



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112292479 A

(43) 申请公布日 2021.01.29

(21) 申请号 201980039035.7

(22) 申请日 2019.06.11

(30) 优先权数据

62/683,142 2018.06.11 US

16/433,585 2019.06.06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/036456 2019.06.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/241183 EN 2019.12.19

(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 R·G·里奇韦 R·N·维蒂斯

M·B·拉奥

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华 徐志明

(51) Int.Cl.

C23C 16/32 (2006.01)

C23C 16/34 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/30 (2006.01)

C23C 16/50 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

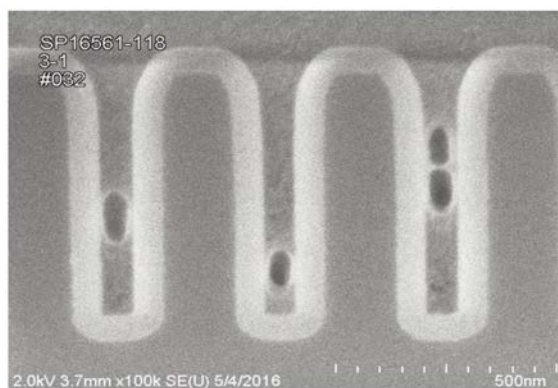
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

用于沉积含硅膜的组合物及其使用方法

(57) 摘要

本发明描述了用于在具有表面特征的至少衬底的表面上形成含硅膜的组合物及其使用方法,所述含硅膜例如但不限于碳化硅、氮化硅、氧化硅、氮氧化硅、碳掺杂氮化硅、碳掺杂氧化硅或碳掺杂氮氧化硅膜。一方面,使用包含碳碳双键或碳碳三键的化合物来沉积所述含硅膜。所采用的等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源。



1. 一种在可流动化学气相沉积工艺中沉积含硅膜的方法,该方法包括:

将包含表面特征的衬底置于在 -20°C 至约 100°C 范围的一个或多个温度下的反应器中;

向所述反应器中引入包含至少一种具有式 $\text{R}_n\text{SiR}^1_{4-n}$ 的化合物的组合物,其中R选自直链或支链的 C_2 至 C_6 烯基、直链或支链的 C_2 至 C_6 炔基; R^1 选自氢、甲基和直链或支链的 C_2 至 C_{10} 烷基;并且n是选自1、2、3和4的数字;

向所述反应器中提供等离子体源,以使所述至少一种化合物至少部分地反应而形成可流动的液体低聚物,其中所述可流动的液体低聚物至少部分填充至少一部分所述表面特征,并且其中所述等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源这两者。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述远程等离子体源和所述原位等离子体源中的至少一者包括选自以下的等离子体源:氮等离子体、含氮和氢的等离子体、含氮和氩的等离子体、含氮和氙的等离子体、氦等离子体、含氮和氢的等离子体、含氮和氩的等离子体、含氮和氙的等离子体、含氮和氦的等离子体、 NF_3 等离子体、有机胺等离子体及其混合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述远程等离子体源和所述原位等离子体源中的至少一者包括选自以下的碳源等离子体:烃等离子体、含烃和氢的等离子体、含烃和氩的等离子体、二氧化碳等离子体、一氧化碳等离子体、含烃和氢的等离子体、含烃和氮源的等离子体、含烃和氧源的等离子体及其混合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述远程等离子体源和所述原位等离子体源中的至少一者选自氢等离子体、氦等离子体、氩等离子体、氙等离子体及其混合物。

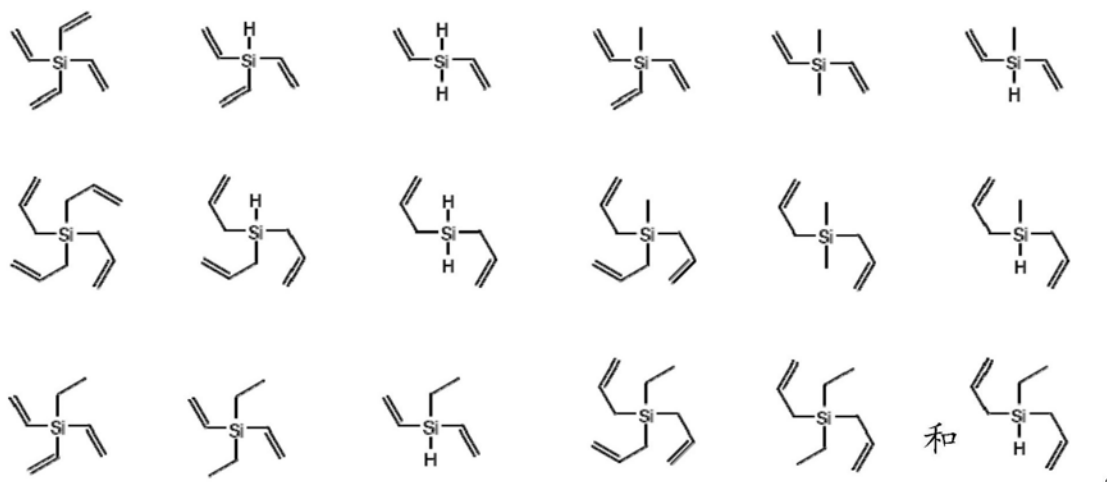
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述远程等离子体源和所述原位等离子体源中的至少一者包括选自以下的含氧等离子体源:水(H_2O)等离子体、氧等离子体、臭氧(O_3)等离子体、 NO 等离子体、 N_2O 等离子体、一氧化碳(CO)等离子体、二氧化碳(CO_2)等离子体及其组合。

6. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括在约 100°C 至约 1000°C 范围的一个或多个温度下处理所述可流动的液体低聚物,以固化所述可流动的液体低聚物并形成硬化的膜。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应器的压力保持在100托或更低。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含硅膜选自碳化硅、氮化硅、氧化硅、碳掺杂氮化硅、碳掺杂氧化硅、氮氧化硅和碳掺杂氮氧化硅膜。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种化合物选自



10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述至少一种化合物包括四乙烯基硅烷。

11. 通过根据权利要求1至10中任一项所述的方法获得的膜。
12. 根据权利要求11所述的膜,其具有以下特征中的至少一个:i) 在UV固化后约150至约190MPa范围的薄膜张应力,和ii) 约1.35至约2.10g/cm³范围的密度。

用于沉积含硅膜的组合物及其使用方法

技术领域

[0001] 本文描述了一种制造电子器件的方法。更具体地,本文描述了用于在沉积工艺(例如但不限于可流动化学气相沉积)中形成含硅膜的组合物。可使用本文所述的组合物和方法沉积的示例性含硅膜包括但不限于氧化硅、氮化硅、碳化硅、氮氧化硅或碳掺杂氧化硅或碳掺杂氮化硅膜。

背景技术

[0002] 在微电子器件制造中,对于许多应用来说需要填充纵横比(AR)大于10:1的窄沟槽而无空隙。一种应用是浅沟槽隔离(STI)。对于该应用,整个沟槽中的膜需要具有高质量(例如,湿蚀刻速率比小于2),并且具有非常低的泄漏。随着结构尺寸的减小和纵横比的增加,原样沉积的可流动膜的后固化方法变得困难,导致在整个填充的沟槽中具有变化的组成的膜。

[0003] 介电膜的常规等离子体增强化学气相沉积(PECVD)在窄沟槽顶部形成“蘑菇状”膜。这是因为等离子体无法渗透到深沟槽中。这导致从顶部捏夹窄沟槽;从而在沟槽底部形成空隙。

[0004] 此外,含硅膜,例如SiCO、SiCON、SiCN,广泛用于半导体器件的制造。例如,这些含碳间隙填充膜可用于图案化应用。由于存在高的碳含量,与氧化物和氮化物膜相比,这些膜通常表现出高的蚀刻选择性。对于图案化应用中使用的间隙填充膜而言,蚀刻选择性可能是重要的。因此,需要用于沉积含硅膜的前体和方法。

[0005] US2008/0025907公开了一种通过所谓的可流动CVD或FCVD在衬底上形成含硅膜的方法。FCVD工艺可用于许多应用,包括在小尺寸的高纵横比结构中沉积间隙填充膜。根据所公开的方法,前体暴露于反应性自由基以在沉积室中引发自由基引发的聚合。反应性自由基利用等离子体能量产生。等离子体可在处理室内产生或点燃(例如直接或原位等离子体),或可在处理室外产生并流入处理室中(例如远程等离子体)。

发明内容

[0006] 本文所述的组合物或制剂以及使用该组合物或制剂的方法通过在至少一部分衬底表面上沉积含硅膜克服了现有技术的问题,其在沉积后处理时提供了所需的膜性能。本发明的组合物和方法可提供具有以下特征的含硅膜:i)如使用Toho应力工具测量的,在热固化后约10至约20MPa范围和UV固化后约150至约190MPa范围的薄膜张应力,和ii)如通过X射线反射率测量的,约1.35至约2.10g/cm³范围的密度。

[0007] 含硅膜选自氮化硅、碳化硅、氧化硅、碳掺杂氮化硅、氮氧化硅和碳掺杂氮氧化硅膜。在某些实施例中,所述衬底包含表面特征。在此使用的术语“表面特征”指包括一个或多个以下孔隙、沟槽、浅沟槽隔离(STI)、通孔、凹入特征等的衬底或部分制造的衬底。所述组合物可以是预混合组合物、预混合物(在用于沉积工艺之前混合)或原位混合物(在沉积工艺期间混合)。因此,在本公开中,术语“混合物”、“制剂”和“组合物”是可互换的。

[0008] 在一个方面,提供了一种在可流动化学气相沉积工艺中沉积含硅膜的方法。将包含表面特征的衬底置于在-20℃至约100℃范围的一个或多个温度下的反应器中。将组合物引入所述反应器中,并且该组合物包含至少一种具有式 $R_nSiR^{1}_{4-n}$ 的化合物,其中R选自直链或支链的C₂至C₆烯基、直链或支链的C₂至C₆炔基;R¹选自氢、甲基和直链或支链的C₂至C₁₀烷基;n是选自1、2、3和4的数字。向所述反应器中提供等离子体源,以使所述至少一种化合物至少部分地反应形成可流动的液体低聚物。所述可流动液体低聚物至少部分地填充至少一部分表面特征。所述等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源两者。

[0009] 在一个特定实施方案中,所述远程等离子体源和所述原位等离子体源中的至少一者包括选自以下的等离子体源:氮等离子体、含氮和氦的等离子体、含氮和氩的等离子体、氦离子体、含氦和氦的等离子体、含氦和氩的等离子体、氦等离子体、氩等离子体、氩等离子体、含氦和氦的等离子体、含氦和氩的等离子体、含氮和氦的等离子体、有机胺等离子体、含氧的等离子体、含氧和氦的等离子体及其混合物。

[0010] 在另一个实施方案中,用于所述远程等离子体源和/或所述原位等离子体源的等离子体源选自碳源等离子体,包括烃等离子体、含烃和氦的等离子体、含烃和氩的等离子体、二氧化碳等离子体、一氧化碳等离子体、含烃和氦的等离子体、含烃和氮源的等离子体、含烃和氧源的等离子体及其混合物。

[0011] 在上述任一实施方案中或在替代实施方案中,所述可流动液体或低聚物在约100℃至约1000℃范围的一个或多个温度下处理,以使至少一部分材料致密化。

[0012] 在一些实施方案中,热处理后材料暴露于等离子体、红外光、化学处理、电子束或UV光以形成致密膜。

[0013] 上述步骤定义了本文所述方法的一个循环;并且可以重复该循环直至获得所需厚度的含硅膜。在该实施方案或其他实施方案中,应当理解,在此描述的方法的步骤可以以多种顺序执行,可以顺序或同时(例如,在另一步骤的至少一部分的过程中)执行,以及它们的任何组合。

[0014] 本发明的各种实施方案可以单独使用或相互组合使用。

附图说明

[0015] 图1是显示实施例1的结果的SEM显微照片;

[0016] 图2是显示实施例2的结果的SEM显微照片;

[0017] 图3是显示实施例3的结果的SEM显微照片;和

[0018] 图4是显示实施例5的结果的SEM显微照片。

具体实施方式

[0019] 本文描述了用于在可流动化学气相沉积工艺中沉积含硅膜的FCVD方法,该方法包括:将包含表面特征的衬底置于在-20℃至约100℃范围的一个或多个温度下的反应器中;向所述反应器中引入包含至少一种具有式 $R_nSiR^{1}_{4-n}$ 的化合物的组合物,其中R选自直链或支链的C₂至C₆烯基、直链或支链的C₂至C₆炔基;R¹选自氢和支链的C₁至C₁₀烷基;并且n是选自1、2、3和4的数字;以及向所述反应器中提供等离子体源以使所述至少一种化合物至少部分地反应而形成可流动的液体低聚物,其中所述可流动的液体低聚物至少部分地填充至少一部

分表面特征,其中所述等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源。

[0020] 通过例如可流动化学沉积处理沉积的膜通常在后处理过程中因低工艺温度而发生膜收缩。由于显著的膜收缩和膜应力的提高,可能在膜中形成空隙和接缝。因此,在不增加膜应力或产生空隙的情况下使膜致密化一直是一项挑战。本文所述的组合物和方法通过使用所公开的前体和包含所公开的前体的组合物来改善衬底上至少一部分表面特征的填充,从而克服了这些问题。

[0021] 本公开的实施方案提供了在小尺寸的高纵横比 (AR) 结构中沉积间隙填充膜 (例如, SiC、SiC₀、SiCN、SiC₀N) 的方法。一些实施方案有利地提供了涉及可在集群设备 (cluster tool) 环境中执行的循环沉积-处理工艺的方法。一些实施方案有利地提供无缝的高质量含硅膜以填充小尺寸的高AR沟槽。一些实施方案有利地提供了包含高碳含量的膜。在一个或多个实施方案中,高碳含量膜可以有利地用于硬掩膜和低k可流动应用中。

[0022] 本公开的一个或多个实施方案涉及其中沉积可流动的含硅膜的工艺,该含硅膜能够填充高纵横比结构 (例如AR>8:1)。本公开的实施方案提供了新的前体以使用F-CVD (可流动化学气相沉积) 产生用于间隙填充应用的SiC、SiOC、SiCN、SiOCN、SiO和SiN可流动膜。各种实施方案的前体包括烯基 (乙烯基) 和/或炔基。在一个或多个实施方案中,所述前体暴露于反应性自由基,以在沉积室中引发自由基诱导的聚合。

[0023] 在一个实施方案中,本发明的方法包括将包含表面特征的衬底置于反应器中的步骤,所述反应器在-20℃至约100℃范围的一个或多个温度下。

[0024] 本文使用的“衬底”指在制造过程中在其上进行膜处理的任何衬底或形成在衬底上的材料表面。例如,可以在其上进行处理的衬底表面包括诸如硅、氧化硅、应变硅、绝缘体上硅 (SOI)、碳掺杂氧化硅、非晶硅、掺杂硅、锗、砷化镓、玻璃、蓝宝石的材料,以及任何其他材料如金属、金属氮化物、金属合金和其他导电材料,这取决于应用。衬底包括但不限于半导体晶片。可以对衬底进行预处理工艺以抛光、蚀刻、还原、氧化、羟基化、退火、UV固化、电子束固化和/或烘烤衬底表面。除了在衬底本身的表面上直接进行膜处理之外,在本发明中,所公开的任何膜处理步骤也可以在形成于衬底上的下层上进行,如下文更详细公开的;并且术语“衬底表面”旨在包括如上下文所指示的这种下层。因此,例如,当膜/层或部分膜/层已经沉积在衬底表面上时,新沉积的膜/层的暴露表面成为衬底表面。

[0025] 如前所述,所述方法在包括表面特征的衬底表面的至少一部分上沉积膜。将所述衬底放入反应器中,并将所述衬底保持在约-20℃至约100℃范围的一个或多个温度下。在一个特定实施方案中,所述衬底的温度低于室壁的温度。所述衬底温度保持在低于100℃的温度,优选低于25℃的温度,和最优选低于10℃且高于-20℃。

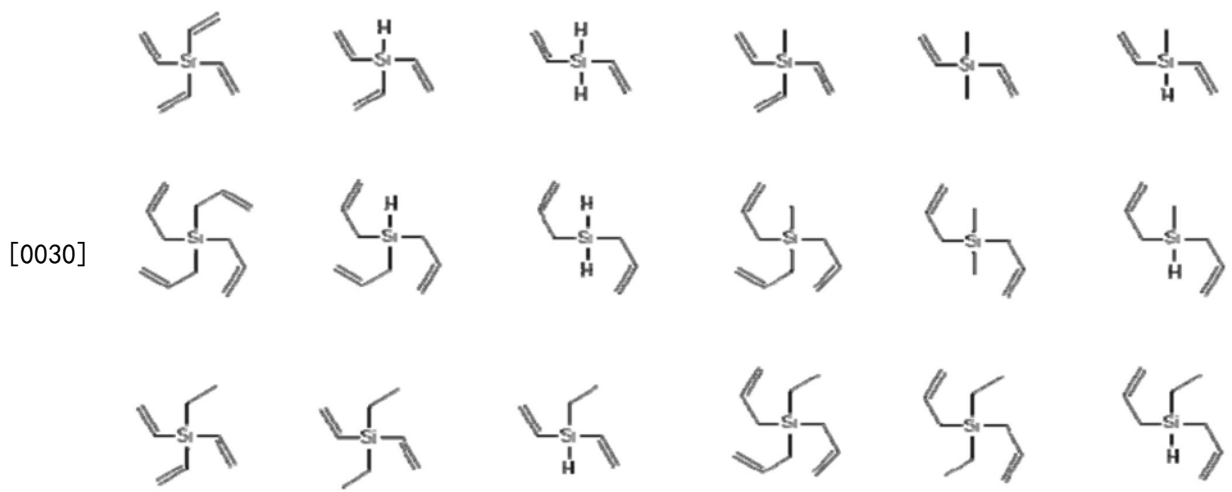
[0026] 如前所述,所述衬底包含一个或多个表面特征。在一个特定实施方案中,所述表面特征的宽度为1μm或更小,或500nm或更小,或50nm或更小,或10nm。在该实施方案或其他实施方案中,所述表面特征 (如果存在) 的纵横比 (深度与宽度之比) 为0.1:1或更大,或1:1或更大,或10:1或更大,或20:1或更大,或40:1或更大。所述衬底可以是单晶硅晶片、碳化硅晶片、氧化铝 (蓝宝石) 晶片、玻璃片、金属箔、有机聚合物膜,或者可以是聚合物、玻璃、硅或金属的三维制品。所述衬底可以涂覆有本领域众所周知的各种材料,包括氧化硅、氮化硅、无定形碳、碳氧化硅、氮氧化硅、碳化硅、砷化镓、氮化镓等的膜。这些涂层可以完全覆盖所述衬底,可以是各种材料的多个层,并且可以被部分蚀刻以暴露下面的材料层。所述表面还可

以在其上具有用图案曝光并被显影以部分覆盖该衬底的光致抗蚀剂材料。

[0027] 在本发明的一个方面,所述衬底包括至少一个选自Si、SiO_x、SiN、SiGe、SiOC和SiON的成员。在本发明的另一方面,本发明的含硅膜可用作硬掩膜,并对光致抗蚀剂提供蚀刻选择性。在本发明的再一方面,本发明的含硅膜用作导电材料之间的介电膜、导电材料和其他介电材料之间的屏障或夹层介电材料内的膜。

[0028] 用于形成本文所述膜或涂层的方法是可流动的化学沉积工艺。适用于本文公开的方法的沉积工艺的实例包括但不限于循环可流动化学气相沉积(CFCVD)或等离子体增强的可流动化学气相沉积(PEFCVD)。如本文所用,术语“可流动化学气相沉积工艺”是指其中将衬底暴露于一种或多种挥发性前体,该前体在衬底表面上反应和/或分解以提供可流动的低聚含硅物质和然后在进一步处理后产生固体膜或材料,并且在一些情况下,至少一部分低聚物质包含多聚物质的任何工艺。尽管在此使用的前体、试剂和源有时可被描述为“气态的”,但应当理解,所述前体可以是液体或固体,其通过直接气化、鼓泡或升华在有或无惰性气体的情况下被输送到反应器中。在某些情况下,气化的前体可以通过等离子体发生器。在一个实施方案中,使用基于等离子体(例如,远程生成或原位)的CVD工艺来沉积所述膜。本文使用的术语“反应器”包括但不限于反应室或沉积室。

[0029] 本发明的方法还包括以下步骤:向所述反应器中引入包含至少一种具有式R_nSiR¹_{4-n}的化合物的组合物,其中R选自直链或支链的C₂至C₆烯基、直链或支链的C₂至C₆炔基;R¹选自氢和支链的C₁至C₁₀烷基;并且n是选自1、2、3和4的数字。式I的示例性化合物包括但不限于以下化合物:



[0031] 在上述式和整个说明书中,术语“直链或支链的烷基”表示具有1至10个、3至10个或1至6个碳原子的直链官能团。在上述式和整个说明书中,术语“支链的烷基”表示具有3至10个或1至6个碳原子的直链官能团。示例性的直链或支链的烷基包括但不限于甲基(Me)、乙基(Et)、异丙基(Prⁱ)、异丁基(Buⁱ)、仲丁基(Bu^s)、叔丁基(Bu^t)、异戊基、叔戊基(am)、异己基和新己基。在某些实施方案中,所述烷基可以具有一个或多个与其连接的官能团,例如但不限于烷氧基、二烷基氨基或其组合。在其他实施方案中,所述烷基不具有一个或多个与其连接的官能团。所述烷基可以是饱和的或不饱和的。

[0032] 在上述式和整个说明书中,术语“环烷基”表示具有3至10个或5至10个原子的环状基团。示例性的环烷基包括但不限于环丁基、环戊基、环己基和环辛基。在某些实施方案中,

环烷基可以具有一个或多个C₁至C₁₀的直链、支链的取代基或含氧或氮原子的取代基。在该实施方案或其他实施方案中,所述环烷基可以具有一个或多个直链或支链的烷基或烷氧基作为取代基,例如甲基环己基或甲氧基环己基。

[0033] 在上述式和整个说明书中,术语“芳基”表示具有3至10个碳原子、5至10个碳原子或6至10个碳原子的芳族环状官能团。示例性的芳基包括但不限于苯基、苄基、氯苄基、甲苯基和邻二甲苯基。

[0034] 在上述式和整个说明书中,术语“烯基”表示具有一个或多个碳碳双键并具有2至12个、2至10个或2至6个碳原子的基团。示例性的烯基包括但不限于乙烯基或烯丙基。

[0035] 术语“炔基”表示具有一个或多个碳碳三键并具有2至12个或2至6个碳原子的基团。

[0036] 术语“亚烷基”表示通过去除两个氢原子从烷基衍生的基团。示例性的亚烷基包括但不限于亚甲基(-CH₂-)或亚乙基(-CH₂CH₂-)。

[0037] 在上述式和整个说明书中,本文中使用的术语“不饱和的”是指官能团、取代基、环或桥具有一个或多个碳双键或三键。不饱和环的实例可以是但不限于芳族环,例如苯环。术语“饱和的”是指官能团、取代基、环或桥不具有一个或多个双键或三键。

[0038] 在某些实施方案中,所述式中烷基、烯基、炔基、芳基和/或环烷基的一个或多个可以是“取代的”或具有一个或多个取代例如氢原子的原子或原子团。示例性的取代基包括但不限于氧、硫、卤素原子(例如F、Cl、I或Br)、氮、烷基和磷。在其他实施方案中,所述式中烷基、烯基、炔基、芳族和/或芳基的一个或多个可以是未取代的。

[0039] 硅前体化合物优选基本上不含卤离子(例如氯离子)或金属离子(例如铝)。如本文所用,术语“基本上不含”,当其涉及卤离子(或卤化物),例如氯化物和氟化物、溴化物、碘化物、Al³⁺离子、Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Cr³⁺时,是指小于5ppm(以重量计),优选小于3ppm,更优选小于1ppm,最优选0ppm。已知氯化物或金属离子用作硅前体的分解催化剂。最终产品中显著量的氯可导致硅前体降解。硅前体的逐渐降解可能直接影响膜沉积工艺,使得半导体制造商难以满足膜规格。此外,硅前体的较高降解率会对保质期或稳定性产生负面影响,从而难以保证1-2年的保质期。此外,已知硅前体在分解时形成易燃和/或自燃气体,例如氢和硅烷。因此,硅前体的加速分解带来了与这些易燃和/或自燃气体副产物的形成相关的安全和性能问题。

[0040] 本文公开的化合物可以通过多种方式输送至可流动化学气相沉积反应器,包括但不限于蒸气抽取、鼓泡或直接液体注射(DLI)。在一个实施方案中,可以使用液体输送系统。在另一个实施方案中,反应器可配备双充气喷淋头,以保持产生的等离子体物质与前体的蒸气远程分离,直至它们在反应器中结合以沉积可流动液体。在替代实施方案中,可采用组合液体输送和快速气化工序单元,例如由MSP公司(Shoreview,MN)制造的涡轮气化器,以使低挥发性材料能够定量输送,这导致可重复的输送和沉积,而前体不会发生热分解。在液体递送方式中,本文所述的前体可以以纯液体形式递送,或者可选地,可以在包含该前体的溶剂制剂或组合物中使用。因此,在某些实施方案中,所述前体制剂可以包括具有合适性质的一种或多种溶剂组分,因为这在给定的最终用途应用中对于在衬底上形成膜可能是期望的和有利的。

[0041] 在某些实施方案中,可将衬底暴露于一种或多种沉积前处理,例如但不限于等离

子体处理、热处理、化学处理、紫外光暴露、电子束暴露及其组合,以影响膜的一种或多种性质。这些沉积前处理可以在选自惰性、氧化性和/或还原性的气氛下进行。

[0042] 本发明的方法包括向反应器中提供等离子体源以使至少一种具有式 $R_nSiR^{1}_{4-n}$ 的化合物至少部分地反应而形成可流动液体低聚物的步骤,其中可流动液体低聚物至少部分地填充至少一部分表面特征,其中等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源。

[0043] 本发明的工艺采用双等离子体源—远程等离子体源和原位RF等离子体源(例如,电容耦合的)—以产生具有最佳间隙填充性能的沉积和后固化膜,例如通过扫描电子显微镜(SEM)观察基本上没有可见空隙。远程等离子体源和原位等离子体源组合操作,这意味着两个源在沉积过程中的至少部分时间供能。在其他实施方案中,两个源在沉积过程中的至少四分之一时间内供能。在其他实施方案中,两个源在沉积过程中的至少一半时间内供能。在其他实施方案中,两个源在沉积过程中的至少四分之三的时间内供能。在再其他的实施方案中,两个源在沉积期间始终供能。

[0044] 应用于RPS的等离子体功率为1000-3000瓦,优选2000-3000瓦。应用于原位等离子体的等离子体功率为100-1000瓦,优选200-300瓦。

[0045] 向所述至少一种具有式 $R_nSiR^{1}_{4-n}$ 的化合物和等离子体源施加能量以诱导反应并在衬底上形成可流动的含硅膜或涂层。该能量可通过但不限于热、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来提供。在某些实施方案中,二次RF频率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案中,等离子体发生过程可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生成,或者可选地,远程等离子体发生过程,其中等离子体在反应器外部生成并供应到反应器中。

[0046] 远程等离子体源和原位等离子体源中的至少一者可以包含氮。含氮等离子体可选自氮等离子体、氮/氢等离子体、氮/氦等离子体、氮/氩等离子体、氮等离子体、氮/氦等离子体、氮/氩等离子体、氮/氮等离子体、 NF_3 、 NF_3 等离子体、有机胺等离子体及其混合物。所述至少一种化合物和氮源反应并在至少一部分表面特征和衬底上形成氮化硅膜(非化学计量的)或碳氮化硅膜。本文使用的术语“有机胺”描述了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、二正丙胺、二异丙胺、乙基甲基胺、N-甲基苯胺、吡啶和三乙胺。

[0047] 远程等离子体源和原位等离子体源中的至少一者可以包含碳。在这种实施方案中,等离子体源选自但不限于碳源等离子体,包括烃等离子体、含烃和氢的等离子体、含烃和氩的等离子体、二氧化碳等离子体、一氧化碳等离子体、含烃和氢的等离子体、含烃和氮源的等离子体、含烃和氧源的等离子体及其混合物。该至少一种化合物和碳源反应并在至少一部分表面特征和衬底上形成碳化硅膜(非化学计量的)或碳氮化硅膜或氮氧化硅膜或碳氧化硅膜或碳氮氧化硅膜。

[0048] 在不同的实施方案中,等离子体源选自但不限于氢等离子体、氮等离子体、氩等离子体、氩等离子体及其混合物。该至少一种化合物和等离子体反应并在至少一部分表面特征和衬底上形成氮化硅膜或碳化硅膜或碳氮化硅膜。

[0049] 远程等离子体源和原位等离子体源中的至少一者可以包含氧。在这些实施方案中,含氧源可选自水(H₂O)、氧(O₂)、氧等离子体、臭氧(O₃)、NO、N₂O、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、N₂O等离子体、一氧化碳(CO)等离子体、二氧化碳(CO₂)等离子体及其组合。

[0050] 此外,在沉积含硅膜后,衬底可以(即,任选地)在足以使氮化硅膜形成氧化硅或氮氧化硅或碳掺杂氧化硅膜的特定工艺条件下,用如上所述的含氧源处理。

[0051] 在某些实施方案中,反应器的压力低于大气压力或750托(10⁵帕(Pa))或更低,或100托(13332帕)或更低。在其他实施方案中,反应器的压力保持在约0.1托(13Pa)至约10托(1333Pa)的范围内。

[0052] 沉积的可流动膜通常不稳定且在暴露于大气条件时老化。一些实施方案的可流动膜通过含硅前体和自由基形式的例如NH₃/O₂作为共反应物沉积。这些膜然后通过臭氧/UV/蒸气退火/NH₃退火等进行固化,这导致固化膜。

[0053] 在某些实施方案中,可流动液体或低聚物在约100℃至约1000℃范围的一个或多个温度下处理,以使至少一部分材料致密化。在其他实施方案中,可流动液体或低聚物通过暴露于以下的至少一种进行处理:在足以使氮化硅膜形成氧化硅或氮氧化硅或碳掺杂氧化硅膜的特定工艺条件下的含氧源。所述含氧源可选自水(H₂O)、氧(O₂)、氧等离子体、臭氧(O₃)、NO、N₂O、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、N₂O等离子体、一氧化碳(CO)等离子体、二氧化碳(CO₂)等离子体及其组合。

[0054] 在一些实施方案中,将热处理后材料暴露于等离子体、红外光、化学处理、电子束或UV光以形成致密膜。在本发明的一个实施方案中,包括暴露于UV光的后处理是在释放气态副产物的条件下进行的。

[0055] 上述步骤定义了本文所述方法的一个循环;并且可以重复该循环直至获得所需厚度的含硅膜。

[0056] 本发明教导了使用前体选择,其将提供具有所需硅-碳比率(Si:C)的膜。使用TVS沉积膜提供了大约1:4的Si:C比。前体的Si:C为1:8。选择环结构中包含多个硅原子的前体,例如在1,1,3,3-四乙基-1,3-二硅杂环丁烷中观察到的环结构,可以产生具有较高Si:C的膜。该化学结构预计提供1:3的Si:C。基于在沉积或膜固化过程中烯丙基作为离去基团的改进潜能,使用如烯丙基取代的二硅杂环丁烷的前体可潜在地提供较低的Si:C,可能接近1:1。

[0057] 可流动膜150可在任何合适的温度下形成。在一些实施方案中,可流动膜150在约-20℃至约100℃范围的温度下形成。该温度可保持较低以保持所形成的器件的热预算。在一些实施方案中,形成可流动膜的温度低于约300℃、250℃、200℃、150℃、100℃、75℃、50℃、25℃或0℃。

[0058] 具有高碳含量的膜可有多种用途,例如用于硬掩膜的图案化和用于可流动的低K膜。在一些实施方案中,使用本文公开的前体的可流动膜可沉积碳含量高的膜。在一些实施方案中,膜的碳含量高达约85原子%。在一个或多个实施方案中,可流动膜的碳含量大于约40、45、50、55、60、65、70、75或80原子%,和小于约95、90或85原子%。在一些实施方案中,可流动膜的碳含量在约40至约85原子%的范围内,或在约50至约85原子%的范围内,或在约60至约80原子%的范围内。

[0059] 可流动膜的组成可通过改变反应气体的组成进行调整。在一些实施方案中,可流

动膜包含SiC、SiCO、SiCN、SiCON、SiO和SiN中的一种或多种。为了形成含氧膜，共反应物可以包括例如氧、臭氧或水中的一种或多种。为了形成含氮膜，共反应剂可以包括例如氨、肼、NO₂或N₂中的一种或多种。为了形成含碳膜，反应气体可以包括例如丙烯和乙炔中的一种或多种。本领域技术人员将理解，反应性气体混合物中可包含组合或其他物质以改变可流动膜的组成。

[0060] 可流动膜可沉积在晶片上(晶片的温度可以从-10℃到200℃)，并且由于其流动性，聚合物将流过沟槽并形成间隙填充。然后对这些膜进行固化步骤，例如臭氧/UV/蒸气退火/NH₃退火以获得稳定的膜。在一些实施方案中，该方法提供了SiC、SiCO、SiCN、SiCON、SiO和/或SiN可流动膜中的一种或多种。因此，在形成可流动膜150后，该膜可进行固化以使可流动膜固化并形成基本无缝隙的间隙填充。在一个或多个实施方案中，固化可流动膜包括将可流动膜暴露于臭氧、UV光、蒸气退火、氨退火和氧等离子体中的一种或多种。在一些实施方案中，可流动膜通过将膜暴露于UV固化过程而被固化。UV固化过程可在约10℃至约550℃范围的温度下进行。UV固化过程可在充分固化可流动膜所需的任何合适的时间范围内进行。UV固化可以用不同的参数进行，例如功率、温度、环境。在一些实施方案中，UV固化发生在乙炔/乙烯环境中。

[0061] 在一个方面，提供了一种用于在可流动化学气相沉积工艺中沉积含硅膜的方法，该方法包括：将包含表面特征的衬底放置在处于-20℃至约100℃范围的一个或多个温度下的反应器中；向反应器中引入包含至少一种具有式R_nSiR¹_{4-n}的化合物的组合物，其中R选自直链或支链的C₂至C₆烯基、直链或支链的C₂至C₆炔基；R¹选自氢和支链的C₁至C₁₀烷基；并且n是选自1、2、3和4的数字；以及向反应器中提供等离子体源以使该至少一种化合物至少部分地反应而形成可流动的液体低聚物，其中可流动的液体低聚物至少部分地填充至少一部分表面特征，其中等离子体源包括组合操作的远程等离子体源和原位等离子体源两者。

[0062] 提供以下实施例是为了说明本发明的某些实施方案，而不应限制所附权利要求的范围。

[0063] 实施例

[0064] 可流动的化学气相沉积(FCVD)膜沉积在中等电阻率(8-12 Ω cm)的单晶硅晶片衬底和硅图形晶片上。在某些实施例中，所得含硅膜或涂层可进行沉积前处理以影响膜的一种或多种性质，例如但不限于等离子体处理、热处理、化学处理、紫外光暴露、红外线暴露、电子束暴露和/或其他处理。

[0065] 可在Applied Materials Precision 5000系统的改良FCVD室上使用硅烷或TEOS工艺套件进行沉积。该室具有直接液体注射(DLI)输送能力。前体是液体，输送温度取决于前体的沸点。为了沉积初始可流动的氮化物膜，典型的液体前体流速为100-5000mg/min，原位等离子体功率密度为0.25-3.5W/cm²，压力为0.75-12托。为了使原样沉积的可流动膜致密化，在真空下使用改进的PECVD室在100-1000℃，优选300-400℃下对膜进行热退火和/或UV固化。通过SCI反射计或Woollam椭偏仪测量厚度和632nm下的折射率(RI)。典型的膜厚度范围为10至2000nm。利用Nicolet透射傅里叶变换红外光谱(FTIR)设备对硅基膜的键合性能和氢含量(Si-H、C-H和N-H)进行了测量和分析。所有密度测量均使用X射线反射率(XRR)进行。进行X射线光电子能谱(XPS)和二次离子质谱(SIMS)分析以确定膜的元素组成。使用日立S-4700系统以2.0nm的分辨率通过截面扫描电子显微镜(SEM)观察图案化晶片上的流

动性和间隙填充效果。

[0066] 根据以下条件进行可流动CVD沉积。

[0067] 实施例1:沉积条件-3000W RPS;200W原位;2托;1500sccm NH₃;1500mg/min TVS。参见图1,膜在固化后显示出空隙。

[0068] 实施例2:沉积条件-3000W RPS;200W原位;2托;1000sccm NH₃;1500mg/min TVS。参见图2,较低的NH₃流量减少了膜空隙。

[0069] 实施例3:沉积条件-3000W RPS;0W原位;2托;1000sccm NH₃;1500mg/min TVS。参见图3,可以看出,关闭原位等离子体导致特征顶部的捏夹。

[0070] 实施例4:沉积条件-仅TVS:3000W RPS;200W原位;2托;1000sccm NH₃;1500mg/min TVS;TVS+TSA:3000W RPS;200W原位;2托;1000sccm NH₃;1500mg/min TVS+900sccm TSA。参见表1,可以看出,向室中加入TSA不会提高膜中的氮掺入。它确实对于环境氧化激活膜。

[0071] 实施例4的附加注释:通过X射线光电子能谱(XPS)确定的化学组成。在TVS膜中观察到一些表面氧化。膜本体几乎没有氧化。TVS+TSA膜中表面氧化和本体氧化高得多。

[0072] 表1

[0073]

前体	深度 (nm)	%C	%N	%O	%Si
TVS	表面	75	1	9	16
TVS	80	80	1	2	17
TVS+TSA	表面	63	1	23	13
TVS+TSA	80	69	1	14	16

[0074] 实施例5:沉积条件-仅TVS:0W RPS;200W原位;8托;400sccm NH₃;2000mg/min TVS;200sccm He;5秒沉积;参考图4,在仅具有原位等离子体激活情况下使用TVS,沉积的膜表现出流动性;但是在固化后,它们在填充的特征中表现出可观察到的多孔性。与图2相比,这些膜被认为在特征内具有明显较低的密度。

[0075] 尽管上文已经结合多个方面或实施方案描述了本发明的某些原理,但是应当清楚地理解,该描述仅作为示例而非对本发明范围的限制。

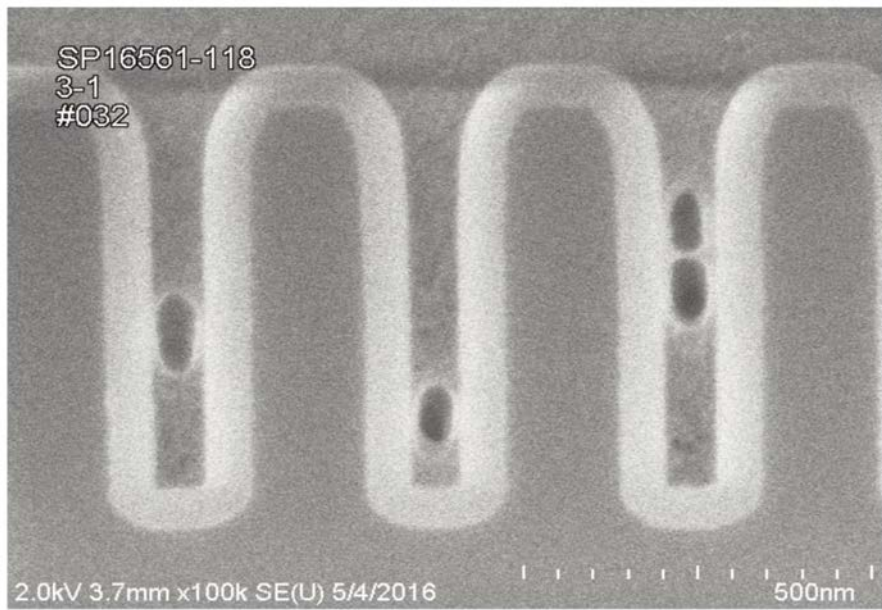


图1

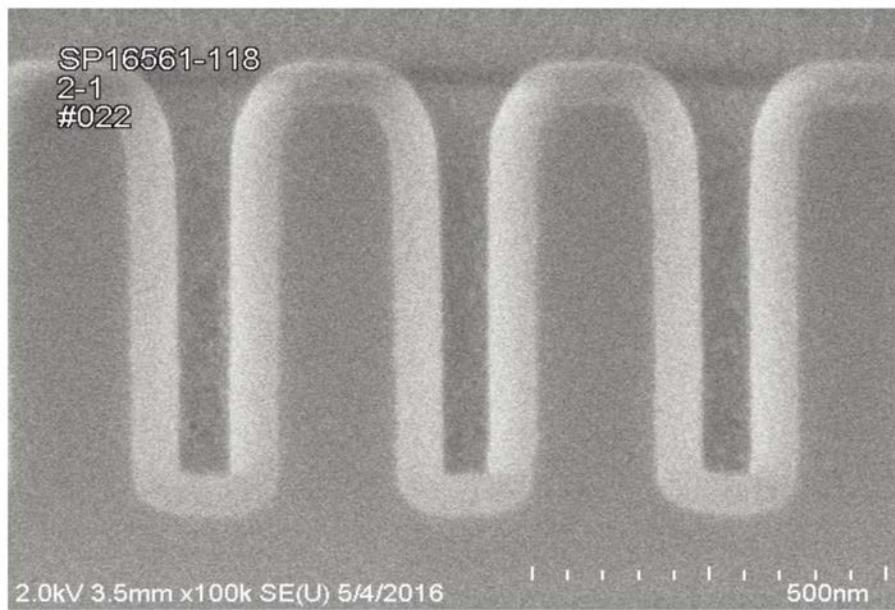


图2

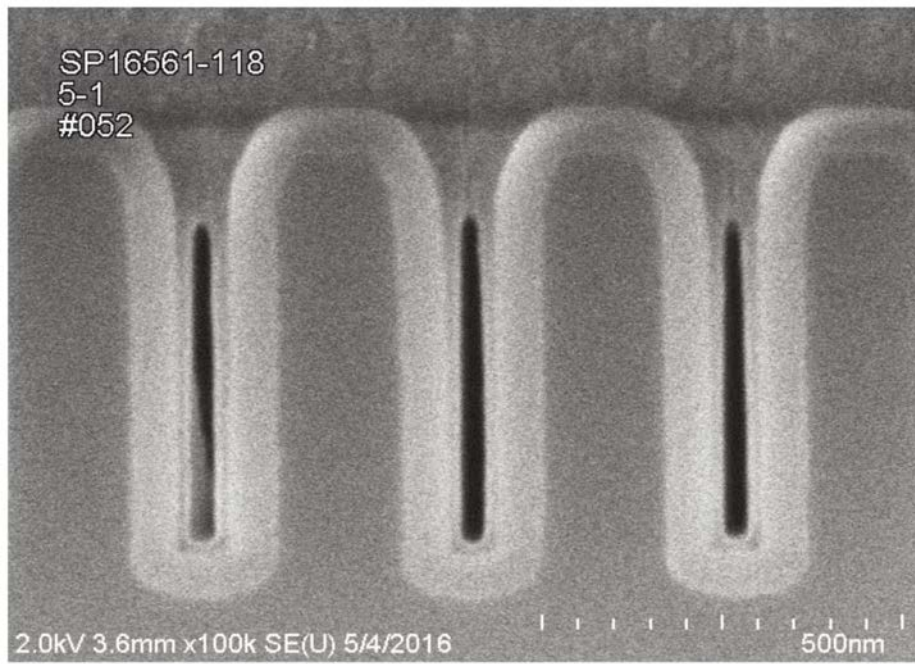


图3

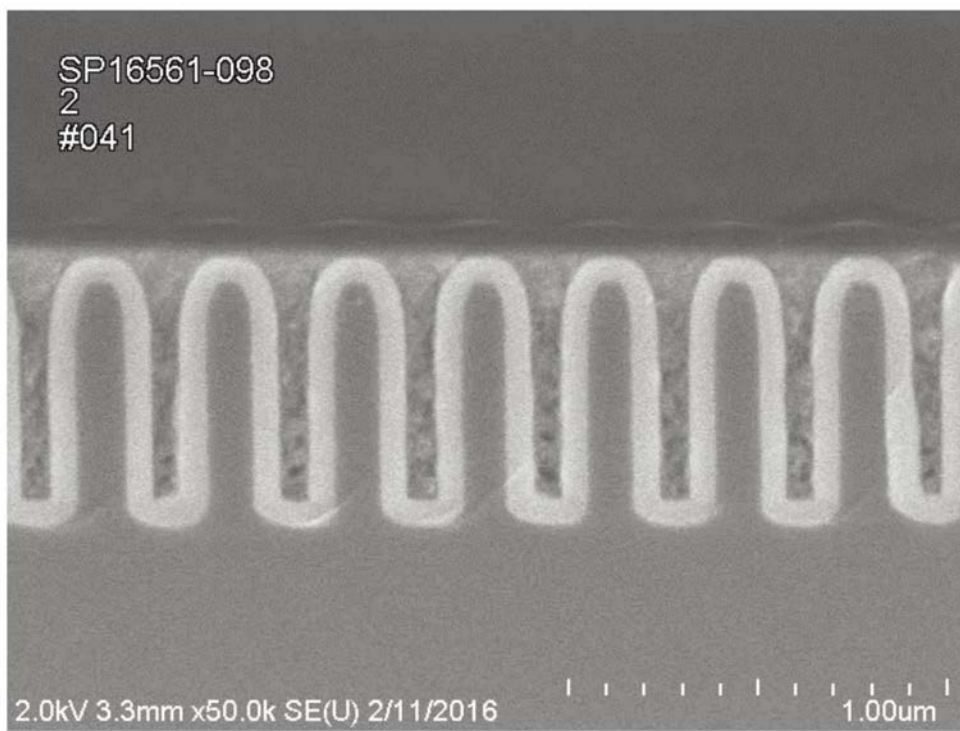


图4