



(21) 申请号 201980089876.9

(22) 申请日 2019.11.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113330141 A

(43) 申请公布日 2021.08.31

(30) 优先权数据
62/796,277 2019.01.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.07.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/060757 2019.11.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/154009 EN 2020.07.30

(73) 专利权人 应用材料公司
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 L·C·卡鲁塔拉格 M·J·萨利
P·P·杰哈 梁璟梅

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 汪骏飞 侯颖嫒

(51) Int.Cl.
C23C 16/34 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01)
C23C 16/452 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)
C23C 16/455 (2006.01)
C23C 16/56 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104250258 A, 2014.12.31
US 2010081293 A1, 2010.04.01
US 2005163927 A1, 2005.07.28
CN 104831254 A, 2015.08.12
CN 105369215 A, 2016.03.02
CN 105525276 A, 2016.04.27
CN 107731659 A, 2018.02.23 (续)

审查员 肖峰

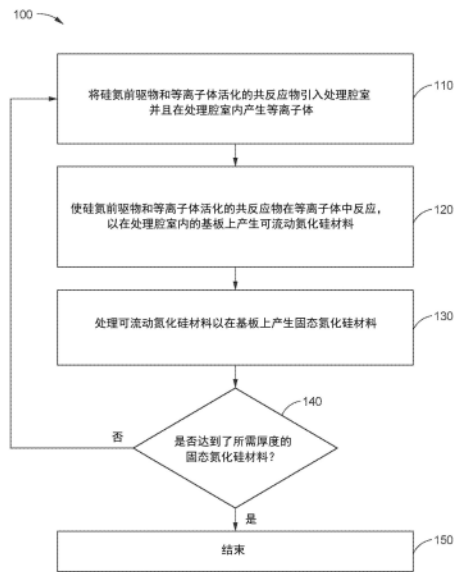
权利要求书4页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

沉积氮化硅的方法

(57) 摘要

本文描述及论述的实施例提供了通过气相沉积,如通过可流动化学气相沉积(FCVD)沉积氮化硅材料的方法,及利用新的硅氮前驱物进行此种沉积工艺的方法。氮化硅材料沉积在基板上以用于间隙填充应用,如填充基板表面中形成的沟槽。在一个或多个实施例中,用于沉积氮化硅膜的方法包括将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入处理腔室;在处理腔室内产生等离子体;以及使硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物在等离子体中反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法还包括处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料。



CN 113330141 B

[接上页]

(56) 对比文件

CN 107923040 A, 2018.04.17
CN 108425100 A, 2018.08.21
CN 108603287 A, 2018.09.28
CN 1518076 A, 2004.08.04
CN 1735710 A, 2006.02.15
CN 1821440 A, 2006.08.23
EP 1149934 A2, 2001.10.31

US 2009061647 A1, 2009.03.05

US 2015147871 A1, 2015.05.28

US 5399387 A, 1995.03.21

Marcus Soldner等. Binary Si/N-[4.4]-
Spirocycles with Two SiH₂SiH₂ Loops.
《Inorganic Chemistry》. 第37卷卷 (第3期), 第510-515页.

1. 一种沉积氮化硅膜的方法,包括以下步骤:

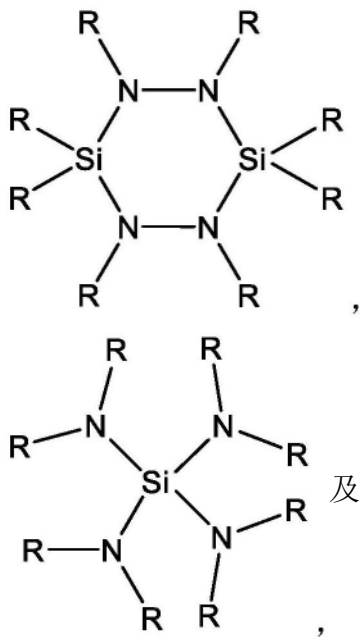
将硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物引入处理腔室;

在所述处理腔室内产生等离子体;

使所述硅氮前驱物与所述等离子体活化的共反应物在所述等离子体中反应,以在所述处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料;及

处理所述可流动氮化硅材料以在所述基板上产生固态氮化硅材料,

其中所述硅氮前驱物选自以下各者组成的群组:



上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或上述各者的盐。

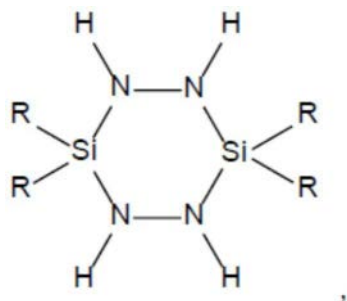
2. 如权利要求1所述的方法,其中:

每个R独立地选自 NR'_2 、 SiH_x 、 $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团;

每个R'独立地选自 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 或上述各者的异构体;且

x是为1、2或3的整数。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅氮前驱物是:

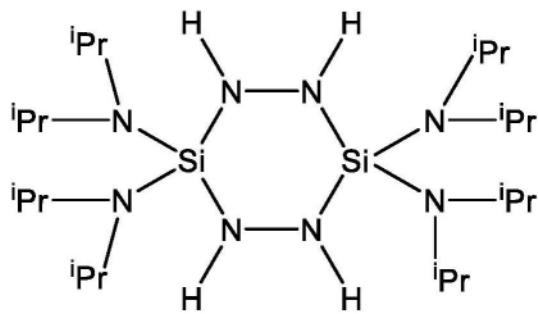


其中:

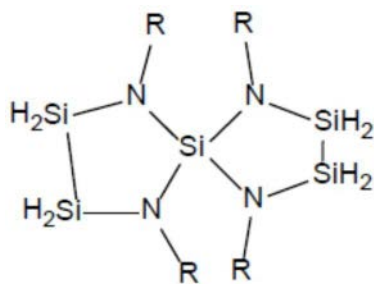
每个R独立地选自 NR'_2 或上述各者的异构体;且

每个R'独立地选自 H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 或上述各者的异构体。

4. 如权利要求3所述的方法,其中所述硅氮前驱物是:

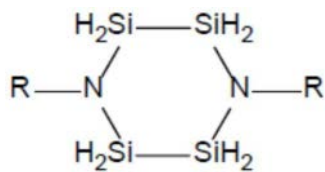


5. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅氮前驱物是:



其中每个R是NR'₂或它的异构体;且

每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体。



6. 如权利要求1所述的方法,其中等离子体活化的共反应物包括氨、氧(O₂)或氨及氧的组合。

7. 如权利要求6所述的方法,其中所述等离子体活化的共反应物进一步包括氩、氦、氮(N₂)、氢(H₂)或其任意组合。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅氮前驱物具有0.67至5的氮/硅原子比。

9. 如权利要求1所述的方法,进一步包括以下步骤:

用所述可流动氮化硅材料至少部分填充在所述基板中形成的沟槽;及

固化所述可流动氮化硅材料以在所述沟槽中产生所述固态氮化硅材料。

10. 如权利要求9所述的方法,其中当固化所述可流动氮化硅材料以在所述沟槽中产生所述固态氮化硅材料时,所述可流动氮化硅材料具有10Å至500Å的厚度。

11. 如权利要求10所述的方法,进一步包括以下步骤:依序重复用所述可流动氮化硅材料至少部分填充所述沟槽的步骤及固化所述可流动氮化硅材料以在所述沟槽中产生所述固态氮化硅材料的步骤至少1次至20次。

12. 如权利要求11所述的方法,其中所述氮化硅膜包括彼此依序形成的多层固态氮化硅材料,并且其中所述氮化硅膜具有50Å至500Å的厚度。

13. 如权利要求1所述的方法,进一步包括以下步骤:

将所述可流动氮化硅材料在所述基板上沉积为层;

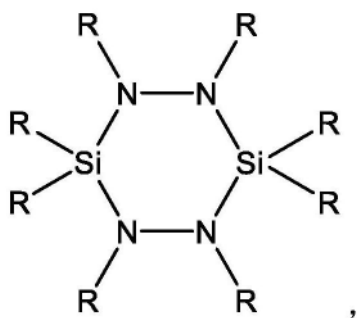
处理包含所述可流动氮化硅材料的所述层以产生固态氮化硅材料层；且

重复沉积及处理以产生所述氮化硅膜，所述氮化硅膜包括彼此依序形成的多层固态氮化硅材料。

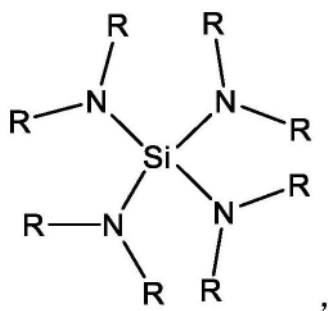
14. 如权利要求1所述的方法，其中处理所述可流动氮化硅材料以产生所述固态氮化硅材料的步骤进一步包括以下步骤：将所述可流动氮化硅材料暴露于热退火工艺、等离子体退火工艺或紫外线退火工艺。

15. 如权利要求1所述的方法，其中所述硅氮前驱物选自以下各者组成的群组：

环状氨基硅烷，具有大于1的氮/硅原子比以及以下化学式：



氨基硅烷，具有4或更大的氮/硅原子比以及以下化学式：



以及上述各者的任意组合。

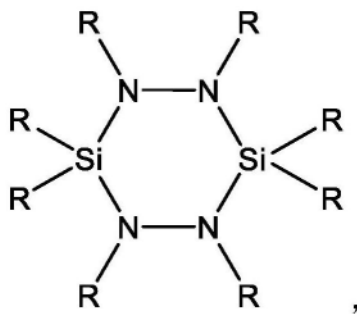
16. 如权利要求15所述的方法，其中所述硅氮前驱物包括所述环状氨基硅烷并且具有1.2至5的氮/硅原子比。

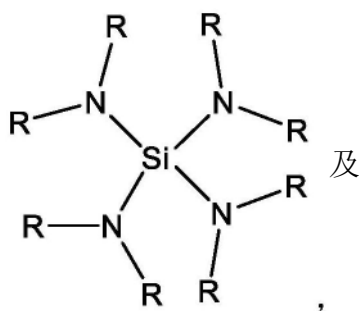
17. 一种沉积氮化硅膜的方法，包括以下步骤：

将基板暴露于处理腔室内的硅氮前驱物、等离子体活化的共反应物及等离子体，以在所述基板上产生可流动的氮化硅材料；及

处理所述可流动氮化硅材料以在所述基板上产生固态氮化硅材料，

其中所述硅氮前驱物选自以下各者组成的群组：





上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或盐。

18.一种沉积氮化硅膜的方法,包括以下步骤:

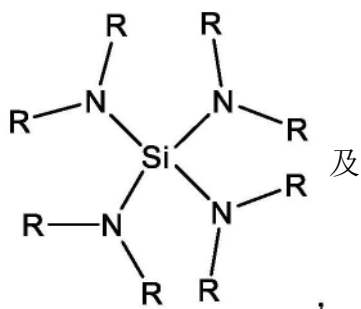
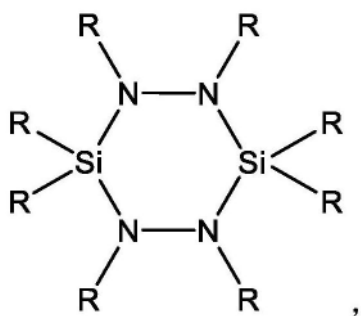
将硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物引入处理腔室;

使所述硅氮前驱物及所述等离子体活化的共反应物与所述等离子体反应,以在所述处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料;

用所述可流动氮化硅材料至少部分填充在所述基板中形成的沟槽;及

处理所述可流动氮化硅材料以在所述沟槽中产生固态氮化硅材料,

其中所述硅氮前驱物选自自由以下各者形成的群组:



上述各者的任意组合,其中:

每个R独立地选自 NR'_2 、 SiH_x 、 $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团;

每个R'独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 或上述各者的异构体;且

x 是为1、2或3的整数。

沉积氮化硅的方法

[0001] 背景

技术领域

[0002] 本文实施例总体上涉及沉积薄膜的方法,且更具体地涉及通过气相沉积来沉积氮化硅材料的方法。

[0003] 相关技术的描述

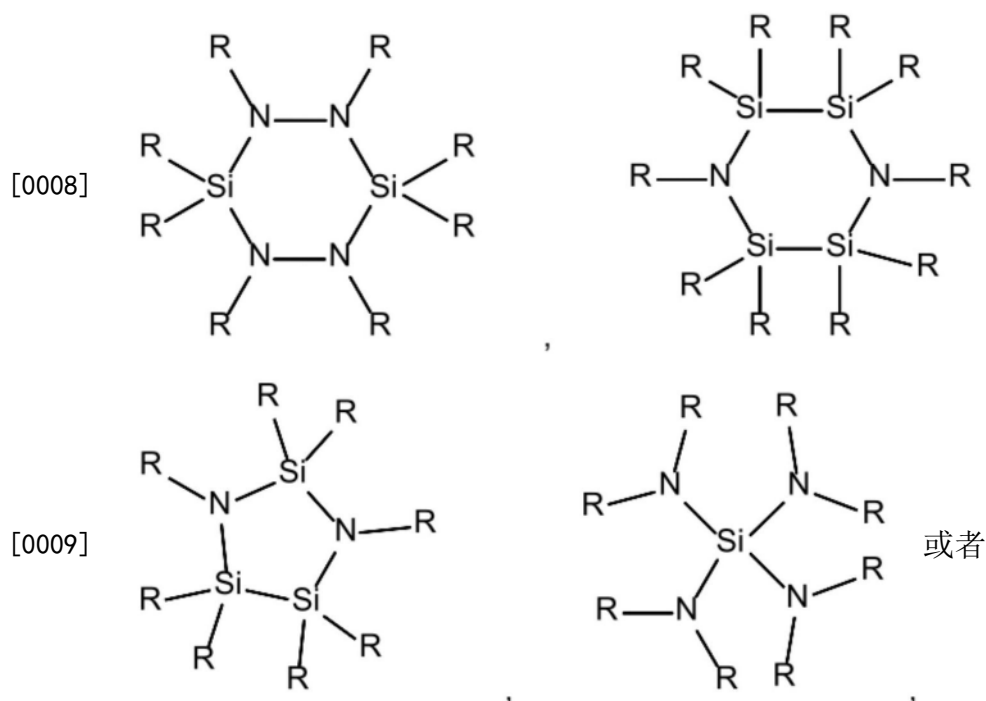
[0004] 在包括半导体处理、扩散阻障涂层及用于磁性读/写头的电介质在内的各种工业中,在基板表面上沉积薄膜是重要的工艺。在半导体工业中,特别地,小型化得益于对薄膜沉积的高阶控制,从而在高深宽比结构上产生保形涂层。由于微电子器件的小型化,这些组件的特征变得越来越窄,导致越来越难以在没有空隙和不良质量的膜的情况下在沟槽中沉积膜。一种使用相对控制及共形沉积来沉积薄膜的方法是化学气相沉积(CVD)。CVD工艺涉及将基板暴露于一种或更多种前驱物,前驱物发生反应以将膜沉积到基板上。可流动化学气相沉积(FCVD)是一种CVD,其允许沉积可流动膜,特别是用于间隙填充应用。

[0005] 含氮化硅的可流动膜用于间隙填充应用。目前,该等可流动薄膜通常由诸如三硅烷基胺(TSA, $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$)的前驱物产生。TSA的N/S原子比为约0.33。该原子比通常保存在由TSA形成的沉积氮化硅膜中。然而,期望沉积的氮化硅膜具有更大的N/S原子比。额外的后处理可用于增加氮化硅膜中的氮含量,但是增加了制造工艺的额外时间及成本。此外,后处理对膜的穿透深度有限制,膜的穿透深度对高深宽比沟槽很重要,因此降低了整个膜的膜均匀性质量。

[0006] 因此,需要使用化学前驱物的沉积方法,该等化学前驱物在商业上是可行的,并显示出可流动的性质及包含相对高的N/S原子比(例如,大于0.33)。

发明内容

[0007] 本文描述及论述的实施例提供了通过气相沉积来沉积氮化硅材料的方法。氮化硅材料沉积在基板上,用于间隙填充应用,如填充基板表面中形成的沟槽。在一个或多个实施例中,用于沉积氮化硅膜的方法包括将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入处理腔室,在处理腔室内产生等离子体,以及使硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物在等离子体中反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法还包括处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料。硅氮前驱物可具有以下化学式中的一者或更多者:



[0010] 上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自H、烷基、芳基、胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或盐,或者任意两个R基团连接形成环状基团。

[0011] 在一些实施例中,沉积氮化硅膜的方法包括将基板暴露于处理腔室内的一种或更多种硅氮前驱物、一种或更多种等离子体活化的共反应物及等离子体,以在基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法还包括处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料。硅氮前驱物可具有上述化学式中之一者或更多者。

[0012] 在其他实施例中,沉积氮化硅膜的方法包括将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入处理腔室,并使硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物与等离子体反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法还包括用可流动氮化硅材料至少部分填充形成在基板中的沟槽,并处理可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料。硅氮前驱物可具有上文所示化学式中之一者或更多者,但是其中每个R独立地选自于H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、NR'₂、SiH_x、N=C=S、N=C=O或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团;每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体;且x是为1、2或3的整数。

附图说明

[0013] 为了能够详细理解本公开的上述特征,可参考实施例得到对以上简要概述的本公开的更具体的描述,其中一些实施例在附图中图示。然而,应当注意,附图仅图示了本公开的典型实施例,因此不应被认为是对其范围的限制,因为本公开可允许其他同等有效的实施例。

[0014] 图1描绘了根据一个或更多个实施例的用于沉积氮化硅膜的方法的流程图。

[0015] 可设想,一个实施例的元件及特征可有利地结合到其他实施例中,而无需进一步叙述。

具体实施方式

[0016] 本文描述及论述的实施例提供了通过气相沉积来沉积氮化硅材料的方法。氮化硅材料沉积在基板上,用于间隙填充应用,例如填充基板表面中形成的沟槽。在一个或多个实施例中,用于沉积氮化硅膜的方法包括将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入处理腔室,在处理腔室内产生等离子体,并且使硅氮前驱物与等离子体活化的共反应物在等离子体中反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法还包括处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料。

[0017] 在可流动化学气相沉积(FCVD)工艺中,可使用本文描述及论述的一种或更多种硅氮前驱物获得高质量的可流动膜。这些硅氮前驱物与从等离子体产生的自由基形式的共反应物一起使用。膜具有稀氢氟酸(DHF)中低湿法蚀刻速率(WER)及低收缩速率的有利效果。使用硅氮烷化合物作为硅氮前驱物的实施例的结果尤其令人惊讶。由于这些膜的优异特性,这些膜特别适合于间隙填充应用。特定而言,膜的流动性可实现对间隙的填充。

[0018] 在一个或多个实施例中,硅氮前驱物被蒸发至CVD腔室,并且共反应物(例如,仅 NH_3 或 NH_3/O_2)经由远程等离子体源(RPS)输送至腔室,该远程等离子体源将产生等离子体活性物质作为共反应物。在其他实施例中,等离子体可由原位等离子体、直接等离子体和/或微波等离子体点燃、产生或以其他方式产生。在一些示例中,等离子体活化的共反应物由RPS活化,随后被引入处理腔室并与硅氮前驱物结合以在处理腔室内产生等离子体。在其他示例中,将等离子体活化的共反应物以非活性形式引入处理腔室,随后在与硅氮前驱物结合之前或同时在处理腔室内活化,以在处理腔室内产生等离子体。等离子体活化的共反应物或二次处理气体可以是或包括氩、氦、氮(N_2)、氢(H_2)或上述各者的任意组合。等离子体活化的共反应物分子或自由基具有高能量,并以气相与硅氮前驱物分子反应,以形成可流动的氮化硅聚合物。该等可流动的氮化硅聚合物沉积在基板上并具有足够的流动性,使得可流动的氮化硅聚合物将流经沟槽并进行间隙填充。随后对可流动氮化硅材料膜进行进一步处理,以产生固态氮化硅材料。额外处理可以是或包括固化(例如, O_3 和/或紫外线)、热退火(例如,蒸汽或 NH_3)、等离子体退火工艺和/或紫外线退火工艺。

[0019] 在一些实施例中,直接等离子体用于产生、形成或以其他方式产生可流动聚合物。随后,硅氮前驱物可蒸发到化学气相沉积腔室中,并且当等离子体开启时,共反应物(例如,具有 N_2 、 H_2 、氩、氦、 NH_3 、 O_2 或单一共反应物的任意组合)被输送到腔室中。在一些实施例中,可流动氮化硅材料由直接等离子体沉积,使得蒸发的硅氮前驱物流入处理腔室,并在有或没有共反应物的情况下开启等离子体。

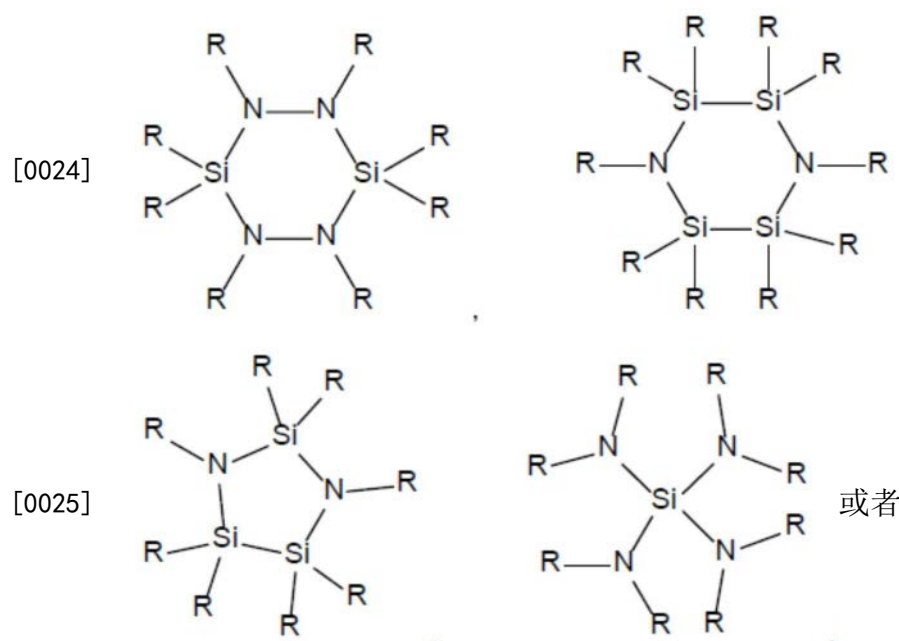
[0020] 在一个或多个实施例中,用于沉积氮化硅膜的方法包括将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入处理腔室,在处理腔室内产生等离子体,并使硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物在等离子体中反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料。该方法也包括处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料。在一些示例中,将基板表面暴露于等离子体活化的共反应物,以提供包含可流动氮化硅材料的中间膜。此后,中间膜可暴露于紫外线固化以提供固化的中间膜,随后固化的中间膜可经退火以提供包含氮化硅材料的固态膜。在一个或多个实施例中,该方法是FCVD工艺。

[0021] 硅氮前驱物可以是硅氮烷或包括硅及氮的来源的其他类型的化合物。硅氮前驱物

在处理腔室中蒸发,以暴露于基板表面。在一个或更多个实施例中,硅氮前驱物是硅氮烷前驱物,并且用于沉积或以其他方式形成包含硅及氮的膜。

[0022] 不同于已知的N/Si原子比为约0.33的硅前驱物三硅烷胺(TSA, $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$),本文描述及论述的硅氮前驱物提供相比于TSA比率大得多的硅及氮的来源。硅氮前驱物的N/Si原子比为0.5或更大,如大于0.5、约0.6、约0.67、约0.75、约0.8、约0.9或约1至约1.2、约1.5、约2、约2.5、约3、约3.5、约4、约5.5、约5、约6、约8或更大。例如,硅氮前驱物的氮/硅原子比大于0.5至约8、大于0.5至约6、大于0.5至约5、大于0.5至约4、大于0.5至约3、大于0.5至约2、大于0.5至约1.5、大于0.5至约1、约0.67至约8、约0.67至约6、约0.67至约5、约0.67至约4、约0.67至约3、约0.67至约2、约0.67至约1.5、约0.67至约1、约1至约8、约1至约6、约1至约5、约1至约4、约1至约3、约1至约2、约1至约1.5、约2至约8、约2至约6、约2至约5、约2至约4或约2至约3。

[0023] 硅氮前驱物可具有以下化学式中的一者或更多者:

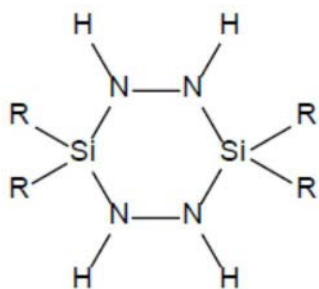


[0026] 上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自氢、烷基、芳基、胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或上述各者的盐,或者任意两个R基团连接形成环状基团或双环基团。示例性烷基可以是或包括甲基(Me, CH_3)、乙基(Et, C_2H_5)、丙基(Pr, C_3H_7)、丁基(Bu, C_4H_9)、戊基(C_5H_{11})、己基、庚基、辛基、壬基或更大的基团,或上述各者的异构体。如本文所用,除非另有说明,否则丙基可以是正丙基(^nPr)和/或异丙基(^iPr),且丁基可以是正丁基(^nBu)、第二丁基(^sBu)和/或第三丁基(^tBu)。

[0027] 在一些实施例中,每个R独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 NR'_2 、 SiH_x 、 $\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团,其中x是为1、2或3的整数。若R是 NR'_2 ,则每个R'可独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 或上述各者的异构体。在一些示例中,每个R可独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 、 NR'_2 或上述各者的异构体,每个R'独立地选自H、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、 C_4H_9 或上述各者的异构体。

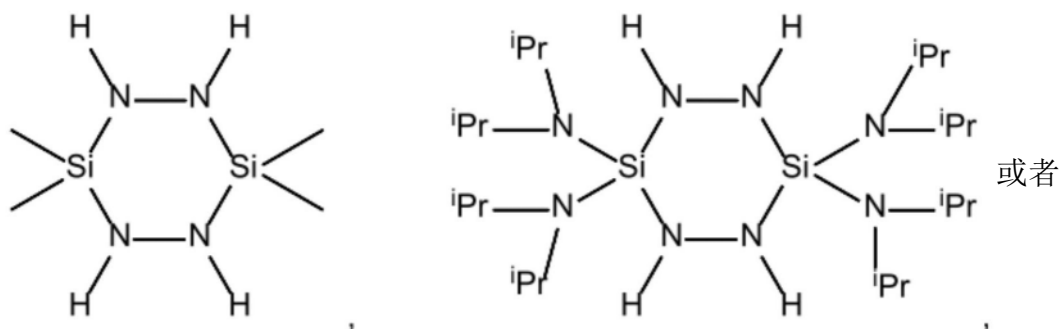
[0028] 在一个或更多个示例中,硅氮前驱物可具有以下化学式:

[0029]



[0030] 其中每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇ (ⁿPr和/或ⁱPr)、C₄H₉ (ⁿBu、^sBu和/或^tBu)、NR'₂或上述各者的异构体,且每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体。例如,硅氮前驱物可具有以下化学式中的一者或更多者:

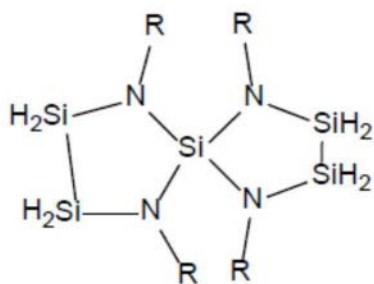
[0031]



[0032] 上述各者的任意组合。

[0033] 在一个或多个示例中,硅氮前驱物可具有以下化学式:

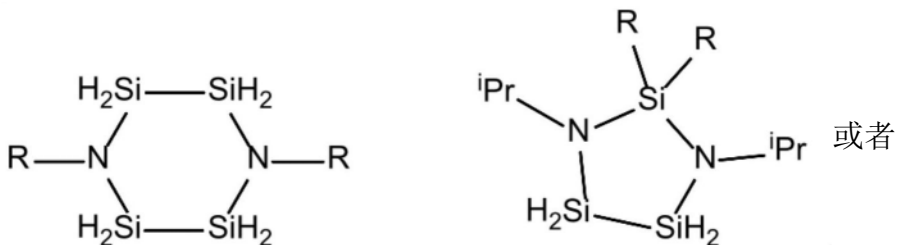
[0034]



[0035] 其中每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体。在一些示例中,每个R可独立地是CH₃、ⁿPr、ⁱPr或^tBu。

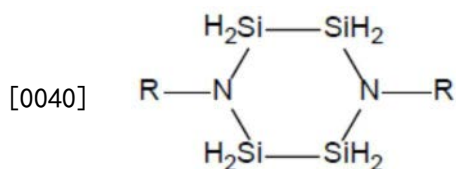
[0036] 在一个或多个示例中,硅氮前驱物可具有以下化学式中一者或更多者:

[0037]



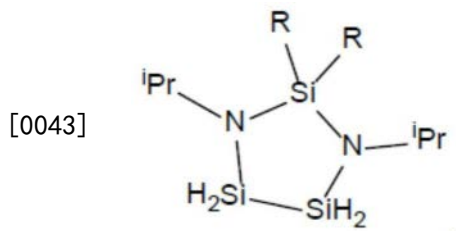
[0038] 上述各者的任意组合。每个R可独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、苯基(Ph, C₆H₅)、芳基(Ar)、CH₂-Ph、CH₂-Ar、上述各者的取代基或上述各者的异构体。

[0039] 在一些示例中,硅氮前驱物可具有以下化学式:



[0041] 其中每个R独立地选自ⁱPr、^tBu、CH₂-Ph、CH₂-Ar、上述各者的取代基或上述各者的异构体。

[0042] 在其他示例中,硅氮前驱物可具有以下化学式:



[0044] 其中每个R独立地选自CH₃、Ar (例如,Ph)、上述各者的取代基或上述各者的异构体。

[0045] 在一个或多个实施例中,该方法还包括用可流动氮化硅材料至少部分填充形成在基板中的沟槽,并固化可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料。在其他实施例中,该方法还包括将可流动氮化硅材料在基板上或沟槽中沉积成层,随后处理包含可流动氮化硅材料的层以产生包含固态氮化硅材料的层。沉积一层可流动氮化硅材料及处理该层可流动氮化硅材料的工艺可重复,以产生多个彼此顺序形成的固态氮化硅材料层,其构成整个氮化硅膜。

[0046] 图1描绘了根据一个或多个实施例的用于沉积氮化硅膜的方法100的流程图。

[0047] 在110,将一种或更多种硅氮前驱物及一种或更多种等离子体活化的共反应物引入或以其他方式放置到处理腔室中。等离子体在处理腔室内产生、点燃、活化、形成和/或以其他方式产生。在一些示例中,一种或更多种等离子体活化的共反应物被远程活化,如通过RPS。一旦被活化,等离子体活化的共反应物被引入处理腔室,并与一种或更多种硅氮前驱物结合,以在处理腔室内产生等离子体。在其他示例中,一种或更多种等离子体活化的共反应物以非活性或气态形式引入处理腔室。一旦进入处理腔室,等离子体活化的共反应物在与一种或更多种硅氮前驱物结合以在处理腔室内产生等离子体之前和/或同时,在处理腔室内是活性的。

[0048] 在120,硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物在等离子体中一起反应,产生沉积或以其他方式设置在处理腔室内的基板上的可流动氮化硅材料。可流动氮化硅材料可在基板上沉积或以其他方式产生成为层,例如至少部分或完全填充形成在基板或其膜上的一个或多个沟槽。

[0049] 在130,通过一个或多个处理工艺处理可流动氮化硅材料,以在基板上产生固态氮化硅材料。

[0050] 每层可流动氮化硅材料和/或每层固态氮化硅材料可独立地具有约5Å、约8Å、约10Å、约12Å、约15Å、约18Å、约20Å、约22Å、或约25Å至约28Å、约30Å、约35Å、约40Å、约45Å、约50Å或约60Å的厚度。例如,每层可流动氮化硅材料和/或每层固态氮化

硅材料可独立地具有约 5Å 至约 50Å、约 10Å 至约 50Å、约 5Å 至约 50Å、约 20Å 至约 50Å、约 25Å 至约 50Å、约 30Å 至约 50Å、约 35Å 至约 50Å、约 40Å 至约 50Å 的厚度,约 5Å 至约 40Å、约 10Å 至约 40Å、约 15Å 至约 40Å、约 20Å 至约 40Å、约 25Å 至约 40Å、约 30Å 至约 40Å、约 35Å 至约 40Å、约 5Å 至约 30Å、约 10Å 至约 30Å、约 15Å 至约 30Å、约 20Å 至约 30Å 或约 25Å 至约 30Å 的厚度。

[0051] 在140,若没有达到期望厚度的固态氮化硅材料(如整个氮化硅膜),则重复110、120及130,直到达到期望厚度。一旦达到期望厚度的固态氮化硅材料,则该方法完成或结束,并且可在150停止。

[0052] 在一个或更多个实施例中,在基板上产生或沉积可流动氮化硅材料,用可流动氮化硅材料至少部分填充沟槽,及固化可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料的工艺循环可顺序重复一次或多次。氮化硅膜最终包含彼此依序形成的多层固态氮化硅材料。固态氮化硅材料的层数表示进行工艺循环的次数,如一次或重复。

[0053] 在一些实施例中,工艺循环可被执行一次以完全或部分填充间隙和/或沟槽,或者替代地,工艺循环被重复至少1次、2次、3次、4次或5次至6次、8次、10次、约12次、约15次、约18次、约20次或更多次。例如,工艺循环重复至少1次至约20次、2次至约20次、3次至约20次、4次至约20次、5次至约20次、6次至约20次、8次至约20次、10次至约20次、约15次至约20次、至少1次至约10次、2次至约10次、3次至约10次、4次至约10次、5次至约10次、6次至约10次、8次至约10次、至少1次至5次、2次至5次、3次至5次或4次至5次。

[0054] 包含一层、两层或复数层固态氮化硅材料的氮化硅膜可具有约 5Å、约 10Å、约 15Å、约 20Å、约 25Å、约 30Å、约 50Å、约 75Å、约 80Å、或约 100Å 至约 120Å、约 150Å、约 175Å、约 200Å、约 250Å、约 300Å、约 400Å、约 500Å、约 600Å、约 800Å 或更厚的厚度。例如,包含一或更多层固态氮化硅材料的氮化硅膜可具有约 10Å 至约 800Å、约 10Å 至约 500Å、约 10Å 至约 800Å、约 10Å 至约 300Å、约 10Å 至约 250Å、约 10Å 至约 200Å、约 10Å 至约 150Å、约 10Å 至约 100Å、约 10Å 至约 80Å、约 10Å 至约 50Å、约 50Å 至约 800Å、约 50Å 至约 500Å、约 50Å 至约 800Å、约 50Å 至约 300Å、约 50Å 至约 250Å、约 50Å 至约 200Å、约 50Å 至约 150Å、约 50Å 至约 100Å、约 50Å 至约 80Å、约 100Å 至约 800Å、约 100Å 至约 500Å、约 100Å 至约 800Å、约 100Å 至约 300Å、约 100Å 至约 250Å、约 100Å 至约 200Å、约 100Å 至约 150Å 或约 100Å 至约 120Å 的厚度。

[0055] 如上所述,硅氮前驱物和/或基板表面暴露于一种或更多种等离子体活化的共反应物。在一些实施例中,共反应物可以是或包括氨(NH₃)、氧(O₂)、或氨及氧的组合或混合物。共反应物还可包含氮(N₂)、氢(H₂)、氩、氦或上述各者任意组合中的一种或更多种。取决于所使用的共反应物,等离子体活化的共反应物还将向膜输送氮和/或氧。在一些示例中,共反应物包含氨及氧的混合物,而在其他示例中,共反应物仅包含氨。

[0056] 在一些工艺中,等离子体的使用提供了足够的能量来促进物种进入激发态,此时表面反应变得有利及可能。共反应物通过远程等离子体或直接等离子体被输送到包含蒸发

的硅氮前驱物的化学气相沉积腔室,此将产生作为共反应物的等离子体活性物种,并产生可流动的氮化硅材料或聚合物。将等离子体引入工艺可以是连续的或脉冲的。在一些实施例中,前驱物(或反应气体)及等离子体的顺序脉冲用于处理层。在一些实施例中,试剂可直接离子化(例如,在处理区域内)或远程离子化(例如,在处理区域外)。在一些实施例中,远程离子化可发生在沉积腔室的上游,使得离子或其他高能或发光物种不与包含氮化硅材料的沉积膜直接接触。在一些等离子体增强工艺中,等离子体在处理腔室外部产生,如通过远程等离子体产生器或RPS。等离子体可通过本领域技术人员已知的任何合适的等离子体产生工艺或技术产生。例如,等离子体可由微波(MW)频率发生器或射频(RF)产生器中的一者或更多者产生。等离子体的频率可根据所使用的特定反应物种进行调节。合适的频率包括但不限于2MHz、13.56MHz、40MHz、60MHz和/或100MHz。

[0057] 在一些实施例中,视情况而定,基板可连续同时或基本上同时暴露于硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物。如本文所用,术语“基本上同时”是指一种组分的大部分流动与另一种组分的流动重叠,尽管有时该两者可能不共流。在替代实施例中,基板表面与两种或多种前驱物的接触顺序或基本顺序发生。如本文所用,“基本上顺序地”是指一种组分的大部分流动与另一种组分的流动不重合,尽管可能有一些重叠。

[0058] 本说明书中使用的“基板”是指在制造工艺中在其上进行薄膜处理的基板上形成的任何基板或材料表面。例如,根据应用,可在其上执行处理的基板表面包括诸如硅、氧化硅、应变硅、绝缘体上硅(SOI)、碳掺杂氧化硅、氮化硅、掺杂硅、锗、砷化镓、玻璃、蓝宝石的材料,及诸如金属、金属氮化物、金属合金及其他导电材料的任何其他材料。基板包括但不限于半导体晶片。基板可暴露于预处理工艺,以抛光、蚀刻、还原、氧化、羟基化、退火和/或烘烤基板表面。基板可包含节点组件结构(例如,32纳米、22纳米或低于20纳米),并且可包括晶体管隔离、各种集成及牺牲隔离物及侧壁隔离物双重图案化(SSDP)光刻。在一个或更多实施例中,基板包含至少一个间隙。基板可具有多个间隙,用于形成在基板上的器件部件(例如晶体管)的间隔及结构。间隙可具有限定高度与宽度(例如,高/宽)的深宽比(AR)的高度及宽度,该深宽比显著大于1:1(例如,5:1或更大、6:1或更大、7:1或更大、8:1或更大、9:1或更大、10:1或更大、11:1或更大、12:1或更大)。在一些实施例中,高AR源于约90纳米至约22纳米或更小范围(例如,约90纳米、65纳米、45纳米、32纳米、22纳米或16纳米)的小间隙宽度。

[0059] 除了直接在基板本身的表面上进行薄膜处理之外,在本文描述及论述的实施例中,所揭示的任何薄膜处理步骤也可在基板上形成的底层上进行,如下面更详细揭示的,术语“基板表面”意欲包括上下文所指的底层。

[0060] 在任何上述反应的一个或更多实施例中,沉积反应的反应条件将基于膜前驱物及基板表面的性质来选择。沉积可在大气压下进行,但是也可在低压(低于大气压)下进行。保持基板温度以提供足够的能量来用于化学前驱物(例如,一种或更多种硅氮前驱物和/或一种或更多种等离子体活化的共反应物)和/或可流动氮化硅材料的表面反应或处理。具体温度取决于具体的基板、膜前驱物及压力。可使用本领域已知的方法来评估特定基板、化学前驱物及其他属性的性质,从而允许为反应选择合适的温度及压力。在一些实施例中,处理腔室(例如气相沉积腔室)内的压力小于6托,例如约5托、约4托、约3托、约2.6托、约2托或约1.6托。在一个或更多实施例中,沉积在低于约200℃的温度下进行,如约0℃,约25℃,约

35℃, 约50℃, 或约75℃至约100℃, 约125℃, 约150℃, 约175℃, 约190℃, 或约195℃。

[0061] 在基板暴露于硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物之后沉积的膜包含可流动的氮化硅材料(也称为“中间膜”)。通常, 所沉积的膜是相对低密度的膜, 具有较少的网络及更多的悬键, 如硅氢、硅氢及氮氢。因此, 包含可流动氮化硅材料的中间膜的WER通常具有相对高的值。为了获得低WER/致密膜, 对中间膜进行进一步处理以获得高密度膜。在这些处理期间, 剩余的反应键(例如SiH、NH) 相互反应或与进入的分子(例如O₃、水、NH₃) 反应, 形成具有更多网络的膜。因此, 为了去除氧以获得目标膜, 随后对中间膜进行额外的固化及退火工艺。

[0062] 在一个或更多个实施例中, 固化包括将包含可流动氮化硅材料的中间膜暴露于臭氧和/或紫外线辐射下。在进一步的实施例中, 中间膜暴露于臭氧及紫外线固化, 以获得包含固态氮化硅材料的膜。在其他实施例中, 中间膜仅暴露于紫外线固化, 以获得包含固态氮化硅材料的膜。一个或更多个实施例还包括退火工艺。在一些实施例中, 退火包括蒸汽退火。在其他实施例中, 退火包括氨退火。在一个或更多个示例中, 包含可流动氮化硅材料的中间膜通过紫外线固化, 随后进行氨退火以产生或以其他方式产生包含固态氮化硅材料的膜。

[0063] 根据一个或更多个实施例, 在形成包含固体或可流动氮化硅材料的一个或更多个膜之前和/或之后, 对基板进行处理。该处理可在同一腔室中或者在一个或更多个单独的处理腔室中执行。在一些实施例中, 基板从第一腔室移动到单独的第二腔室以用于进一步处理。基板可直接从第一腔室移动到单独的处理腔室, 或者基板可从第一腔室移动到一个或更多个传送腔室, 随后移动到期望的单独的处理腔室。因此, 处理设备可包含与传送站连通的多个腔室。此种类型的设备可被称为“群集工具”或“群集系统”等。

[0064] 一般而言, 群集工具是包含多个腔室的模块化系统, 这些腔室执行各种功能, 包括基板中心定位及定向、脱气、退火、沉积和/或蚀刻。根据一个或更多个实施例, 群集工具包括至少第一腔室及中央传送腔室。中央传送腔室可容纳机器人, 该机器人可在处理腔室与负载锁定腔室之间穿梭运送基板。传送腔室通常保持在真空状态, 并提供中间阶段, 用于将基板从一个室穿梭运送到另一个腔室和/或位于群集工具前端的负载锁定腔室。在一个或更多个实施例中, 可用于执行本文描述及论述的方法的FCVD腔室或系统是生**Producer®** Eterna**FCVD®**系统或腔室, 其可从加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司购得。可适用于本文描述及论述的实施例的两种群集工具是**Centura®**腔室或系统及**Endura®**腔室或系统, 其可从加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司购得。然而, 为了执行如本文所述的工艺的特定步骤, 可改变腔室的确切布置及组合。可使用的其他处理腔室包括但不限于循环层沉积(CLD)、原子层沉积(ALD)、等离子体增强ALD(PE-ALD)、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)、物理气相沉积(PVD)、蚀刻、预清洁、化学清洁、热处理, 如RTP、等离子体氮化、脱气、定向、羟化及其他基板工艺。通过在群集工具上的腔室中执行工艺, 在沉积后续膜之前, 可避免基板表面被大气杂质污染, 而不会氧化。

[0065] 根据一个或更多个实施例, 基板持续处于真空或“负载锁定”条件下, 并且当从一个腔室移动到下一个腔室时不暴露于环境空气。传送腔室因此处于真空状态, 并在真空压力下被“抽真空”。惰性气体可存在于处理腔室或传送腔室中。在一些实施例中, 惰性气体被用作净化气体, 以在基板表面上形成层之后去除一些或全部反应物。根据一个或更多个实

施例,在沉积腔室的出口注入净化气体,以防止反应物从沉积腔室移动到传送腔室和/或额外的处理腔室。因此,惰性气体流在腔室的出口处形成一个帘幕。

[0066] 基板可在单个基板沉积腔室中处理,在该腔室中,在处理另一个基板之前,装载、处理及卸除单个基板。基板也可以连续的方式处理,如输送系统,其中多个基板被单独装载到腔室的第一部分,移动通过腔室,并从腔室的第二部分卸除。腔室及相关输送系统的形状可形成直线路径或曲线路径。此外,处理腔室可以是转盘,其中多个基板围绕中心轴移动,并且在整个转盘路径上暴露于沉积、蚀刻、退火、清洁或其他工艺。

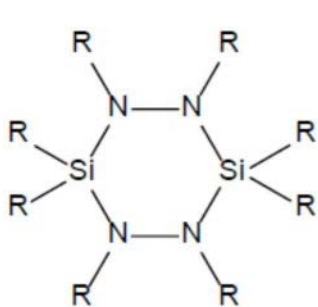
[0067] 在处理期间,可加热或冷却基板。此种加热或冷却可通过任何合适的手段来实现,包括但不限于改变基板支撑件的温度及使加热或冷却的气体流向基板表面。在一些实施例中,基板支撑件包括加热器/冷却器,其可被控制以导电地改变基板温度。在一个或更多个实施例中,正在使用的气体(反应气体或惰性气体)被加热或冷却以局部改变基板温度。在一些实施例中,加热器/冷却器位于腔室内邻近基板表面处,以对流地改变基板温度。

[0068] 在处理期间,基板也可以是静止的或旋转的。旋转基板可连续旋转或以离散的步骤旋转。例如,基板可在整个工艺中旋转,或者基板可在暴露于不同的反应气体或净化气体之间少量旋转。在处理期间(连续地或分步地)旋转基板可通过使例如气流几何形状的局部可变性效应降至最低来协助产生更均匀的沉积或蚀刻。

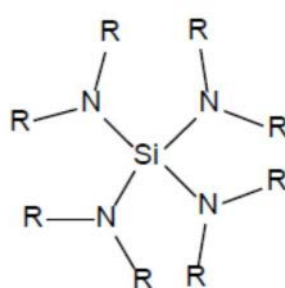
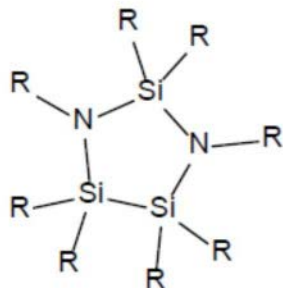
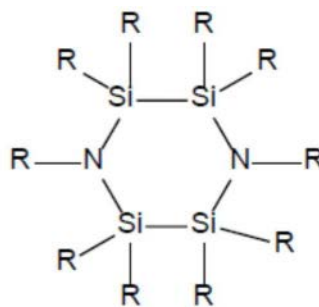
[0069] 在前驱物、共试剂或其他气体或试剂的流动停止后,基板及腔室可暴露于净化步骤。在本文描述的任一态样的一个或更多个实施例中,在任一前驱物流动/暴露于基板表面之后,净化气体可流动。净化气体可以约10sccm至约2000sccm(例如,约50sccm至约1000sccm)的流速被施加到处理腔室中,并且在特定示例中,从约100sccm至约500sccm(例如,约200sccm)。净化步骤去除处理腔室内任何多余的前驱物、副产品及其他污染物。净化步骤可进行约0.1秒至约8秒的时间段,例如约1秒至约5秒,在特定示例中,约4秒。载气、净化气体、沉积气体和/或其他处理气体可以是或包括氮气、氢气、氩气、氦气、氖气或其任意组合或混合物。在一个示例中,载气包含氮气。

[0070] 本公开的实施例进一步涉及以下段落1-20中的任何一者或更多者:

[0071] 1.一种沉积氮化硅膜的方法,包括:将硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物引入处理腔室;在处理腔室内产生等离子体;使硅氮前驱物与等离子体活化的共反应物在等离子体中反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料;及处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料,其中硅氮前驱物选自由以下各者组成的群组:

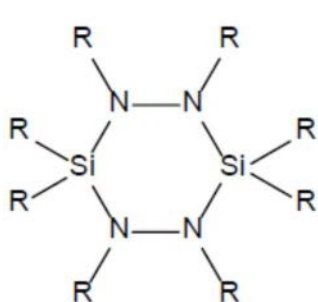


[0072]

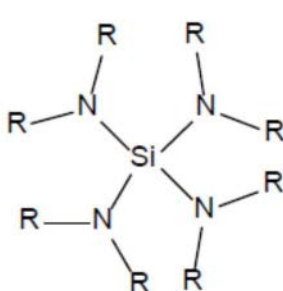
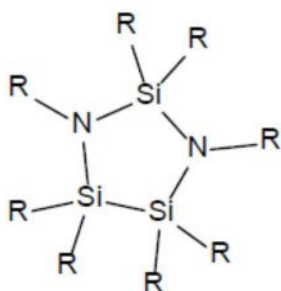
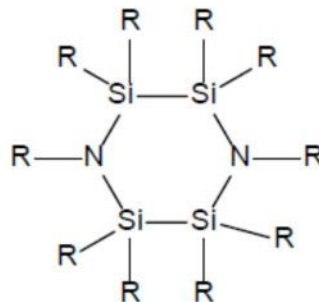


[0073] 及上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自氢、烷基、芳基、胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或盐,或者任意两个R基团连接形成环状基团。

[0074] 2. 一种沉积氮化硅膜的方法,包括:将基板暴露于处理腔室内的硅氮前驱物、等离子体活化的共反应物及等离子体,以在基板上产生可流动的氮化硅材料;及处理可流动氮化硅材料以在基板上产生固态氮化硅材料,其中硅氮前驱物选自由以下各者组成的群组:



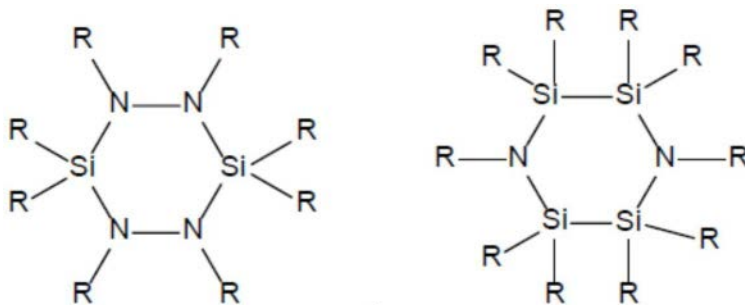
[0075]



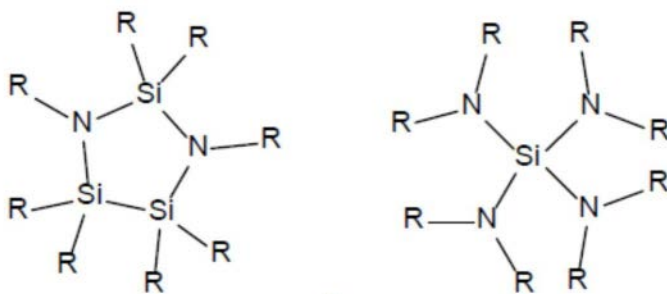
[0076] 及上述各者的任意组合,其中每个R独立地选自氢、烷基、芳基、胺基、硅基、异氰酸酯、异硫氰酸酯、上述各者的异构体或盐,或者任意两个R基团连接形成环状基团。

[0077] 3. 一种沉积氮化硅膜的方法,包括:将硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物引入处理腔室;使硅氮前驱物及等离子体活化的共反应物与等离子体反应,以在处理腔室内的基板上产生可流动的氮化硅材料;用可流动氮化硅材料至少部分填充在基板中形成的沟槽;及处理可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料,其中硅氮前驱物选自由以

下各者组成的群组：



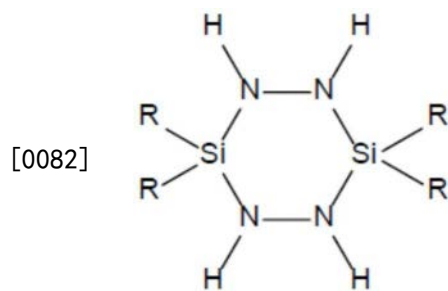
[0078]



[0079] 及上述各者的任意组合,其中:每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、NR'₂、SiH_x、N=C=S、N=C=O或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团;每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体;且x是1、2或3的整数。

[0080] 4. 根据段落1-3中任一所述的方法,其中:每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、NR'₂、SiH_x、N=C=S、N=C=O或上述各者的异构体,或者任意两个R基团连接形成环状基团;每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体;且x是1、2或3的整数。

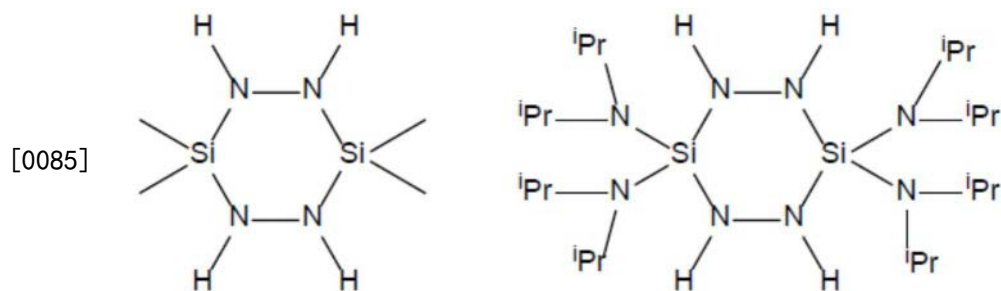
[0081] 5. 根据段落1-4中任一所述的方法,其中硅氮前驱物是:



[0082]

[0083] 其中:每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、NR'₂或上述各者的异构体;并且每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体。

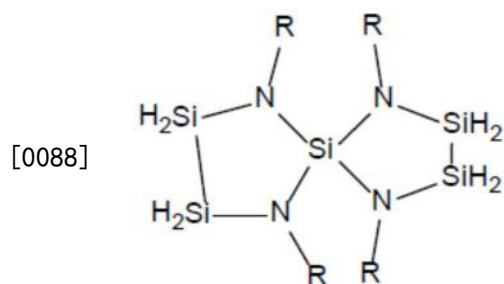
[0084] 6. 根据段落1-5中任一所述的方法,其中硅氮前驱物是:



[0085]

[0086] 或上述各者的任意组合。

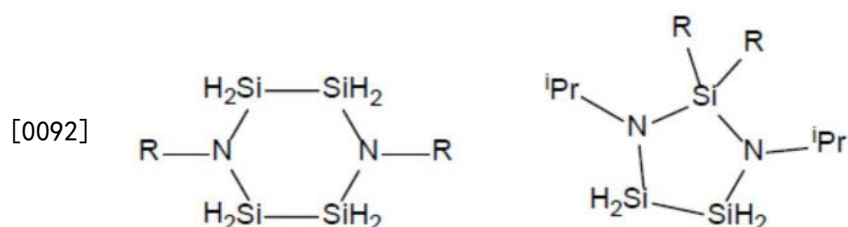
[0087] 7. 根据段落1-6中任一所述的方法, 其中硅氮前驱物是:



[0089] 其中每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、NR'₂或上述各者的异构体; 并且每个R'独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉或上述各者的异构体。

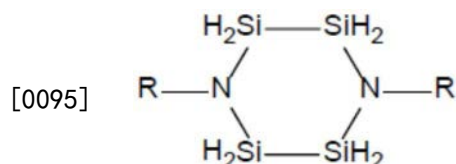
[0090] 8. 根据段落1-7中任一所述的方法, 其中每个R独立地选自CH₃、ⁿPr、ⁱPr或^tBu。

[0091] 9. 根据段落1-8中任一所述的方法, 其中硅氮前驱物是:



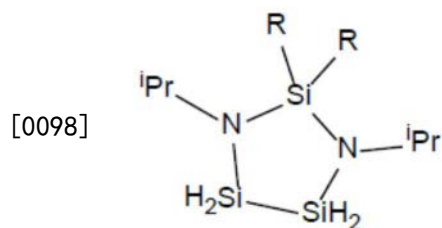
[0093] 或上述各者的任意组合, 其中每个R独立地选自H、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、C₄H₉、Ph、CH₂-Ph或上述各者的异构体。

[0094] 10. 根据段落1-9中任一所述的方法, 其中硅氮前驱物是:



[0096] 其中每个R独立地选自ⁱPr、^tBu或CH₂-Ph。

[0097] 11. 根据段落1-10中任一所述的方法, 其中硅氮前驱物是:



[0099] 其中每个R独立地选自CH₃或Ph。

[0100] 12. 根据段落1-11中任一所述的方法, 其中等离子体活化的共反应物包括氨、氧(O₂)或氨及氧的组合。

[0101] 13. 根据段落1-12中任一所述的方法, 其中等离子体活化的共反应物进一步包括氩、氦、氮(N₂)、氢(H₂)或其任意组合。

[0102] 14. 根据段落1-13中任一所述的方法, 其中硅氮前驱物具有约0.67至约5的氮/硅原子比。

[0103] 15. 根据段落1-14中任一所述的方法,进一步包括:用可流动氮化硅材料至少部分填充形成在基板中的沟槽;及固化可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料。

[0104] 16. 根据段落1-15中任一所述的方法,其中,当固化可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料时,可流动氮化硅材料具有约10Å至约500Å的厚度。

[0105] 17. 根据段落1-16中任一所述的方法,进一步包括依序重复用可流动氮化硅材料至少部分填充沟槽的步骤及固化可流动氮化硅材料以在沟槽中产生固态氮化硅材料的步骤至少1次至约20次。

[0106] 18. 根据段落1-17中任一所述的方法,其中所述氮化硅膜包括彼此依序形成的多层固态氮化硅材料,并且其中该氮化硅膜具有约50Å至约500Å的厚度

[0107] 19. 根据段落1-18中任一所述的方法,进一步包括:在基板上将可流动氮化硅材料沉积为层;处理包含可流动氮化硅材料的层以产生固态氮化硅材料层;及重复沉积及处理以产生氮化硅膜,该氮化硅膜包括彼此依序形成的多层固态氮化硅材料。

[0108] 20. 根据段落1-19中任一所述的方法,其中处理可流动氮化硅材料以生产固态氮化硅材料还包括将可流动氮化硅材料暴露于热退火工艺、等离子体退火工艺或紫外线退火工艺。

[0109] 尽管前面针对本公开的实施例,但是在不背离本公开的基本范围的情况下,可设计其他及进一步的实施例,并且本公开的范围由所附权利要求书确定。本文所述的所有文档均通过引用并入本文,包括任何优先权文件和/或测试程序,前提是其与本文不矛盾。从前文的一般描述及特定实施例中显而易见的是,尽管已经示出及描述了本公开的形式,但是在不背离本公开的精神及范围的情况下,可进行各种修改。因此,并不意味着本公开受此限制。同样,就美国法律而言,“包括(comprising)”一词被视为与“包含(including)”一词同义。同样,每当一个组合物、一个元素或一组元素前面带有过渡短语“包括”时,应当理解,我们对组成、元素或多个元素的叙述之前的过渡短语“基本上由…组成”、“由…组成”、“选自由…组成的群组”或“是”也考虑相同的元素组成或元素组,反之亦然。

[0110] 已经使用一组数值上限及一组数值下限描述了某些实施例及特征。应当理解,包括任意两个值的组合的范围是预期的,例如任意低值与任意高值的组合、任意两个低值的组合和/或任意两个高值的组合,除非另有说明。某些下限、上限及范围出现在以下一或更多项权利要求中。

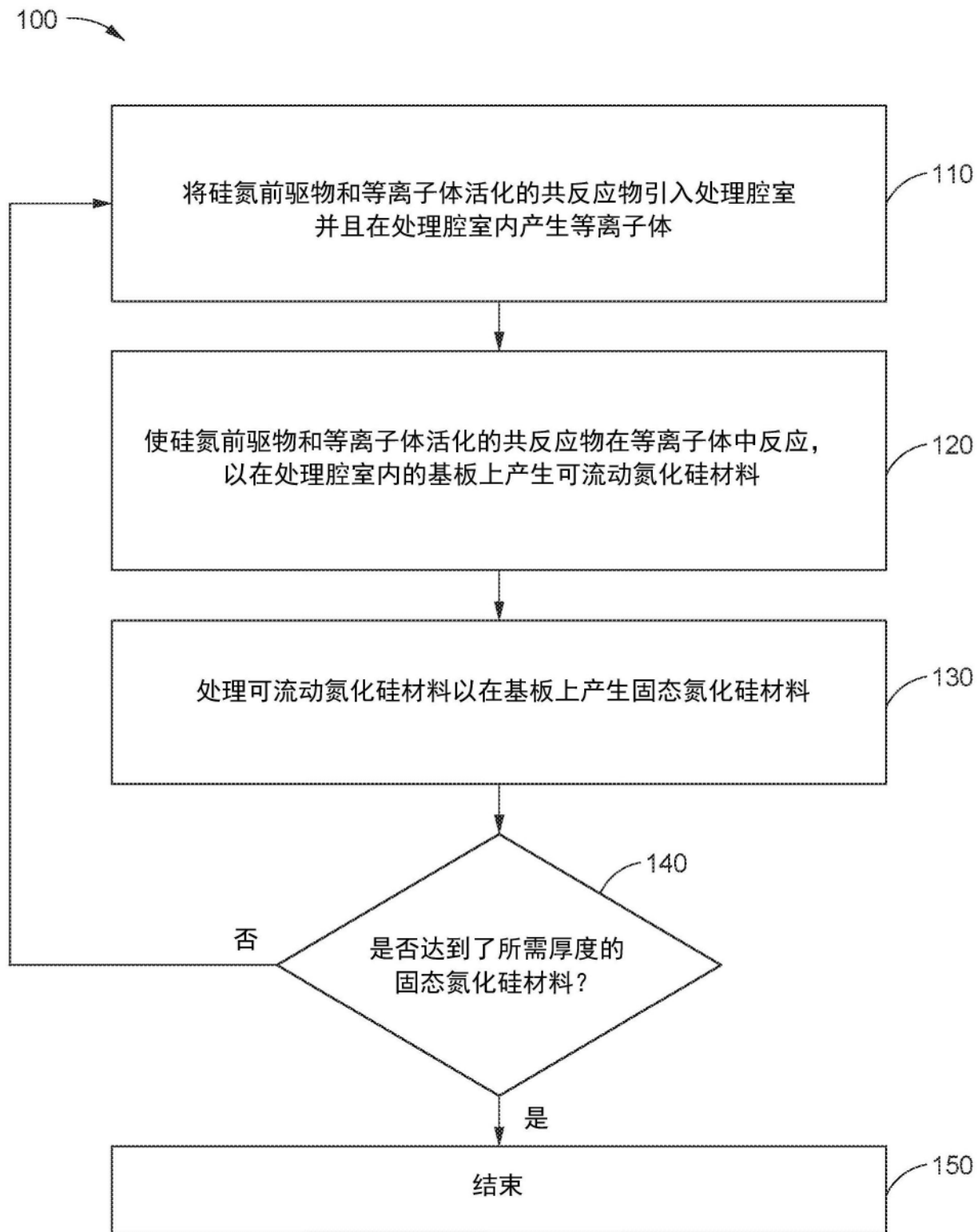


图1