(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113166932 A
(43)申请公布日 2021.07.23

(21)申请号 201980081255.6
(22)申请日 2019.10.14
(30)优先权数据
62/779,002 2018.12.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/056066 2019.10.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/123024 EN 2020.06.18
(71)申请人 应用材料公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 胡可嵩 R·豪莱德 M·W·蒋
韩新海 H·俞 D·帕德希
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 侯颖媛 张鑫
(51)Int.Cl.
C23C 16/34(2006.01)
C23C 16/505(2006.01)
C23C 16/04(2006.01)
C23C 16/455(2006.01)

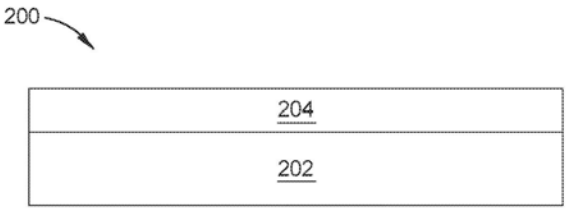
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

用于沉积磷掺杂的氮化硅膜的方法

(57)摘要

提供用于沉积硬掩模材料和膜的方法，并且更具体地，提供用于沉积磷掺杂的氮化硅膜的方法。在处理腔室中在基板上沉积材料的方法，包括：在等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)工艺期间，在RF功率的存在下将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜。沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气。磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内。



CN 113166932 A

1.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:

在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,在RF功率的存在下将基板暴露于沉积气体以在所述基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜,其中:

所述沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;以及

所述磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内。

2.如权利要求1所述的方法,进一步包括:在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时关闭所述RF功率,并且其中所述磷掺杂的氮化硅膜是硬掩模层或停止蚀刻层。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述等离子体增强化学气相沉积工艺是脉冲等离子体工艺,所述脉冲等离子体工艺包括:在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时使所述RF功率脉冲式开启和关闭。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述等离子体增强化学气相沉积工艺是连续等离子体工艺,所述连续等离子体工艺包括:在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时维持所述RF功率开启。

5.如权利要求1所述的方法,进一步包括:通过在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时将所述基板暴露于氢来使所述磷掺杂的氮化硅膜致密化。

6.如权利要求1所述的方法,进一步包括:通过在所述等离子体增强化学气相沉积工艺和氮等离子体工艺的循环之间顺序地交替来使所述磷掺杂的氮化硅膜致密化,其中所述氮等离子体工艺包括:将所述基板暴露于氮等离子体,同时停止将所述基板暴露于所述沉积气体。

7.如权利要求1所述的方法,其中所述磷浓度在约1原子%至约6原子%的范围内。

8.如权利要求1所述的方法,其中所述磷掺杂的氮化硅膜的氮浓度在约40原子%至约70原子%的范围内并且所述磷掺杂的氮化硅膜的硅浓度在约25原子%至约55原子%的范围内。

9.如权利要求1所述的方法,其中所述磷前驱物包括:膦、甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、三氯氧磷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合。

10.如权利要求1所述的方法,其中所述氮前驱物包括:氨、肼、二甲基肼、叔丁基肼、苯肼、2,2'-偶氮异丁烷、叠氮乙烷、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合,并且其中所述硅前驱物包括:甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、丁硅烷、戊硅烷、甲基硅烷、氯硅烷、二氯硅烷、三氯硅烷、四氯化硅、六氯乙硅烷、或上述前驱物的任何组合。

11.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:

在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,将基板暴露于沉积气体,同时在所述基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜,其中:

所述沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;以及

所述磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.5原子百分比(原子%)至约8原子%的范围内。

12.如权利要求11所述的方法,其中所述沉积气体包括膦、甲硅烷和氨,并且其中所述磷浓度在约1原子%至约6原子%的范围内。

13.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:

在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,将基板暴露于沉积气体以在所述基板上沉积

磷掺杂的氮化硅膜,其中:

所述沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;以及

所述磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内;

停止所述等离子体增强化学气相沉积工艺;随后

在氮等离子体工艺期间将所述基板暴露于氮等离子体以使所述磷掺杂的氮化硅膜致密化;

停止所述氮等离子体工艺;以及

顺序地重复所述等离子体增强化学气相沉积工艺和所述氮等离子体工艺的循环。

14.如权利要求13所述的方法,其中所述等离子体增强化学气相沉积工艺是脉冲等离子体工艺,所述脉冲等离子体工艺包括:在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时使RF功率脉冲式开启和关闭。

15.如权利要求13所述的方法,其中所述等离子体增强化学气相沉积工艺是连续等离子体工艺,所述连续等离子体工艺包括:在继续将所述基板暴露于所述沉积气体的同时维持RF功率开启。

用于沉积磷掺杂的氮化硅膜的方法

背景技术

技术领域

[0001] 本公开内容的实施例总体上涉及沉积工艺，并且具体而言，涉及用于沉积氮化硅膜的气相沉积工艺。

相关技术说明

[0002] 集成电路已经发展成为复杂元件，所述复杂元件能够在单个芯片上包括数百万个晶体管、电容器和电阻器。芯片设计的发展持续要求更快的电路系统和更大的电路密度。对具有更大电路密度的更快电路系统的需求对用于制造这种集成电路的材料提出了相应的需求。特别地，随着集成电路部件的尺寸减小到亚微米尺度，现在期望使用低电阻率的导电材料以及低介电常数的绝缘材料以从这样的部件获得适合的电性能。

[0003] 对更大的集成电路密度的需求也对在集成电路部件的制造中使用的工艺序列提出了要求。例如，在使用常规光刻技术的工艺序列中，在设置在基板上的材料层的堆叠之上形成能量敏感的抗蚀剂层。将能量敏感抗蚀剂层暴露于图案的影像，以形成光刻胶掩模。此后，使用蚀刻工艺将掩模图案转移到堆叠的材料层中的一个或多个材料层。在蚀刻工艺中使用的化学蚀刻剂被选择为对堆叠的材料层的蚀刻选择性大于对能量敏感抗蚀剂的掩模的蚀刻选择性。即，化学蚀刻剂以比能量敏感抗蚀剂快得多的速率蚀刻材料堆叠的一个或多个层。高于对抗蚀剂的对堆叠的一个或多个材料层的蚀刻选择性防止能量敏感抗蚀剂在完成图案转移之前被消耗掉。因此，高度选择性的蚀刻剂增强了精确的图案转移。

[0004] 随着图案尺寸减小，能量敏感的抗蚀剂的厚度必须相应地减小，以便控制图案的分辨率。由于化学蚀刻剂的侵蚀，这样的薄抗蚀剂层可能不足以在图案转移步骤期间遮蔽下方的材料层。通常在能量敏感抗蚀剂层与下面的材料层之间使用称作硬掩模的中间层以促进图案转移，这是因为硬掩模对化学蚀刻剂有更大的抵抗力。期望有薄的硬掩模，所述硬掩模具有高蚀刻选择性并且易于在蚀刻工艺完成之后移除。随着临界尺寸减小，当前的硬掩模材料欠缺相对于下面的材料的期望的蚀刻选择性，并且通常难以移除。

[0005] 因此，需要用于沉积硬掩模材料和膜的改进方法。

发明内容

[0006] 实施例提供用于沉积硬掩模材料和膜的方法，并且更具体地，提供用于沉积磷掺杂的氮化硅膜的方法。一个或多个实施例中，在处理腔室中在基板上沉积材料的方法包括：在等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)工艺期间，在RF功率的存在下将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜。沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气。磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内。

[0007] 在一些实施例中，一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法包括：在PE-CVD工艺期间，将基板暴露于沉积气体，同时在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜。沉积气体含有一种

或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气。磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.5原子％至约8原子％的范围内。

[0008] 在其他实施例中，一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法包括：在PE-CVD工艺期间，将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜，其中沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气，并且磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子％至约10原子％的范围内。所述方法还包括：停止PE-CVD工艺，随后在氮等离子体工艺期间将基板暴露于氮等离子体以使磷掺杂的氮化硅膜致密化，以及停止氮等离子体工艺。所述方法进一步包括：顺序地重复PE-CVD工艺和氮等离子体工艺的循环。

附图说明

[0009] 为了能详细地理解本公开内容的上述特征的方式，可以通过参考实施例来获得对以上简要概述的本公开内容的更具体描述，这些实施例中的一些实施例在附图中示出。然而，应注意，附图仅示出示例性实施例，并且因此不应被认为是对本公开内容的范围的限制，因为本公开内容可以允许其他等效的实施例。

[0010] 图1描绘能够用于进行沉积方法的设备的示意图，如本文的一个或多个实施例中讨论和描述的。

[0011] 图2描绘基板结构的示意性横截面图，所述基板结构结合磷掺杂的氮化硅膜作为硬掩模层，如本文的一个或多个实施例中讨论和描述的。

[0012] 图3是磷掺杂的氮化硅膜和无掺杂的氮化硅膜的蚀刻速率对磷浓度的图表，如本文的一个或多个实施例中讨论和描述的。

[0013] 为促进理解，在可能的情况下使用相同的附图标记指定附图中共有的相同元素。构想了一个实施例的元素与特征可有益地并入其他实施例，而无须赘述。

具体实施方式

[0014] 本文讨论和描述的实施例提供用于沉积硬掩模材料和膜的方法，并且更具体地，提供用于在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜的方法。在一个或多个实施例中，一种用于沉积此类材料的方法包括：在等离子体增强化学气相沉积(PE-CVD)工艺期间，在RF功率的存在下将基板暴露于沉积气体，以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜。在一些示例中，沉积方法包括：在继续将基板暴露于沉积气体的同时关闭RF功率。沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气。将磷原位掺杂或以其他方式与硅和氮共沉积，以产生磷掺杂的氮化硅膜或材料。磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子％)至约10原子％的范围内。

[0015] 图1描绘了根据本文描述的实施例的可以用于执行磷掺杂的氮化硅沉积的基板处理系统132的示意图。能用作基板处理系统132的合适系统的示例包括：可使用DxZ™处理腔室的CENTURA®系统，PRECISION™5000系统，PRODUCER®SE或GT处理腔室或系统，上述系统/腔室可从美国加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司购得。构想了其他处理系统(包括可从其他制造商获得的那些系统)可以适于实践本文所述的实施例。

[0016] 处理系统132包括耦接至气体面板130的处理腔室100以及控制器110。处理腔室

100总体上包括限定内部处理空间126的顶部124、侧面101、和底壁122。支撑基座150设置在处理腔室100的内部处理空间126中。基板支撑基座150由轴杆160支撑，并且通常可以由铝、陶瓷、以及其他适合的材料制成。可使用位移机构(未示出)在处理腔室100内在垂直方向上移动基板支撑基座150。

[0017] 基板支撑基座150可包括嵌入式加热器元件170，加热器元件170适于控制基板支撑基座150的表面192上所支撑的基板190的温度。可通过从电源106施加电流至加热器元件170以电阻式加热基板支撑基座150。加热器元件170可以由封装在镍铁铬合金(例如，INCOLOY®合金)护套管中的镍铬线制成。从电源106供应的电流由控制器110调控以控制由加热器元件170生成的热，由此在膜沉积期间将基板190和基板支撑基座150维持在基本上恒定的温度。可以调整所供应的电流，以将基板支撑基座150的温度选择性地控制在约100℃至约700℃的范围内。

[0018] 可以将诸如热电偶之类的温度传感器172嵌入支撑基座150中，以用常规方式监测基板支撑基座150的温度。由控制器110使用所测量的温度来控制供应到加热元件170的功率，以将基板维持在期望的温度。

[0019] 真空泵102耦接至形成于处理腔室100的底部中的端口。真空泵102用于维持处理腔室100中的期望的气体压力。真空泵102还从处理腔室100排空后处理气体和工艺副产物。尽管未示出，但是处理系统132可进一步包括附加的设备以控制腔室压力，例如，定位在处理腔室100与真空泵102之间的阀(例如，节流阀和隔离阀)以控制腔室压力。

[0020] 具有多个孔隙128的喷头120设置在基板支撑基座150上方的处理腔室100的顶部上。喷头120的孔隙128用于将沉积气体引入处理腔室100中。孔隙128可具有不同的尺寸、数量、分布、形状、设计和直径，以促进针对不同工艺需求的各种沉积气体的流动。喷头120连接至气体面板130，气体面板130允许各种气体在工艺期间供应至内部处理空间126。由离开喷头120的沉积气体混合物形成等离子体，以增强沉积气体的热分解，从而导致材料沉积在基板190的表面191上。

[0021] 喷头120和基板支撑基座150可以在内部处理空间126中形成一对间隔开的电极。一个或多个RF电源140通过匹配网络138将偏压电位提供至喷头120，以促进在喷头120与基板支撑基座150之间生成等离子体。替代地，RF电源140和匹配网络138可耦接至喷头120、基板基座150、或者耦接至喷头120和基板基座150两者、或者耦接至设置在处理腔室100外部的天线(未示出)。在一个或多个实施例中，RF电源140可在约50kHz至约13.6MHz的频率下提供约100瓦至约3,000瓦之间的功率。在另一实施例中，RF电源140可在约50kHz至约13.6MHz的频率下提供约500瓦至约1,800瓦之间的功率。

[0022] 控制器110包括中央处理单元(CPU)112、存储器116、以及支持电路114，用于控制工艺序列并且调控来自气体面板130的气体流。CPU 112可以是可以在工业设施中使用的任何形式的通用计算机处理器。能够将软件例程存储在存储器116中，诸如随机存取存储器、只读存储器、软盘、或硬盘驱动器、或其他形式的数字存储。支持电路114以常规方式耦接至CPU 112，并且可包括高速缓存、时钟电路、输入/输出系统、电源等。控制器110与处理系统132的各种部件之间的双向通信通过被统称为信号总线118的众多信号电缆处理，其中一些在图1中示出。

[0023] 其他沉积腔室也可受益于本文描述和讨论的沉积工艺，并且上文列出的参数可根

据用于形成磷掺杂的氮化硅膜的特定沉积腔室而变化。例如，其他沉积腔室可具有更大或更小的体积，要求比针对可从应用材料公司获得的沉积腔室所记载的气体流速更大或更小的气体流速。在一个或多个实施例中，磷掺杂的氮化硅膜可使用可从美国加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司购得的PRODUCER®SE或GT处理腔室或系统来沉积。

[0024] 一般而言，下文的示例性沉积工艺参数可用于形成磷掺杂的氮化硅膜。处理参数可以在基板温度为约100℃至约700℃的范围内，例如在约200℃至约500℃之间。腔室压力可以在腔室压力为约1托至约20托的范围内，例如在约2托至约10托之间。

[0025] 在一个或多个示例中，沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物和一种或多种载气。当将基板暴露于沉积气体时，硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物和载气可以一起共同流动。硅前驱物的流速是在约200sccm至约5,000sccm的范围内，例如约400sccm至约2,000sccm。氮前驱物的流速是在约200sccm至约5,000sccm的范围内，例如约400sccm至约2,000sccm。磷前驱物的流速在约10sccm至约1,000sccm的范围内，例如约50sccm至约500sccm。载气的流速在约500sccm至约20,000sccm的范围内，例如约2,000sccm至约10,000sccm。氢气的流速是在约500sccm至约20,000sccm的范围内，例如约2,000sccm至约10,000sccm。

[0026] 磷前驱物可以是下述前驱物或包括下述前驱物：膦(PH_3)、甲基膦(CH_3PH_2)、乙基膦($CH_3CH_2PH_2$)、丙基膦($CH_3(CH_2)_2PH_2$)、丁基膦($CH_3(CH_2)_3PH_2$)、三氯氧磷($POCl_3$)、磷酸三甲酯($(CH_3)_3P$)、磷酸三乙酯($(CH_3(CH_2))_3P$)、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合。硅前驱物可以是下述前驱物或包括下述前驱物：甲硅烷(SiH_4)、乙硅烷(Si_2H_6)、丙硅烷(Si_3H_8)、丁硅烷(Si_4H_{10})、戊硅烷(Si_5H_{12})、甲基硅烷(CH_3SiH_3)、氯硅烷(SiH_3Cl)、二氯硅烷(SiH_2Cl_2)、三氯硅烷($SiHCl_3$)、四氯化硅($SiCl_4$)、六氯乙硅烷(Si_2Cl_6)、或上述前驱物的任何组合。氮前驱物可以是下述前驱物或包括下述前驱物：氨(NH_3)、肼(N_2H_4)、二甲基肼($(CH_3)_2N_2H_2$)、叔丁基肼($C_4H_9N_2H_3$)、苯肼($C_6H_5N_2H_3$)、2,2'-偶氮异丁烷($(CH_3)_6C_2N_2$)、叠氮乙烷($C_2H_5N_3$)、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合。载气包含氮气(N_2)、氩气、氦气、上述气体的等离子体、或上述气体的任何组合。在一个或多个示例中，沉积气体包含膦、甲硅烷、氨和一种或多种载气。

[0027] 在一个或多个示例中，PE-CVD工艺是脉冲等离子体工艺，所述脉冲等离子体工艺包括：在继续将基板暴露于沉积气体的同时使RF功率脉冲式开启和关闭。在其他示例中，PE-CVD工艺是连续的等离子体工艺，所述工艺包括在继续将基板暴露于沉积气体的同时维持RF功率开启。RF功率是在约1W/in^{2}至约100W/in^{2}的范围内，诸如约3W/in^{2}至约20W/in^2。基板的顶表面与喷头之间的板间距是在约200密耳至约600密耳的范围内，诸如约250密耳至约400密耳。

[0028] 图2描绘了基板结构200的示意性横截面图，基板结构200包括设置在基板202上的磷掺杂的氮化硅膜204，如本文的一个或多个实施例中所讨论和描述的。磷掺杂的氮化硅膜204可以是或包括硬掩模层或停止蚀刻层、牺牲层、用于自对准多图案化的虚拟(dummy)图案层、和/或在制造工艺中使用的其他类型的层和膜。

[0029] 如图2所示，基板202具有基本上平坦的表面。替代地，基板202可具有图案化结构，表面中形成有沟槽、孔洞、或通孔(via)。基板202也可以具有基本上平坦的表面，并且在所述表面上或所述表面中在期望的高度处形成有结构。尽管是将基板202作为单个主体进行

说明，但是应理解，基板202可含有用于形成半导体器件的一种或多种材料，所述半导体器件诸如金属接触件、沟槽隔离件、栅极、位线或任何其他互连特征。基板202可含有一个或多个金属层，一种或多种介电材料、半导体材料、和/或上述各项的组合，以用于制造半导体器件、显示器件、和/或光伏器件。例如，取决于应用，基板202可包括氧化物材料、氮化物材料、多晶硅材料等。在其中期望有存储器应用的一个或多个实施例中，基板202可以包括硅基板材料、氧化物材料和氮化物材料，上述材料之间具有或没有多晶硅。在其他实施例中，基板202可包括沉积在基板的表面上的多个交替的氧化物和氮化物材料(例如，氧化物-氮化物-氧化物(ONO))(未示出)。在各种实施例中，基板202可包括多个交替的氧化物和氮化物材料、一种或多种氧化物或氮化物材料、多晶硅或非晶硅材料、与非晶硅交替的氧化物、与多晶硅交替的氧化物、与掺杂硅交替的未掺杂硅、与掺杂多晶硅交替的未掺杂的多晶硅，或与掺杂非晶硅交替的未掺杂的非晶硅。基板可以是在上面执行膜处理的任何基板或材料表面。例如，基板202可以是或包括一种或多种材料，诸如结晶硅、氧化硅、氮氧化硅、氮化硅、应变硅、硅锗、钨、氮化钛、掺杂或未掺杂的多晶硅、掺杂或未掺杂的硅晶片与图案化或非图案化的晶片、绝缘体上硅(SOI)、碳掺杂的氧化硅、氮化硅、掺杂的硅、锗、砷化镓、玻璃、蓝宝石、低k电介质或上述材料的任何组合。

[0030] 在一个或多个实施例中，磷掺杂的氮化硅膜能够具有下述厚度：约100Å、约200Å、约300Å、约500Å、约800Å、或约1,000Å至约1,500Å、约2,000Å、约2,500Å、约3,000Å、约4,000Å、约5,000Å、约7,000Å、约8,500Å、约10,000Å、约12,000Å、约15,000Å、约18,000Å、约20,000Å、约25,000Å、或约30,000Å。例如，磷掺杂的氮化硅膜能够具有下述厚度：约100Å至约30,000Å、约100Å至约25,000Å、约100Å至约20,000Å、约100Å至约15,000Å、约100Å至约12,000Å、约100Å至约10,000Å、约100Å至约8,000Å、约100Å至约5,000Å、约100Å至约4,000Å、约100Å至约3,000Å、约100Å至约2,000Å、约100Å至约1,500Å、约100Å至约1,000Å、约100Å至约800Å、约100Å至约500Å、约100Å至约300Å、约100Å至约200Å、约300Å至约30,000Å、约300Å至约25,000Å、约300Å至约20,000Å、约300Å至约15,000Å、约300Å至约12,000Å、约300Å至约10,000Å、约300Å至约8,000Å、约300Å至约5,000Å、约300Å至约4,000Å、约300Å至约3,000Å、约300Å至约2,000Å、约300Å至约1,500Å、约300Å至约1,000Å、约300Å至约800Å、约300Å至约500Å、约500Å至约30,000Å、约500Å至约25,000Å、约500Å至约20,000Å、约500Å至约15,000Å、约500Å至约12,000Å、约500Å至约10,000Å、约500Å至约8,000Å、约500Å至约5,000Å、约500Å至约4,000Å、约500Å至约3,000Å、约500Å至约2,000Å、约500Å至约1,500Å、约500Å至约1,000Å、或约500Å至约800Å。

[0031] 在一个或多个实施例中，磷掺杂的氮化硅膜是以沉积速率沉积、形成、或以其他方式产生，所述沉积速率为：约100Å/min、约200Å/min、约300Å/min、约500Å/min、约

800Å/min、或约1,000Å/min至约1,500Å/min、约2,000Å/min、约2,500Å/min、约3,000Å/min、约4,000Å/min、约5,000Å/min、约7,000Å/min、约8,500Å/min、约10,000Å/min、约12,000Å/min、约15,000Å/min、约20,000Å/min、约25,000Å/min、或约30,000Å/min。例如，磷掺杂的氮化硅膜是以沉积速率沉积、形成、或以其他方式产生，所述沉积速率为：约100Å/min至约30,000Å/min、约100Å/min至约25,000Å/min、约100Å/min至约20,000Å/min、约100Å/min至约15,000Å/min、约100Å/min至约12,000Å/min、约100Å/min至约10,000Å/min、约100Å/min至约8,000Å/min、约100Å/min至约5,000Å/min、约100Å/min至约4,000Å/min、约100Å/min至约3,000Å/min、约100Å/min至约2,000Å/min、约100Å/min至约1,500Å/min、约100Å/min至约1,000Å/min、约100Å/min至约800Å/min、约100Å/min至约500Å/min、约100Å/min至约300Å/min、约100Å/min至约200Å/min、约500Å/min至约30,000Å/min、约500Å/min至约25,000Å/min、约500Å/min至约20,000Å/min、约500Å/min至约15,000Å/min、约500Å/min至约12,000Å/min、约500Å/min至约10,000Å/min、约500Å/min至约8,000Å/min、约500Å/min至约5,000Å/min、约500Å/min至约4,000Å/min、约500Å/min至约3,000Å/min、约500Å/min至约2,000Å/min、约500Å/min至约1,500Å/min、约500Å/min至约1,000Å/min、或约500Å/min至约800Å/min。

[0032] 在一个或多个示例中，可以将磷掺杂的氮化硅膜204沉积到达约100Å至约20,000Å的厚度，诸如约300Å至约5,000Å的厚度。在一些示例中，上述工艺参数提供了磷掺杂的氮化硅膜204的典型沉积速率，所述典型沉积速率的范围是约500Å/min至约10,000Å/min，并且上述工艺参数可以在可从美国加利福尼亚州圣克拉拉市的应用材料公司获得的沉积腔室中在300mm(直径)的基板上实施。

[0033] 磷掺杂的氮化硅膜204具有下述范围的硅浓度：从约15原子百分比(原子%)、约20原子%、约25原子%、约30原子%、约35原子%、约38原子%、或约40原子%至约41原子%、约42原子%、约43原子%、约45原子%、约48原子%、约50原子%、约52原子%、约55原子%、或约60原子%。例如，磷掺杂的氮化硅膜204具有下述范围的硅浓度：从约15原子%至约60原子%、约20原子%至约60原子%、约25原子%至约60原子%、约30原子%至约60原子%、约35原子%至约60原子%、约38原子%至约60原子%、约40原子%至约60原子%、约42原子%至约60原子%、约45原子%至约60原子%、约50原子%至约60原子%、约15原子%至约55原子%、约25原子%至约55原子%、约35原子%至约55原子%、约40原子%至约55原子%、约15原子%至约45原子%、约20原子%至约45原子%、约25原子%至约45原子%、约30原子%至约45原子%、约35原子%至约45原子%、约38原子%至约45原子%、约40原子%至约45原子%、或约42原子%至约45原子%。

[0034] 磷掺杂的氮化硅膜204具有下述范围的氮浓度：从约25原子%、约30原子%、约35

原子％、约40原子％、约45原子％、或约50原子％至约52原子％、约54原子％、约55原子％、约58原子％、约60原子％、约65原子％、约70原子％、或约75原子％。例如，磷掺杂的氮化硅膜204具有下述范围的氮浓度：从约25原子％至约75原子％、约25原子％至约70原子％、约25原子％至约65原子％、约25原子％至约60原子％、约25原子％至约55原子％、约25原子％至约50原子％、约25原子％至约45原子％、约25原子％至约40原子％、约40原子％至约75原子％、约40原子％至约70原子％、约40原子％至约65原子％、约40原子％至约60原子％、约40原子％至约55原子％、约40原子％至约54原子％、约40原子％至约50原子％、或约40原子％至约45原子％。

[0035] 磷掺杂的氮化硅膜204具有下述磷浓度：约0.1原子％、约0.5原子％、约0.8原子％、约1原子％、约1.5原子％、或约2原子％至约2.5原子％、约3原子％、约3.5原子％、约4原子％约4.5原子％、约5原子％、约6原子％、约7原子％、约8原子％、约9原子％、约10原子％或更高。例如，磷掺杂的氮化硅膜204具有下述磷浓度：约0.1原子％至约10原子％、约0.1原子％至约8原子％、约0.1原子％至约6原子％、约0.1原子％至约5原子％、约0.1原子％至约4原子％、约0.1原子％至约3原子％、约0.1原子％至约2原子％、约0.1原子％至约1原子％、约0.1原子％至约0.5原子％、约0.5原子％至约10原子％、约0.5原子％至约8原子％、约0.5原子％至约6原子％、约0.5原子％至约5原子％、约0.5原子％至约4原子％、约0.5原子％至约3原子％、约0.5原子％至约2原子％、约0.5原子％至约1原子％、约1原子％至约10原子％、约1原子％至约8原子％、约1原子％至约6原子％、约1原子％至约5原子％、约1原子％至约4原子％、约1原子％至约3原子％、约1原子％至约2原子％、或约1原子％至约1.5原子％。

[0036] 在一个或多个实施例中，可通过在继续将基板暴露于沉积气体的同时将基板暴露于氢来使磷掺杂的氮化硅膜致密化。氢可以是或包括氢气(H_2)、原子氢、上述物质的等离子体、或上述物质的任何组合。在其他实施例中，可以改变整个工艺，以使磷掺杂的氮化硅膜致密化。例如，可通过在PE-CVD工艺和氮等离子体工艺的循环之间顺序地交替来使磷掺杂的氮化硅膜致密化，直到获得期望厚度的磷掺杂氮化硅膜为止。PE-CVD工艺可以是连续等离子体工艺或脉冲(不连续)等离子体工艺。氮等离子体工艺是致密化工艺，包括：将基板暴露于氮等离子体，同时停止将基板暴露于沉积气体。氮等离子体能够从氮气(N_2)和至少一种或多种气体产生，所述至少一种或多种气体诸如氩气、氦气、或上述气体的组合。

[0037] 在一些示例中，沉积方法包括：在PE-CVD工艺期间将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜，其中沉积气体含有一种或多种硅前驱物、一种或多种氮前驱物、一种或多种磷前驱物、以及一种或多种载气。磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子％至约10原子％的范围内。方法还包括：停止PE-CVD工艺，随后在氮等离子体工艺期间将基板暴露于氮等离子体以使磷掺杂的氮化硅膜致密化，以及停止氮等离子体工艺。方法进一步包括顺序地重复PE-CVD工艺和氮等离子体工艺的循环。

实验

[0038] 图3是暴露于各种蚀刻剂的磷掺杂和未磷掺杂的氮化硅膜的蚀刻速率对磷浓度的图表，如在本文的一个或多个实施例中讨论和描述的。如图3所标示，三种蚀刻剂包括热磷酸(H_3PO_4)、6:1的LAL溶液、以及200:1稀释氢氟酸(DHF)溶液。热磷酸被加热至约50℃的温度。6:1的LAL溶液是包含氟化铵、氟化氢和水的混合物。6:1的LAL溶液含有约6:1:6的氟化

铵比氟化氢比水的重量比。DHF溶液含有约200:1的去离子水比氢氟酸的重量比。

[0039] 不含磷的氮化硅膜以下述速率被蚀刻:在6:1的LAL中为约102Å/min,在热磷酸中为约37Å/ min,以及在200:1的DHF中为约10Å/min。

[0040] 利用在PECVD氮化硅中的原位磷掺杂,磷掺杂的氮化硅膜在各种蚀刻剂溶液中显示出可调谐的湿蚀刻速率。对于较大的磷浓度值(0%至约4.8%的[P])而言,在6:1的LAL中的蚀刻速率从约102Å/min下降到约21Å/min,下降了约80%。尽管并非那么大幅度,但是200:1的DHF中的蚀刻速率从约10Å/min (0%的[P])下降到约2Å/min (约2.5%的[P])。对于较大的磷浓度值(0%至约4.8%的[P]),热磷酸中的蚀刻速率从约37Å/min增加至约79Å/min,增加了约114%。

[0041] 本公开内容的实施例进一步涉及下文段落1-21中的任何一者或多者:

[0042] 1.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,在RF功率的存在下将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜,其中:沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;并且磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内。

[0043] 2.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,将基板暴露于沉积气体,同时在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜,其中:沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;并且磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.5原子百分比(原子%)至约8原子%的范围内。

[0044] 3.一种在处理腔室中在基板上沉积材料的方法,包括:在等离子体增强化学气相沉积工艺期间,将基板暴露于沉积气体以在基板上沉积磷掺杂的氮化硅膜,其中:沉积气体包括硅前驱物、氮前驱物、磷前驱物、以及载气;并且磷掺杂的氮化硅膜的磷浓度在约0.1原子百分比(原子%)至约10原子%的范围内;停止等离子体增强化学气相沉积工艺;随后在氮等离子体工艺期间将基板暴露于氮等离子体以使磷掺杂的氮化硅膜致密化;停止氮等离子体工艺;以及顺序地重复等离子体增强化学气相沉积工艺和氮等离子体工艺的循环。

[0045] 4.根据段落1-3中任一段落的方法,进一步包括:在继续将基板暴露于沉积气体的同时关闭RF功率。

[0046] 5.根据段落1-4中任一段落的方法,其中等离子体增强化学气相沉积工艺是脉冲等离子体工艺,所述脉冲等离子体工艺包括:在继续将基板暴露于沉积气体的同时使RF功率脉冲式开启和关闭。

[0047] 6.根据段落1-5中任一段落的方法,其中等离子体增强化学气相沉积工艺是连续等离子体工艺,所述连续等离子体工艺包括:在继续将基板暴露于沉积气体的同时维持RF功率开启。

[0048] 7.根据段落1-6中任一段落的方法,进一步包括:通过在继续将基板暴露于沉积气体的同时将基板暴露于氢来使磷掺杂的氮化硅膜致密化。

[0049] 8.根据段落1-7中任一段落的方法,进一步包括:通过在等离子体增强化学气相沉积工艺和氮等离子体工艺的循环之间顺序地交替来使磷掺杂的氮化硅膜致密化,其中氮等离子体工艺包括:将基板暴露于氮等离子体,同时停止将基板暴露于沉积气体。

[0050] 9.根据段落1-8中任一段落的方法,其中磷浓度在约0.5原子%至约8原子%的范

围内。

[0051] 10.根据段落1-9中任一段落的方法，其中磷浓度在约1原子％至约6原子％的范围内。

[0052] 11.根据段落1-10中任一段落的方法，其中磷掺杂的氮化硅膜的氮浓度在约40原子％至约70原子％的范围内。

[0053] 12.根据段落1-11中任一段落的方法，其中磷掺杂的氮化硅膜的硅浓度在约25原子％至约55原子％的范围内。

[0054] 13.根据段落1-12中任一段落的方法，其中磷前驱物包括膦、甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、三氯氧磷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合。

[0055] 14.根据段落1-13中任一段落的方法，其中氮前驱物包括氨、肼、二甲基肼、叔丁基肼、苯肼、2,2'-偶氮异丁烷、叠氮乙烷、上述前驱物的异构体、或上述前驱物的任何组合。

[0056] 15.根据段落1-14中任一段落的方法，其中硅前驱物包括甲硅烷、乙硅烷、丙硅烷、丁硅烷、戊硅烷、甲基硅烷、氯硅烷、二氯硅烷、三氯硅烷、四氯化硅、六氯乙硅烷、或上述前驱物的任何组合。

[0057] 16.根据段落1-15中任一段落的方法，其中载气包括氮气(N_2)、氩气、氦气、上述气体的等离子体、或上述气体的任何组合。

[0058] 17.根据段落1-16中任一段落的方法，其中磷掺杂的氮化硅膜是硬掩模层或停止蚀刻层。

[0059] 18.根据段落1-17中任一段落的方法，其中沉积气体包括膦、甲硅烷和氨，并且其中磷浓度在约1原子％至约6原子％的范围内。

[0060] 19.根据段落1-18中任一段落的方法，其中等离子体增强化学气相沉积工艺是脉冲等离子体工艺，所述脉冲等离子体工艺包括：在继续将基板暴露于沉积气体的同时使RF功率脉冲式开启和关闭。

[0061] 20.根据段落1-19中任一段落的方法，其中等离子体增强化学气相沉积工艺是连续等离子体工艺，所述连续等离子体工艺包括：在继续将基板暴露于沉积气体的同时维持RF功率开启。

[0062] 21.一种处理腔室或系统，用于进行或执行根据段落1-20中的任一段落的方法。

[0063] 尽管前述内容针对本公开内容的实施例，但可在不背离本公开内容的基本范围的情况下设计其他和进一步的实施例，并且本公开内容的范围由所附的权利要求确定。本文所描述的所有文件均通过引用并入本文，包括不与本文相抵触的任何优先权文件和/或测试程序。如从上文的概括描述和特定实施例中显而易见的是，尽管已说明和描述了本公开内容的形式，但可在不背离本公开内容的精神与范围的情况下进行各种修改。因此，不旨在由此限制本公开内容。同样，出于美国法律的目的，术语“包含”视为与术语“包括”同义。类似地，每当在组合物、元素、或一组元素的前面加上过渡短语“包含”时，应理解，我们也构想了其中在所述组合物、元素、或多个元素之前加上过渡短语“基本上由……组成”、“由……组成”、“选自由……组成的群组”或“是”的相同组合物或一组元素，并且反之亦然。

[0064] 已经使用一组数值上限和一组数值下限描述某些实施例和特征。应理解，除非另有指出，否则构想到范围包括任何两个值的组合，例如，任何较低的值与任何较高的值的组

合、任何两个较低的值的组合、和/或任何两个较高的值的组合。某些下限、上限和范围出现在所附的一个或多个权利要求中。

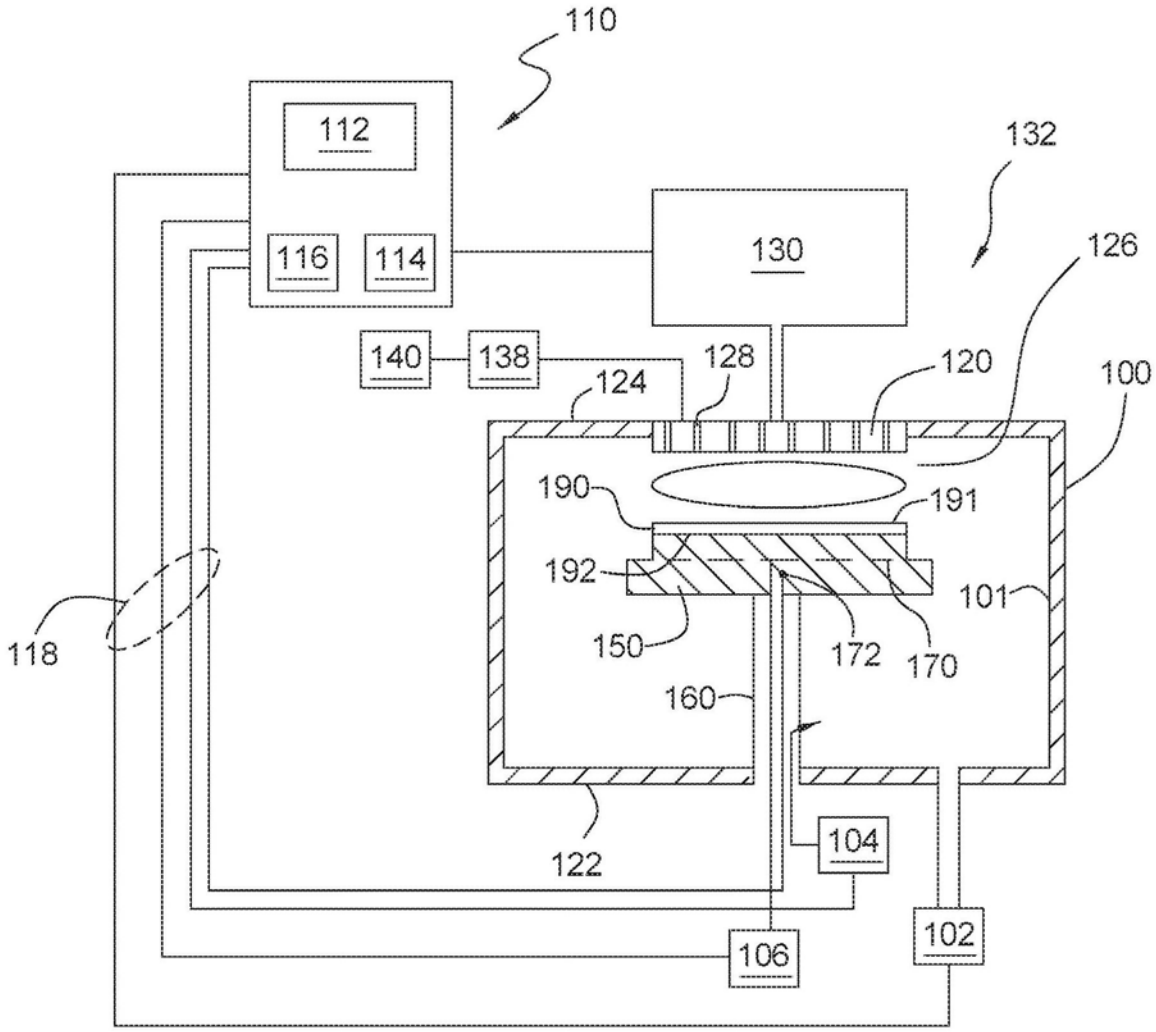

110
112
116
114
130
132
126
140
138
124
128
120
100
190
191
192
101
118
150
172
170
160
104
122
102
106

图1

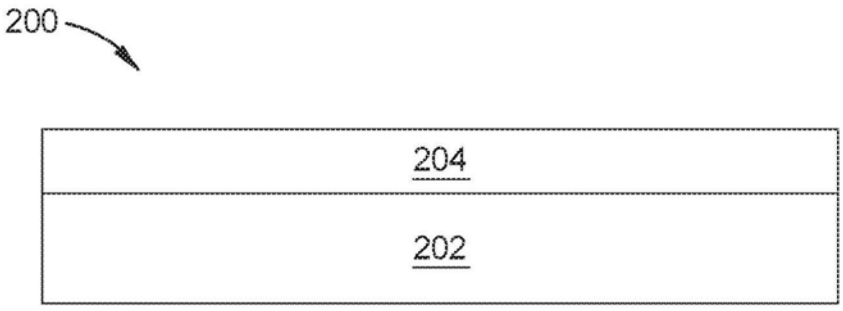

200
204
202

图2

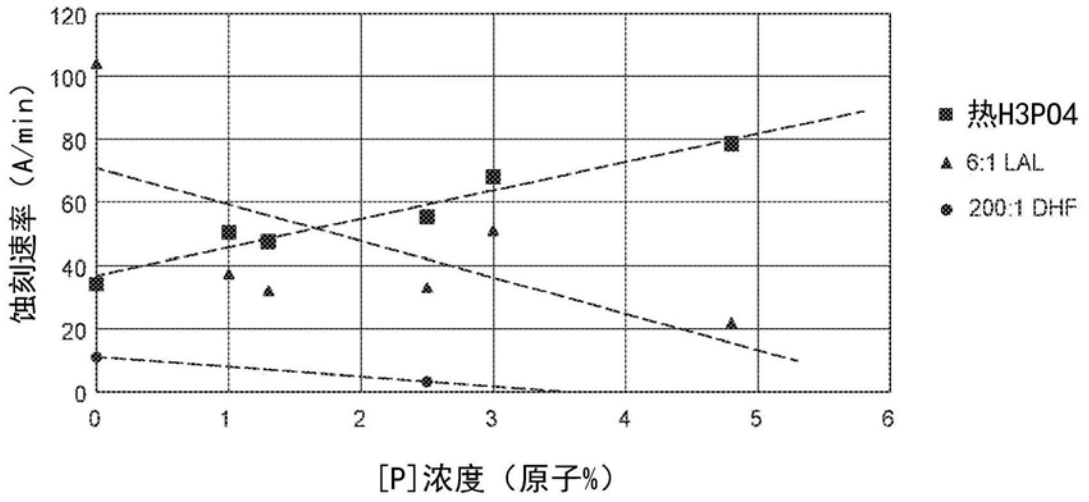

120
100
80
60
40
20
0
蚀刻速率（A/min）
0
1
2
3
4
5
6
[P]浓度（原子%）
热H3P04
6:1 LAL
200:1 DHF

图3