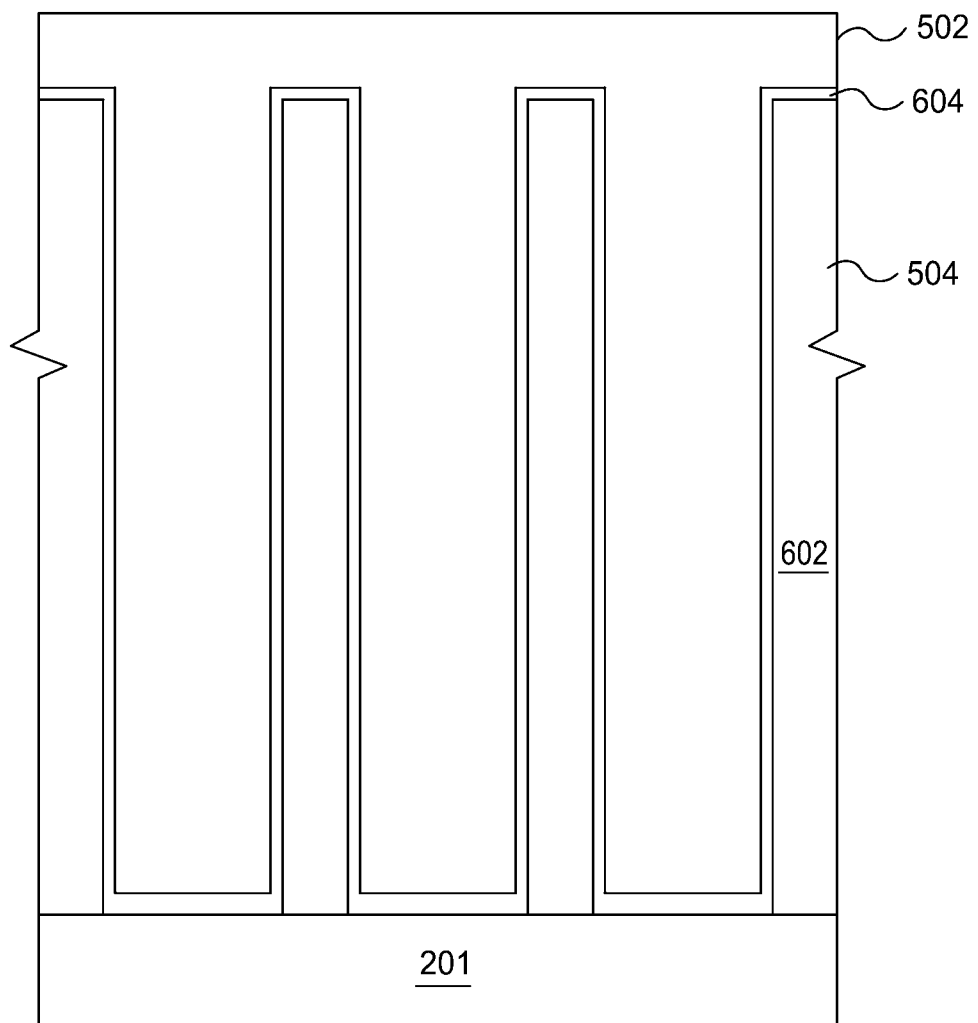


圖5B

