



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I676700 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：104142763

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C23C16/30 (2006.01)

C23C16/56 (2006.01)

H01L21/265 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/07 美國

62/100,888

2015/03/02 美國

14/635,589

(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：奈馬尼史林尼法斯 D NEMANI, SRINIVAS D. (US) ; 陳艾莉卡 CHEN, ERICA

(US) ; 葛迪魯多維 GODET, LUDOVIC (FR) ; 薛君 XUE, JUN (CN) ; 葉怡利 YIEH,

ELLIE Y. (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201124553A

CN 103038868A

US 5319212

US 8741788B2

US 2009/0104755A1

審查人員：黃怡菱

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：8 共 30 頁

(54)名稱

用於高品質流動式化學氣相沉積膜之先進製程流程

(57)摘要

本文所述實施例關於適合用於高深寬比縫隙填充應用之形成流動式化學氣相沉積(FCVD)膜的方法。所述多種處理流程包括用於處理沉積的 FCVD 膜以改善介電膜密度與材料組成的離子佈植製程。可用多種次序組合來應用離子佈植製程、固化製程與退火製程以在元件材料熱預算中之溫度下形成具有改良密度的介電膜。改良膜品質特性包括與傳統 FCVD 膜形成製程相比較低的膜應力與較小的膜收縮。

Embodiments described herein relate to methods for forming flowable chemical vapor deposition (FCVD) films suitable for high aspect ratio gap fill applications. Various process flows described include ion implantation processes utilized to treat a deposited FCVD film to improve dielectric film density and material composition. Ion implantation processes, curing processes, and annealing processes may be utilized in various sequence combinations to form dielectric films having improved densities at temperatures within the thermal budget of device materials. Improved film quality characteristics include reduced film stress and reduced film shrinkage when compared to conventional FCVD film formation processes.

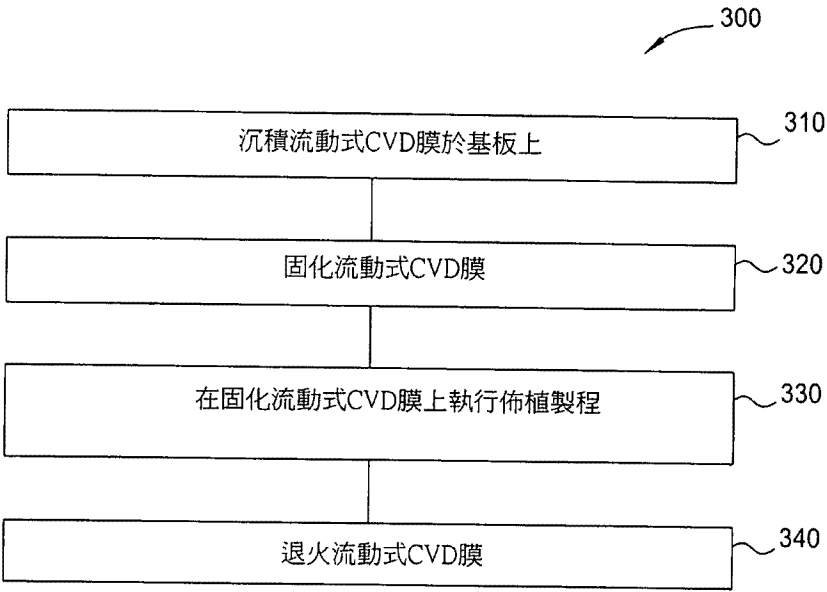
指定代表圖：

符號簡單說明：

300 . . . 方法

310、320、330、

340 . . . 操作



第3圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於高品質流動式化學氣相沉積膜之先進製程流程

【英文發明名稱】ADVANCED PROCESS FLOW FOR HIGH QUALITY
FCVD FILMS

【技術領域】

【0001】 本揭露的實施例大致關於形成介電材料於基板上的方法。更明確地，本文提供的實施例關於形成高品質流動式化學氣相沉積(FCVD)膜的處理流程。

【先前技術】

【0002】 在半導體製程中，以持續降低的特徵尺寸製造元件。通常，用於在這些先進技術節點處製造元件的特徵包括高深寬比結構，且通常必須以絕緣材料填充高深寬比結構間的縫隙。縫隙填充應用中應用絕緣材料的地點實例包括淺溝槽隔離、金屬間介電層、鈍化層、圖案化應用等等。由於元件幾何縮小且熱預算降低，且由於現行沉積製程的限制，無孔隙填充高深寬比空間變得越來越困難。

【0003】 FCVD膜可被用於高深寬比縫隙填充應用，因為FCVD膜呈現良好的共形性、階梯覆蓋與充分填充高深寬比(HAR)空間($HAR > 10:1$)的能力。然而，與熱沉積的氧化物相比，沉積的FCVD膜通常呈現低密度。再者，高於約 500°C (例如，高於約 1000°C)之溫度下的高溫退火製程時常被用於傳統FCVD製程中以改善膜密度。上述溫度時常超出元件材料的熱預算且可能不

適合用於期望應用。此外，高溫退火製程會造成膜收縮並在膜中產生不期望的拉伸應力，這會造成元件缺陷。最後，當樂見主要包含氧化物的介電膜時，傳統FCVD製程時常會有等待時間不足的問題。

【0004】 因此，需要形成FCVD膜的改善製程。

【發明內容】

【0005】 在一個實施例中，提供形成流動式CVD膜的方法。方法包括藉由在約100℃或更低的溫度下且在約0.5托與約10托之間的壓力下於製程腔室中反應含矽前驅物、含氮前驅物與含氧前驅物而形成介電膜於基板上。方法依序包括在離子佈植製程中藉由暴露介電膜至一或多個離子物種來處理介電膜，並接著暴露介電膜至氧游離基團(radical)以固化介電膜。可藉由在低於約500℃的溫度下暴露介電膜至水蒸汽來退火經固化的介電膜。

【0006】 在另一個實施例中，提供形成流動式CVD膜的方法。方法包括藉由在約100℃或更低的溫度下且在約0.5托與約10托之間的壓力下於製程腔室中反應含矽前驅物、含氮前驅物與含氧前驅物而形成介電膜於基板上。可將形成的介電膜暴露至氧游離基團以固化介電膜，並接著在離子佈植製程中藉由暴露介電膜至一或多個離子物種而處理介電膜。可藉由在低於約500℃的溫度下暴露介電膜至水蒸汽來退火經處理的介電膜。

【0007】 在又另一實施例中，提供形成流動式CVD膜的方法。方法包括藉由在約100℃或更低的溫度下且在約0.5托與約10托之間的壓力下於製程腔室中反應含矽前驅物、含氮前驅物與含氧前驅物而形成介電膜於基板上。可將形成的介電膜暴露至氧游離基團以固化介電膜，並接著藉由在低於約500℃的溫度下暴露介電膜至水蒸汽來退火介電膜。可藉由在離子佈植製程中將介電膜暴露至一或多個離子物種來處理經退火的介電膜。

【圖式簡單說明】

【0008】 爲了詳細理解本揭露內容上述之特徵，可參照某些實施例來理解簡短概述於上的本揭露內容的更明確描述，該等實施例中之一些實施例圖示於附圖中。然而，需注意附圖僅描繪本揭露內容之示範性實施例而因此附圖不被視爲本揭露內容之範圍的限制因素，因爲本揭露內容可接納其他等效實施例。

【0009】 第1圖描繪根據本文所述一個實施例之形成FCVD膜方法的操作。

【0010】 第2圖描繪根據本文所述一個實施例之形成FCVD膜方法的操作。

【0011】 第3圖描繪根據本文所述一個實施例之形成FCVD膜方法的操作。

【0012】 第4圖描繪根據本文所述一個實施例之形成FCVD膜方法的操作。

【0013】 第5圖示意性描繪根據本文所述一個實施例之用於形成FCVD膜的製程設備。

【0014】 第6圖示意性描繪根據本文所述一個實施例之用於形成FCVD膜的製程設備。

【0015】 第7圖係描繪傳統形成的FCVD膜與根據本文所述實施例形成的FCVD膜的蝕刻速率比較圖。

【0016】 第8圖係描繪傳統形成的FCVD膜與根據本文所述實施例形成的FCVD膜的氫與氮濃度比較圖。

【0017】 爲了促進理解，已經盡可能應用相同的元件符號來標示圖式中共有的相同元件。預期一個實施例的元件與特徵可有利地併入其他實施例而不需特別詳述。

【實施方式】

【0018】 本文所述實施例關於適合用於高深寬比縫隙填充應用等等其他應用的形成流動式化學氣相沉積(FCVD)膜的方法。所述的多種處理流程包括用於處理沉積的FCVD膜以改善介電膜密度與材料組成的離子佈植製程。可用多種次序組合來應用離子佈植製程、固化製程與退火製程以在不超出元件材料熱預算之溫度下形成具有改良密度的介電膜。改良膜品質特性包括與傳統FCVD膜形成製程相比較低的膜應力與較小的膜收縮。

【0019】 第1圖描繪形成FCVD膜的方法100的操作。在操作110下，將FCVD膜沉積於基板上。基板通常具有HAR特徵形成於基板上，且一或多個製程腔室可被用來沉積FCVD膜於基板上。可利用高密度電漿CVD

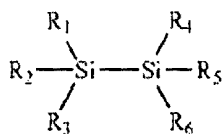
系統、電漿增強CVD系統與/或次氣壓CVD系統等其他系統來形成流動式層。可適以形成流動式氧化物層的CVD系統實例包括ULTIMA HDP CVD[®]系統與PRODUCER[®] ETERNA CVD[®]系統，兩者皆可自Applied Materials, Inc.(Santa Clara, California)取得。預期亦可應用其他製造商的其他適當CVD系統。

【0020】沉積的介電膜通常在較低電漿功率下較具流動性，且當提升電漿功率時自流動性轉移至共形性。舉例而言，當電漿功率由約1000瓦降低至約100瓦或更低(諸如，約900、800、700、600或500瓦或更低)時，維持在製程腔室的處理區域中的含氬電漿可產生更具流動性的氧化矽層，而當電漿功率自約1000瓦或更高(諸如，約1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700瓦或更高)提升時，維持在製程腔室的處理區域中的含氬電漿可產生更具共形性的層。由於電漿功率由低提升至高，自流動性至共形性沉積膜的轉變可為相當平順且連續的，或者通過相當分散的閥值。可調整電漿功率(單獨或者除了其他沉積參數以外)以選擇沉積膜的共形性與流動性性質之間的平衡。

【0021】在具有高深寬比特徵形成於基板上的基板上形成氧化物層的一製程實例包括含聚矽氧(silicone)前驅物與含氧前驅物在約100℃或更低溫度下的反應以形成流動式氧化物層。適當的含矽前驅物包括有機矽前

驅物。有機矽前驅物具有低於8的碳原子與矽原子的比例。包括含矽前驅物的適當有機矽化合物可具有0至約6的氧與矽原子的比例，且可包括Si-O-Si聯接，Si-O-Si聯接促進形成帶有較少來自碳與羥基基團污染的SiO_x膜。

【0022】適當的有機矽化合物可為矽氧烷(siloxane)化合物，諸如三乙氧基矽氧烷、四甲氧基矽氧烷、三甲氧基矽氧烷、六甲氧基-二矽氧烷、八甲氧基三矽氧烷與/或八甲氧基十二矽氧烷；具有一或多個氮基團的矽氮氧烷(silazoxane)化合物，諸如六甲氧基二矽氮氧烷、甲基六甲氧基二矽氮氧烷、氯六甲氧基二矽氮氧烷、六乙氧基-二矽氮氧烷、九甲氧基三矽氮氧烷與八甲氧基環矽氮氧烷；包括一或多個鹵素基團(諸如，氟、氯、溴或碘)的鹵代矽氧烷化合物，諸如四氯矽烷、二氯二乙氧基矽氧烷、氯三乙氧基矽氧烷、六氯二矽氧烷與/或八氯三矽氧烷；及胺基矽烷，諸如三矽基胺、六甲基二矽氮烷、雜氮矽三環(silatrane)、四(二甲基胺基)矽烷、雙(二乙基胺基)矽烷、三(二甲基-胺基)氯矽烷與甲基雜氮矽三環。適當的有機矽化合物亦可為二矽烷，諸如烷氧基二矽烷、烷氧基-烷基二矽烷與烷氧基-乙醯氧基二矽烷，包括具有下方一般結構的化合物：



其中 $R_1 - R_6$ 可分別為 C_{1-3} 烷氧基基團、 C_{1-3} 烷基基團或乙醯氧基基團，其中至少一個 R_{1-6} 係烷氧基基團或乙醯氧基基團。

【0023】適當的有機矽化合物亦可包括具有烷基與烷氧基基團的環二矽烷，諸如具有至少一個烷基與烷氧基基團的丁矽烷、戊矽烷、己矽烷、庚矽烷、辛矽烷等等。實例包括八甲基-1,4-二噁烷基-2,3,5,6-四矽雜環己烷

(octamethyl-1,4-dioxo-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane)；1,4-二噁烷基-2,3,5,6-四矽雜環-己烷(1,4-dioxo-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane)；與1,2,3,4,5,6-六甲氧基-1,2,3,4,5,6-六甲基環己矽烷等其他烷氧基-烷基環矽烷。適當的有機矽化合物亦包括有機環矽烷，諸如環丁矽烷、環戊矽烷、環己矽烷、環庚矽烷、環辛矽烷與其他相似化合物。

【0024】含氧前驅物可包括分子氧(O_2)、臭氧(O_3)、氮-氧化合物(諸如， NO 、 NO_2 或 N_2O)、氫-氧化合物(諸如，水或過氧化物)、碳-氧化合物(諸如，一氧化碳或二氧化碳)與其他含氧前驅物。含氧前驅物亦可包括遠端產生並與有機矽前驅物一起導入的原子氧與/或氧游離基團。若有需要的話，可將載氣(諸如，氮、氬、氫與/或氫)與有機矽前驅物、含氧前驅物或兩者混合。可在引導至製程腔室之前激發含氧前驅物，例如利用遠端電漿源激發含氧前驅物，遠端電漿源可包括熱解離、

紫外光解離、RF、DC與/或微波解離。在一個實施例中，可將4-6 kW的RF功率耦接至900-1,800 sccm的氬與600-1,200 sccm的分子氧流動。加熱溫度範圍可在室溫至約1100℃。

【0025】通常透過不同路徑引導含矽前驅物與含氧前驅物至製程腔室以避免製程腔室外的反應。可在約800 mgm至約1,600 mgm的液體等同流動速率下將含矽前驅物如同氣體般引導至製程腔室。可包括約600 sccm至約2,400 sccm的流動速率下的氮作為載氣。可在約3 sLm與約20 sLm之間的流動速率下將激發的含氧前驅物引導至製程腔室。前驅物反應以沉積流動式氧化物層於具有圖案化阻劑材料的基板上。流動式氧化物流動以填充圖案化基板中的凹部。在一個實施例中，沉積流動式氧化物層(可為氧化矽)至200-400 Å的厚度，以覆蓋基板上形成的特徵以及特徵之間的縫隙。

【0026】在約-10℃與約150℃之間(例如，約30℃與約100℃之間，例如約65℃)的製程溫度下，與約0.5托至約10托的壓力下，含矽前驅物(例如，有機矽前驅物)可被用來形成流動式層。可在約10 sccm與約1800 sccm之間(例如，約600 sccm與約1600 sccm之間，例如約1400 sccm)的流動速率下提供含矽前驅物。可在約10 mgm與約1,500 mgm之間(例如，約1,000 mgm)的流動速率下提供含氧前驅物。

【0027】 亦可在約600 sccm與約1,250 sccm之間(例如, 約800 sccm)的流動速率下自游離基團源提供含氮前驅物(例如, 氮-基游離基團前驅物)。含氮基氣體與游離基團氣體兩者的上述範圍的較高數值下的流動速率可改善膜的流動能力並改善沉積FCVD膜的機械強度。在某些實施例中, 有機矽前驅物流動速率與氮-基游離基團流動速率的比例可為自約1:1至約10:1, 例如約2:1。舉例而言, 氮-基游離基團氣體可衍生自氮或其他適當的含氮前驅物。

【0028】 在其他實施例中, 膜可包括(但不限於)含矽膜。舉例而言, 沉積的FCVD膜可由SiC、SiO、SiCN、SiO₂、SiOC、SiOCN、SiON與/或SiN所構成。膜的組成取決於前驅物氣體的組成。舉例而言, 可藉由利用(二甲基矽基)(三甲基矽基)甲烷、六甲基二矽烷與/或三甲基矽烷來沉積SiC膜。舉例而言, 可藉由利用TEOS與/或二矽氧烷來沉積SiO/SiO₂膜。舉例而言, 可藉由利用三(二甲基胺基)矽烷、雙(二甲基胺基)甲基矽烷與/或(二甲基胺基)二甲基矽烷來沉積SiCN膜。舉例而言, 可藉由利用三(二甲基胺基)矽烷、雙(二甲基胺基)甲基矽烷、(二甲基胺基)二-甲基矽烷、三(二甲基胺基)矽烷、雙(二甲基胺基)甲基矽烷與/或(二甲基胺基)二甲基矽烷來沉積SiOC膜。舉例而言, 可藉由利用三(二甲基胺基)矽烷、雙(二甲基胺基)甲基矽烷與/或(二甲基胺基)二甲基矽烷來形成SiOCN膜。舉例而言, 可

藉由利用二矽氧烷或三矽基胺來形成SiON膜。舉例而言，可藉由利用三矽基胺(TSA)來沉積SiN膜。矽烷亦可為與一或多個含氮前驅物(例如上述的那些含氮前驅物)一同應用的適當前驅物。

【0029】 在操作120下，可在基板上執行佈植製程以修飾操作110中沉積的FCVD膜。佈植製程通常將離子物種併入FCVD膜以破壞可能存在於FCVD膜中的現存不穩定鍵結。可在執行FCVD沉積製程的相同製程腔室中原位執行佈植製程，或在分離的離子佈植腔室異位執行佈植製程。

【0030】 現在參照第5圖，示意性描繪原位佈植設備500。設備500包括負載鎖定腔室502、傳送腔室504與製程腔室506。負載鎖定腔室502可設以自大氣環境接收基板。負載鎖定腔室502係設以在傳送基板至傳送腔室504(耦接至負載鎖定腔室502)之前產生真空環境。傳送腔室504可包括機器人，機器人用以自負載鎖定腔室502傳送基板至製程腔室506。製程腔室506可為上述示範製程腔室的任一者，且製程腔室506可設以具備適當設備以執行原位佈植製程。舉例而言，除了那些用來形成FCVD膜的前驅物以外，多種前驅物可經離子化並佈植於FCVD膜中。適當的前驅物實例包括BF₃、BI₃、N₂、PH₃、AsH₃、B₂H₆、H₂、Ar、Xe、Kr、Ne、He、CHF₃、C₂F₆、CH₄、CF₄、CO₂、AsF₅、碳硼烷、PF₃與PF₅等等。更明確地，離子物種可包括

He^+ 、 H_3^+ 、 H_2^+ 、 H^+ 、 Ne^+ 、 F^+ 、 C^+ 、 CF_x^+ 、 CH_x^+ 、 C_xH_y 、 N^+ 、 B^+ 、 BF_2^+ 、 B_2H_x^+ 、 Xe^+ 與分子碳、硼、或碳化硼離子。可在 FCVD 膜沉積製程過程中執行佈植製程，或可在 FCVD 膜沉積製程之後執行佈植製程。

【0031】 第6圖示意性描繪異位佈植設備600。相似於設備500，設備600包括負載鎖定腔室602、傳送腔室604與製程腔室606。設備600亦包括離子佈植設備608。在已經於製程腔室606中的基板上沉積FCVD膜之後，可透過傳送腔室604自製程腔室606傳送基板並配置於離子佈植設備608中。離子佈植設備608的實例包括傳統的離子佈植設備，諸如電漿浸沒離子佈植設備與射束線離子佈植設備。一個電漿浸沒離子佈植設備實例係P3i系統。另一個電漿離子佈植設備實例係VARIAN VIISTA® PLAD™系統。一個射束線離子佈植設備實例係VARIAN VIISTA® Trident，皆可自Applied Materials, Inc. (Santa Clara, CA) 取得。預期來自其他製造商的其他相似設置設備亦可用來執行本文所述實施例。

【0032】 多種離子佈植特徵可設以提供期望的佈植分佈。舉例而言，可取決於期望的應用(例如，修飾用於淺溝槽隔離的FCVD膜)來改變離子物種、離子濃度、離子佈植溫度與佈植能量。可自多種前驅物材料(諸如，含氫材料、含氮材料、含氟材料、含氫材料、含氧材料、含氮材料、含矽材料、含磷材料、含硼材料、與含砷材料

等等)來產生適當的離子物種。可在低於約500 °C(例如,約200 °C與約400 °C之間)的溫度下執行熱離子離子佈植。亦可在較低溫度(例如,室溫等等)下執行熱離子離子佈植。離子濃度與佈植能量通常將取決於被佈植的物種類型以及FCVD膜中期望的摻雜劑濃度。在一個實例中,可在約 1×10^{16} 與約 1×10^{20} 之間(例如,約 1×10^{17})的濃度下提供H離子,並以約5 keV與約10 keV之間(例如,約7.5 keV)的能量佈植H離子。預期可取決於期望的FCVD膜修飾應用來選擇上述的離子佈植變數。

【0033】 可藉由將離子併入膜中來修飾含有不穩定Si-H與Si-N鍵結的FCVD膜。舉例而言,可將氧離子佈植進入膜中以破壞Si-H與Si-N鍵結,以開始轉變FCVD膜成 SiO_2 材料。咸信可自膜移除自Si原子分離的H與N原子,這是因為以 NH_x (即, NH_3)形式的除氣。得到的Si懸垂鍵可與佈植的氧離子鍵結以形成 SiO_2 材料。取決於選擇的離子物種類型,FCVD膜的離子佈植亦可用來復原形成於基板上的Si結構。舉例而言,FCVD膜製程(諸如,固化與退火)可能傷害HAR結構,而Si離子的佈植可用來復原損害結構。

【0034】 回頭參照第1圖,在操作130下,可退火FCVD膜。可在製程腔室(即,原位實施例中的製程腔室506)、離子佈植腔室(即,異位實施例中的離子佈植設備608)或不同的退火設備(例如,快速熱製程腔室)任一者中執行膜的退火。退火膜進一步透過除氣而促進自

FCVD膜移除H與N原子，以形成主要的 SiO_2 材料膜。可在低於約 500°C 的溫度下執行退火製程達適當長度的時間，以提供期望程度的 SiO_2 轉變。可在退火製程過程中提供水蒸汽以蒸汽退火FCVD膜。蒸汽中的氧原子可藉由鍵結至Si懸垂鍵而有利地被併入膜中，並提高 SiO_2 材料的氧含量。預期蒸汽退火製程亦可避免 SiO_2 材料的收縮，這係因為氧原子用於增加Si-O鍵結的可用性。

【0035】 因此，相較於傳統FCVD形成製程，可減少佇列時間，因為後續固化步驟並非形成呈現適當密度與膜應力的FCVD膜所必需的。此外，相較於傳統FCVD膜高溫退火製程，可藉由利用較低溫度的退火來實現減少的膜收縮。

【0036】 第2圖描繪形成FCVD膜的方法200的操作。在操作210下，相似於參照操作110所述的製程，將FCVD膜沉積於基板上。在操作220下，相似於參照操作120所述的製程，在基板上執行離子佈植製程以修飾FCVD膜。

【0037】 在操作230下，可固化FCVD膜。可在沉積與離子佈植操作210、220後固化FCVD膜以移除濕氣與殘餘有機物、硬化與致密化層。通常利用在約 100°C 或更低的溫度下之低溫製程來執行固化。上述製程包括暴露至感應耦合電漿、紫外光、臭氧、電子束、酸性或鹼性蒸氣、水性環境(例如，加熱的去離子水)與上述處

理的組合或連續。爲了促進固化，可藉由表面加熱方法將FCVD膜加熱至約150℃或更低的溫度。上述表面加熱方法包括暴露至紅外線或加熱燈與接近熱腔室表面（諸如，加熱的噴頭等等）。

【0038】 在其他實施例中，可藉由利用施加至相反於FCVD膜的基板表面的熱源來加熱基板而執行固化氧化物層。舉例而言，基板可被置放於加熱的基板支撐件上，並可藉由加熱基板支撐件至約100℃與約150℃之間的溫度來執行固化基板上的FCVD膜。藉由利用相當低的溫度，基板上材料的熱預算未超出且可避免非期望的膜收縮。

【0039】 若想要的話，可部分地固化FCVD膜以減少固化時間或達成固化FCVD膜的某些期望性質。舉例而言，利用衍生自臭氧的氧游離基團的固化可進一步將氧原子併入FCVD膜中。通常期望將流動式氧化物層固化至足以讓圖案由固化氧化物層所形成且維持並不再流動的程度。若將固化表達成固化後殘留於層中的溼氣加上有機物除以原始溼氣加上有機物的百分比，其中0%代表未固化層（例如，剛沉積的FCVD膜），而100%代表已經固化至已經移除所有溼氣與有機物程度的層，FCVD膜通常固化到至少約40%，例如約50%與約95%之間，例如約90%。

【0040】 在操作240下，相似於操作130中所述製程，可退火FCVD膜。在方法100與200中，在FCVD

膜沉積後立即執行離子佈植。離子佈植用以在後續製程操作前破壞Si-H與Si-N鍵結，這可降低整體佇列時間並促進後續製程操作中將氧併入FCVD膜中。

【0041】 第3圖描繪形成FCVD膜的方法300的操作。在操作310下，相似於參照操作110所述的製程，將FCVD膜沉積於基板上。在操作320下，相似於參照操作230所述的製程，固化FCVD膜。在操作330下，在固化的FCVD膜上執行離子佈植製程。上述固化膜由於固化製程可能具有懸垂Si鍵結，而離子佈植製程可進一步破壞FCVD膜中存在的Si-H與Si-N鍵結。感信離子佈植可進一步促進自FCVD膜的 NH_x 材料除氣並製備FCVD膜用於後續透過氧原子併入的 SiO_2 轉換。

【0042】 在操作340下，退火FCVD膜。退火製程可為相似於參照操作130所述製程的低溫蒸氣退火製程。感信可在退火製程過程中藉由除氣 NH_x 材料並藉由將氧原子併入FCVD膜而持續 SiO_2 材料轉換。

【0043】 第4圖描繪形成FCVD膜的方法400的操作。在操作410下，相似於參照操作110所述的製程，將FCVD膜沉積於基板上。在操作420下，相似於參照操作230所述的製程，固化FCVD膜。感信固化製程促進自FCVD膜的非期望材料除氣，並促進將氧原子併入FCVD膜中。在操作430下，相似於參照操作130所述製程，在FCVD膜上執行退火製程。退火製程可進一步將氧原子併入膜中，例如藉由能量化臭氧且暴露FCVD

膜至氧游離基團。在操作440下，相似於參照操作120所述製程，在FCVD膜上執行離子佈植製程。取決於用於離子佈植製程中的離子物種，離子佈植製程可加速FCVD膜的 SiO_2 轉換。因此，相較於傳統FCVD形成製程而言可減少佇列時間。

【0044】 在某些實施例中，可依序地執行方法100、200、300、400中的操作。咸信離子佈植操作可造成減少的 SiO_2 材料轉換，同時提供具有期望密度與膜應力的FCVD膜。舉例而言，已經發現高溫下退火的傳統FCVD膜呈現的膜應力比根據方法100、200、300、400形成的FCVD膜的膜應力高出大約30%。在一個實施例中，傳統FCVD膜呈現約200 MPa的膜應力。根據方法100、200、300、400形成的FCVD膜呈現約133 MPa的膜應力。因此，可有利地降低膜應力。預期亦可藉由選擇適當的佈植離子物種並調整佈植劑量與佈植能量而有利地影響膜應力，以相較於傳統FCVD膜形成具有降低膜應力的FCVD膜。

【0045】 第7圖係描繪傳統形成的FCVD膜與根據本文所述實施例形成的FCVD膜的蝕刻速率比較圖700。數據702代表傳統形成的FCVD膜再稀釋HF (100:1)中的蝕刻速率。數據704代表根據本文所述實施例形成的FCVD膜在稀釋HF (100:1)中的蝕刻速率。如圖所示，根據本案實施例形成的FCVD膜的蝕刻速率(數據704)顯著低於傳統形成的FCVD膜的蝕刻速率(數據

702)。這結果可指出改善FCVD膜的改善密度。亦咸信改善FCVD膜藉由降低相鄰HAR特徵的空間關係所造成的負載效應，而提供基板上多種位置處的改善膜密度均一性。舉例而言，FCVD膜在密集位置與第二溝槽位置(相較於密集位置具有較低密集特徵濃度)的蝕刻速率實質上相似暗示著降低了負載效應。

【0046】 第8圖係描繪傳統形成的FCVD膜與根據本文所述實施例形成的FCVD膜的氫與氮濃度的比較圖800。數據802代表傳統FCVD膜的氫含量而數據804代表根據本文所述實施例形成的FCVD膜的氫含量。明確地說，數據804代表根據方法300佈植有氫的改善FCVD膜。可見到數據804所代表的氫含量相似於數據802所代表的氫含量。令人驚訝地，相較於傳統FCVD膜，氫離子佈植並未明顯地提高氫含量，即便將氫離子佈植進入FCVD膜中。

【0047】 數據806代表傳統FCVD膜的氮含量而數據808代表根據本文所述實施例形成的FCVD膜的氮含量。明確地說，數據808代表根據方法300佈植有氫與氮的改善FCVD膜。可見到數據808所代表的氮含量低於數據806所代表的氮含量約一個數量級。令人驚訝地，相較於傳統FCVD膜，氮離子佈植搭配氫佈植降低氮含量，即便將氮離子佈植進入FCVD膜中。FCVD膜中降低的氮濃度暗示著當執行本文所述方法時將更大數量的氧併入膜中。

【0048】 總結，根據本文所述實施例的改善FCVD製程提供降低的佇列時間，這可改善產量。此外，當製程利用不超出基板上的材料的熱預算的溫度時，可達成更密集的FCVD膜。改善的膜密度通常提供降低的蝕刻速率，這可改善多種蝕刻特徵。再者，根據本文所述實施例可降低膜應力(利用本文所述製程可加以調整)，並可降低或消除不期望的膜收縮。

【0049】 雖然上文針對本發明之實施例，但可設計出本發明的其他與進一步實施例而不悖離本發明之基本範圍，本發明之範圍由後續之申請專利範圍所確定。

【符號說明】

【0050】

100、200、300、400 方法

110、120、130、210、220、230、240、310、320、

330、340、410、420、430、440 操作

500、600 設備

502、602 負載鎖定腔室

504、604 傳送腔室

506、606 製程腔室

608 離子佈植設備

700、800 比較圖

702、704、802、804、806、808 數據

【生物材料寄存】

【0051】 國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 5 2 】 國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於高品質流動式化學氣相沉積膜之先進製程流程

【英文發明名稱】ADVANCED PROCESS FLOW FOR HIGH QUALITY
FCVD FILMS

【中文】

本文所述實施例關於適合用於高深寬比縫隙填充應用之形成流動式化學氣相沉積(FCVD)膜的方法。所述多種處理流程包括用於處理沉積的FCVD膜以改善介電膜密度與材料組成的離子佈植製程。可用多種次序組合來應用離子佈植製程、固化製程與退火製程以在元件材料熱預算中之溫度下形成具有改良密度的介電膜。改良膜品質特性包括與傳統FCVD膜形成製程相比較低的膜應力與較小的膜收縮。

【英文】

Embodiments described herein relate to methods for forming flowable chemical vapor deposition (FCVD) films suitable for high aspect ratio gap fill applications. Various process flows described include ion implantation processes utilized to treat a deposited FCVD film to improve dielectric film density and material composition. Ion implantation processes, curing processes, and annealing processes may be utilized in various sequence combinations to form dielectric films having improved densities at temperatures within the thermal budget of device materials. Improved film quality characteristics include reduced film stress and reduced film shrinkage when compared to conventional FCVD film formation processes.

申請案號：104142763

申請日：2015 年 12 月 18 日

IPC 分類：

【指定代表圖】第（ 3 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

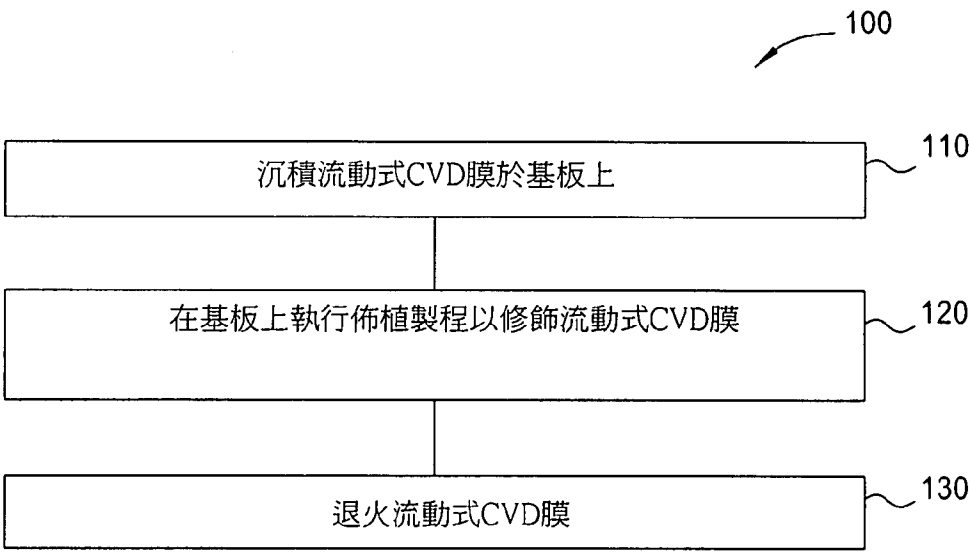
3 0 0 方 法

3 1 0 、 3 2 0 、 3 3 0 、 3 4 0 操 作

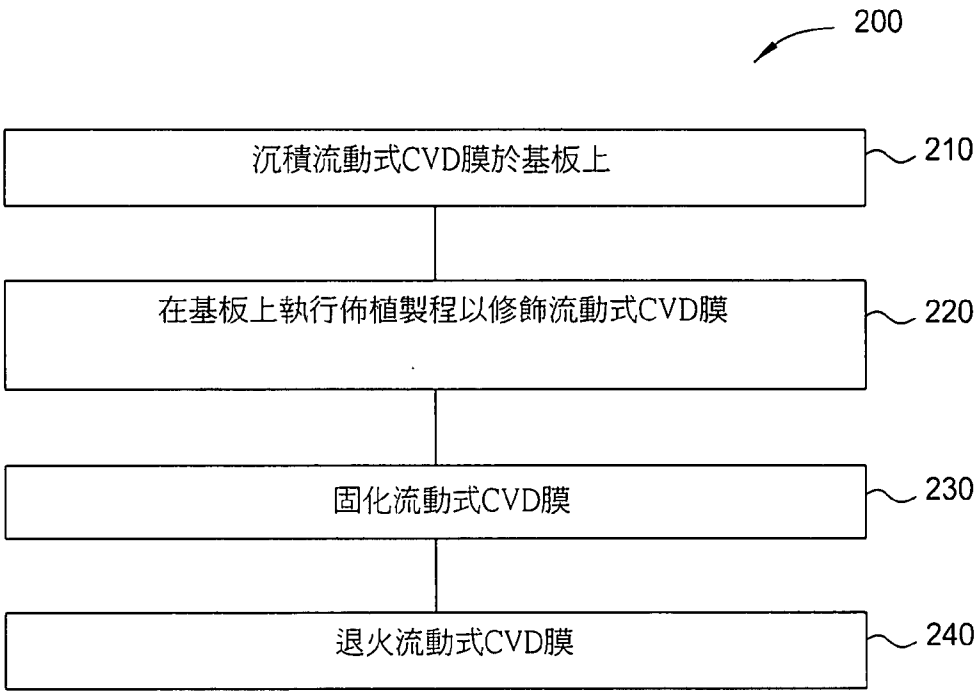
【特徵化學式】

無

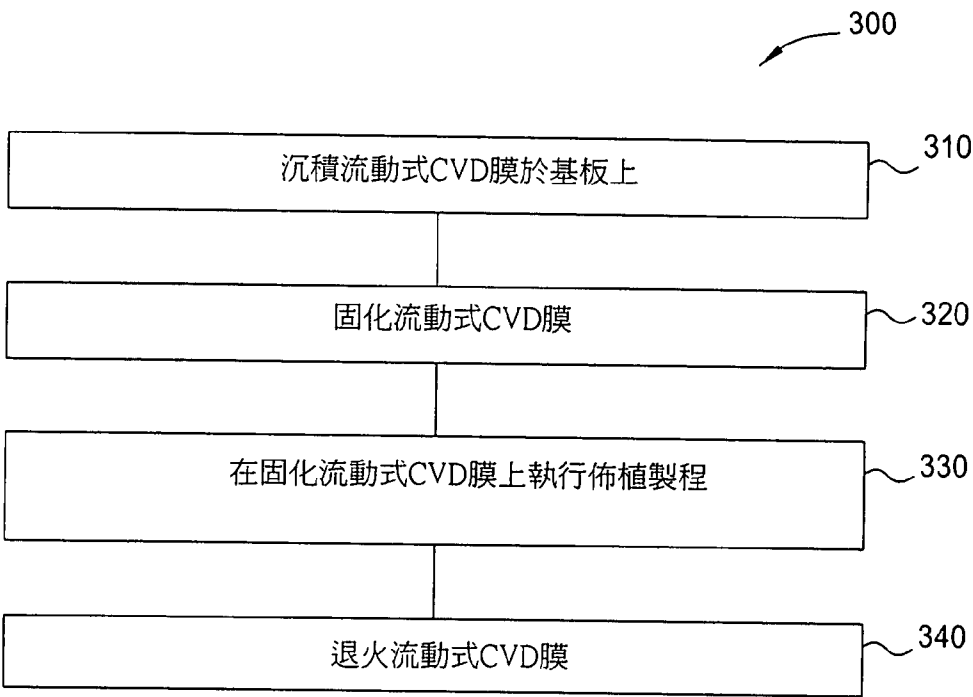
圖式



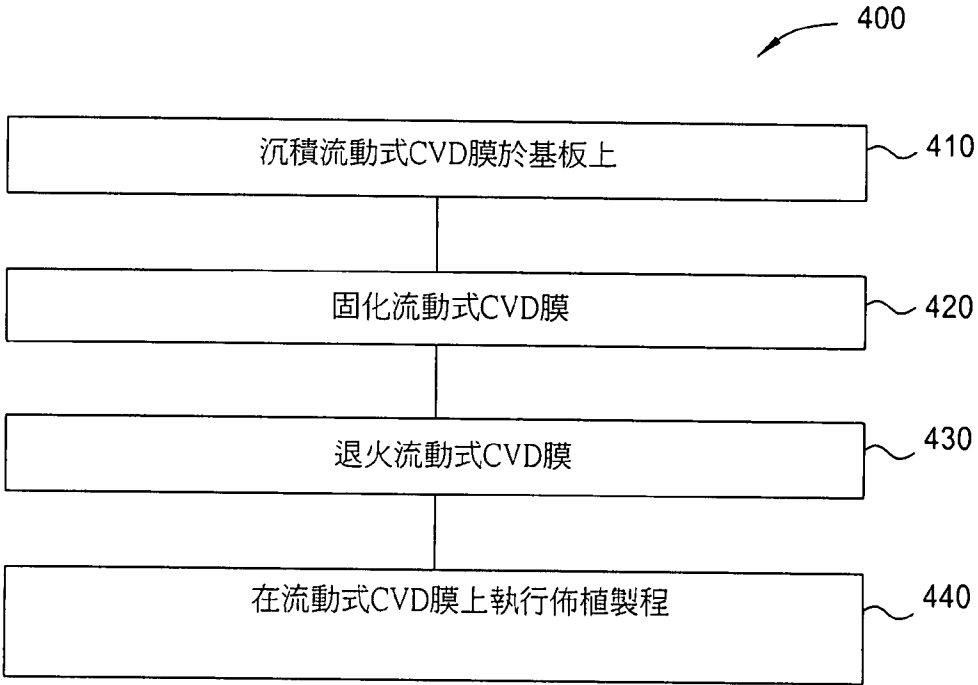
第1圖



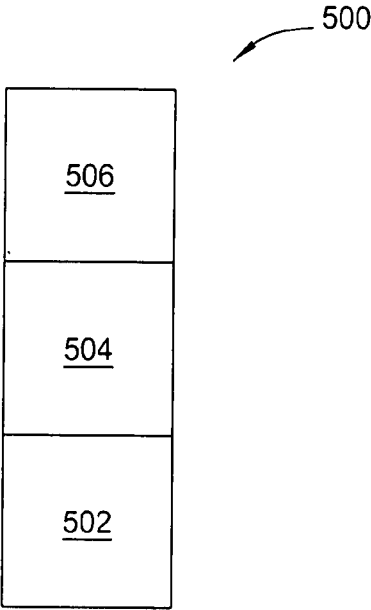
第2圖



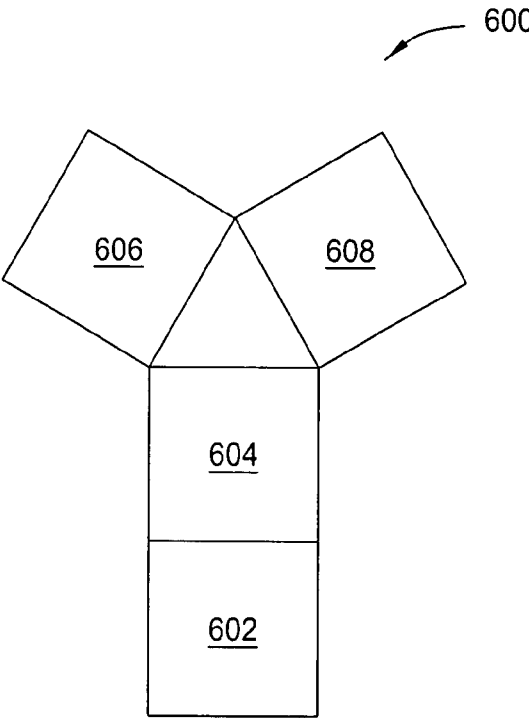
第3圖



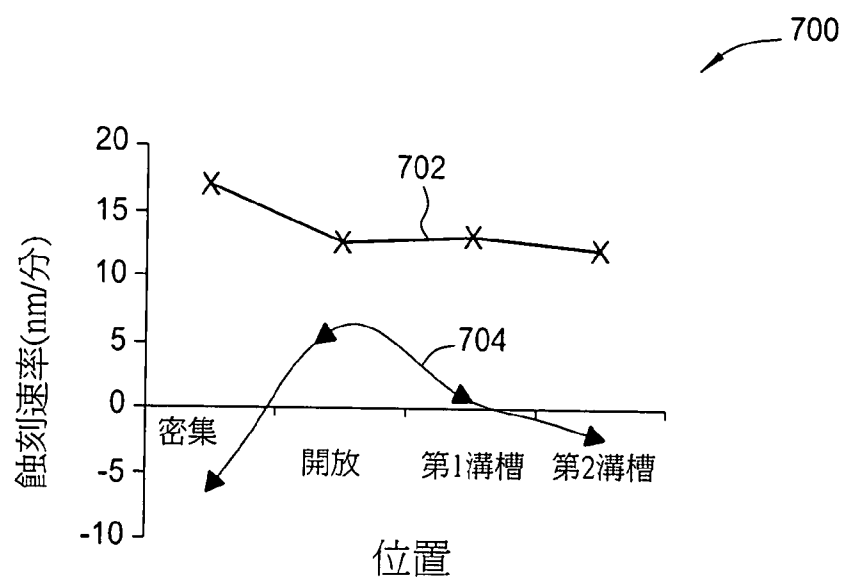
第4圖



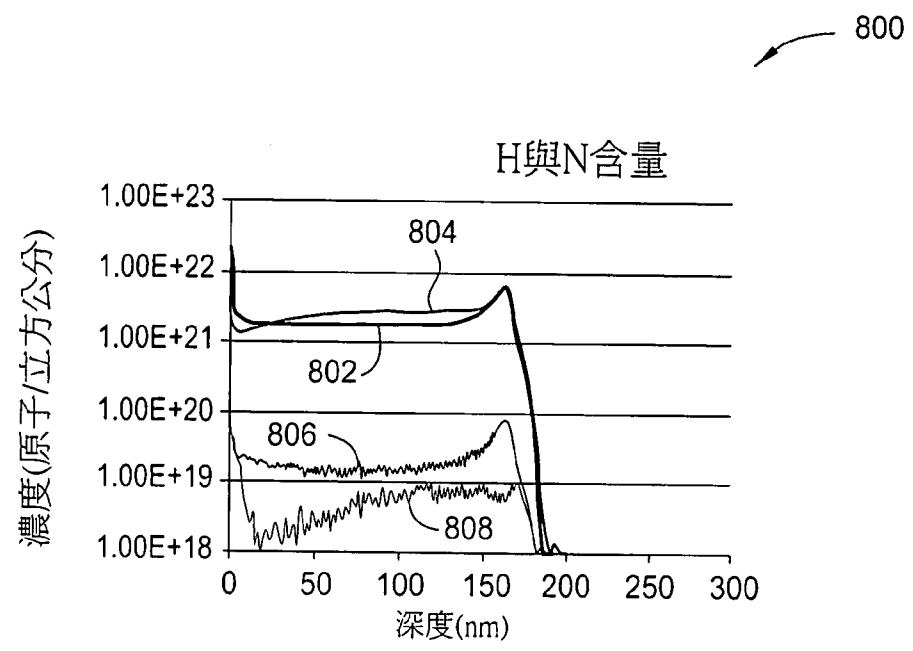
第5圖



第6圖



第7圖



第8圖

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種形成一流動式 C V D 膜的方法，該方法依序包括以下步驟：

藉由在 100℃ 或更低的一溫度下且在 0.5 托與 10 托之間的一壓力下於一製程腔室中反應一含矽前驅物、一含氮前驅物與一含氧前驅物而形成一介電膜於一基板上；

藉由在一離子佈植製程中暴露該介電膜至數個氧離子以自該基板除氣 NH_3 ；

暴露該介電膜至數個氧游離基團以固化該介電膜；及

藉由在低於 500℃ 的溫度下暴露該介電膜至水蒸汽來退火該介電膜。

【第2項】 如請求項 1 所述之方法，其中該離子佈植製程係原位執行於該製程腔室中。

【第3項】 如請求項 2 所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於 500℃ 的一溫度下。

【第4項】 如請求項 1 所述之方法，其中該離子佈植製程係異位執行於一離子佈植腔室中，該離子佈植腔室分隔於該製程腔室。

【第5項】 如請求項 4 所述之方法，其中該基板係自該製程腔室被傳送至該離子佈植腔室且不破壞真空。

【第6項】 如請求項4所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於 500°C 的一溫度下。

【第7項】 如請求項1所述之方法，其中該些氧游離基團係藉由激發一臭氧前驅物所形成。

【第8項】 一種形成一流動式CVD膜的方法，該方法依序包括以下步驟：

藉由在 100°C 或更低的一溫度下且在0.5托與10托之間的一壓力下於一製程腔室中反應一含矽前驅物、一含氮前驅物與一含氧前驅物而形成一介電膜於一基板上；

暴露該介電膜至數個氧游離基團以固化該介電膜；

藉由在一離子佈植製程中暴露該介電膜至數個氧離子以自該基板除氣 NH_3 ；及

藉由在低於 500°C 的一溫度下暴露該介電膜至水蒸汽來退火該介電膜。

【第9項】 如請求項8所述之方法，其中該離子佈植製程係原位執行於該製程腔室中。

【第10項】 如請求項9所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於 500°C 的一溫度下。

【第11項】 如請求項8所述之方法，其中該離子佈植製程係異位執行於一離子佈植腔室中，該離子佈植腔室分隔於該製程腔室。

【第12項】 如請求項11所述之方法，其中該基板係自該製程腔室被傳送至該離子佈植腔室且不破壞真空。

【第13項】 如請求項12所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於500℃的一溫度下。

【第14項】 一種形成一流動式CVD膜的方法，該方法依序包括以下步驟：

藉由在100℃或更低的一溫度下且在0.5托與10托之間的一壓力下於一製程腔室中反應一含矽前驅物、一含氮前驅物與一含氧前驅物而形成一介電膜於一基板上；

暴露該介電膜至數個氧游離基團以固化該介電膜；

藉由在低於500℃的一溫度下暴露該介電膜至水蒸汽來退火該介電膜；及

藉由在一離子佈植製程中暴露該介電膜至數個氧離子以自該基板除氣 NH_3 。

【第15項】 如請求項14所述之方法，其中該離子佈植製程係原位執行於該製程腔室中。

【第16項】 如請求項15所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於500℃的一溫度下。

【第17項】 如請求項14所述之方法，其中該離子佈植製程係異位執行於一離子佈植腔室中，該離子佈植

腔室分隔於該製程腔室。

【第18項】 如請求項17所述之方法，其中該基板係自該製程腔室被傳送至該離子佈植腔室且不破壞真空。

【第19項】 如請求項18所述之方法，其中該離子佈植製程係執行在低於500℃的一溫度下。