



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201137976 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099143503

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/316 (2006.01)*

(30)優先權：2009/12/30 美國 61/291,091

2010/10/15 美國 12/905,582

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

美國

(72)發明人：蔡秀玉 CAI, XIUYU (CN)；趙越 ZHAO, YUE (CN)；美歐里克愛柏亥吉巴蘇 MALLICK, ABHIJIT BASU (IN)；英戈爾尼廷 K INGLE, NITIN K. (US)；維卡達曼夏可 VENKATARMAN, SHANKAR (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 39 頁

(54)名稱

調整自由基組成以改善化學氣相沉積之方法

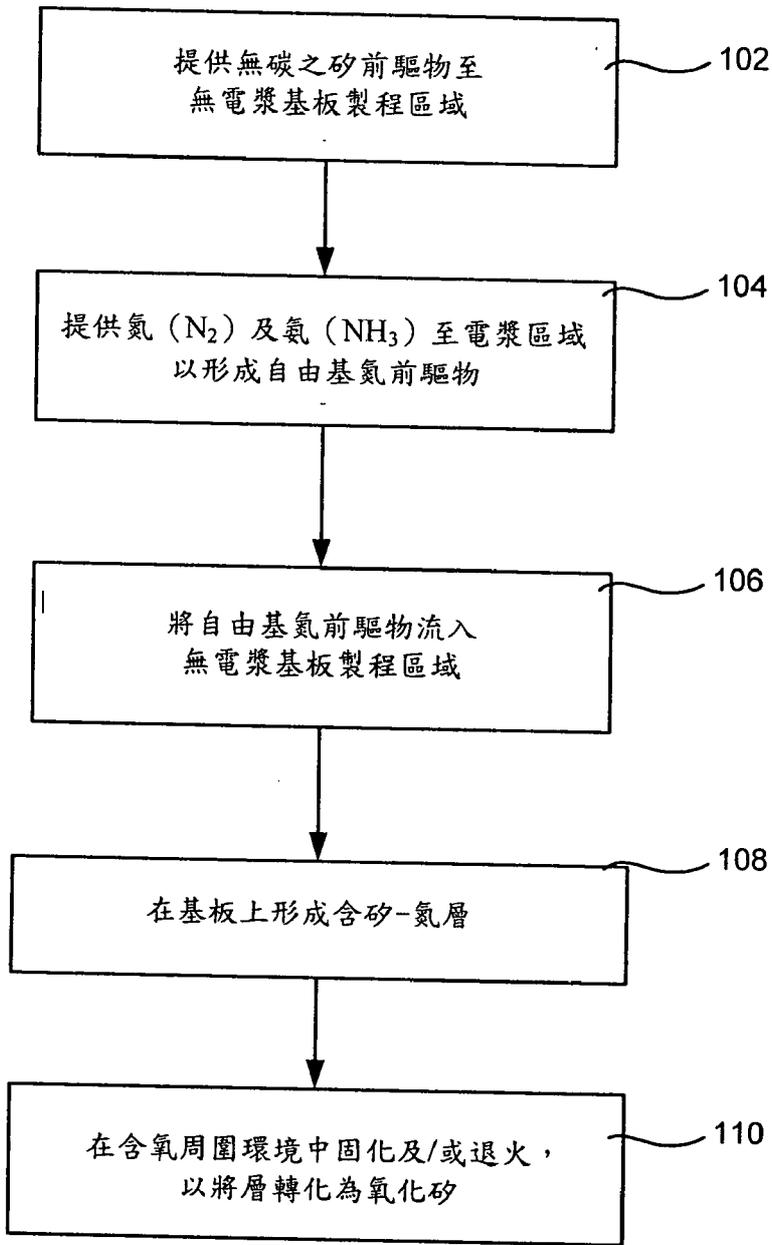
CHEMICAL VAPOR DEPOSITION IMPROVEMENTS THROUGH RADICAL-COMPONENT MODIFICATION

(57)摘要

本發明係描述一種形成氧化矽層的方法。該方法可包括下列步驟：混合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積含矽-氮層。自由基氮前驅物係在電漿中形成，其係藉由將氮與氮(N₂)及/或氫(H₂)流入電漿中，以允許調整氮/氫比率。含矽-氮層可以轉化為含矽-氧層，其係藉由固化與退火該膜而達成。

100

100：方法
102：步驟
104：步驟
106：步驟
108：步驟
110：步驟





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201137976 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099143503

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 13 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/316 (2006.01)*

(30)優先權：2009/12/30 美國 61/291,091

2010/10/15 美國 12/905,582

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

美國

(72)發明人：蔡秀玉 CAI, XIUYU (CN)；趙越 ZHAO, YUE (CN)；美歐里克愛柏亥吉巴蘇 MALLICK, ABHIJIT BASU (IN)；英戈爾尼廷 K INGLE, NITIN K. (US)；維卡達曼夏可 VENKATARMAN, SHANKAR (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 39 頁

(54)名稱

調整自由基組成以改善化學氣相沉積之方法

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION IMPROVEMENTS THROUGH RADICAL-COMPONENT MODIFICATION

(57)摘要

本發明係描述一種形成氧化矽層的方法。該方法可包括下列步驟：混合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積含矽-氮層。自由基氮前驅物係在電漿中形成，其係藉由將氮與氮(N₂)及/或氫(H₂)流入電漿中，以允許調整氮/氫比率。含矽-氮層可以轉化為含矽-氧層，其係藉由固化與退火該膜而達成。

六、發明說明：

【交互參照之相關申請案】

本發明係主張 2009 年 12 月 30 日申請且專利名稱為「調整自由基組成以改善可流動膜 (FLOWABLE FILM IMPROVEMENTS THROUGH RADICAL-COMPONENT MODIFICATION)」之美國臨時申請案第 61/291,091 號為優先權，在此將其整體併入而供所有目的以做為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係涉及半導體元件製造之方法。

【先前技術】

由於半導體元件在數十年前就引進，故半導體元件的幾何尺寸已急遽地降低。現今半導體製造設備係常規地生產具有 45 nm、32 nm 及 28 nm 特徵結構 (feature) 尺寸的元件，已發展並供應新的設備以製造具有甚至更小幾何尺寸的元件。減少的特徵結構尺寸係造成元件上的結構特徵具有較小的空間尺寸。元件上的間隙及溝槽的寬度係窄至一程度，而使間隙深度與其寬度的深寬比 (aspect ratio) 變得足夠大，進而使得以介電材料填充間隙變得具有挑戰性。在間隙完全填滿之前，沉積材料係易於阻塞在間隙的頂端，而在間隙的中間產生空隙 (void) 或裂縫 (seam)。

多年以來，已發展許多技術以避免介電材料阻塞在間隙的頂端，或者是使已形成的空隙或裂縫「癒合」。一種方法係開始使用高度可流動的前驅物材料，該材料以液相施加至旋轉的基板表面（例如：SOG 沉積技術）。這些可流動的前驅物能夠流入非常小的基板間隙中並填滿之，而不會形成空隙或是有缺陷的裂縫。然而，一旦高度可流動的材料沉積之後，其必須硬化（harden）成固體的介電材料。

在許多實例中，硬化製程包括一熱處理，以由沉積材料移除碳及羥基，而留下例如氧化矽的固體介電質。不幸地，脫離的碳及羥物種通常會在硬化的介電質中留下孔，而其會降低最終材料的品質。此外，硬化的介電質亦傾向縮小體積，而其會在介電質與周圍基板的界面處遺留裂縫及間隔。在部分實例中，硬化介電質的體積可減少 40% 或更高。

因此，需要一種新的沉積製程與材料，以在結構化的基板上形成介電材料，而不會在基板間隙及溝槽中產生空隙、裂縫或兩者皆有。亦需要一種材料及用於硬化可流動介電材料的方法，該材料具有較少的孔及較少的體積縮小。此與其他的需求在本發明中得到滿足。

【發明內容】

本發明係描述一種形成氧化矽層的方法。該方法可包

括下列步驟：混合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積含矽-氮層。自由基氮前驅物係在電漿中形成，其係藉由將氮與氮 (N_2) 及/或氫 (H_2) 流入電漿中，以允許調整氮：氫比率。含矽-氮層可以轉化為含矽-氧層，其係藉由固化與退火該膜而達成。

本發明之實施例可包括在基板製程腔室中的無電漿基板製程區域內的基板上形成介電層之方法。該方法包括將含氮-氫氣體流入電漿區域中，以產生自由基氮前驅物。該含氮-氫氣體包括氮與 N_2 ，且具有進入電漿區域之氮：氫原子流量比率高於 1：3。該方法更包括：在無電漿基板製程區域中結合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積介電層。

本發明之額外實施例包括在基板製程腔室中的無電漿基板製程區域內的基板上形成介電層之方法。該方法包括將含氮-氫氣體流入電漿區域中，以產生自由基氮前驅物。該含氮-氫氣體包括氮與氫 (H_2)，且具有進入電漿區域之氮：氫原子流量比率高於 1：3。該方法更包括：在無電漿基板製程區域中結合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積介電層。

額外的實施例及特徵係部分描述在下方的詳細說明中，且部分對於閱讀該篇說明書之後的該技術領域人士將變得明顯，或是在實施本發明後而可習得。本發明的特徵及優點可以藉由手段方式、組合及描述於說明書中的方法而瞭解與獲得。

【實施方式】

本發明係描述用於形成氧化矽的方法。該方法可包括步驟如下：混合無碳之含矽前驅物與自由基氮前驅物，以及在基板上沉積含矽-氮層（silicon-and-nitrogen-containing layer）。藉由將氮與氮（ N_2 ）及/或氫（ H_2 ）流入電漿中以允許調整氮：氫比例，而可在電漿中形成自由基氮前驅物。可以藉由對該膜進行固化（curing）及退火，而將含矽-氮層轉變為含矽-氧層。

增加用於形成自由基氮前驅物的氮濃度會使初期的流動性（nascent flowability）降低，但一般係產生較高的膜品質（例如：較高密度、較少的收縮量）。另一方面，增加用於形成自由基氮前驅物的氫濃度可使沉積過程中的初期流動性增加，但卻犧牲了膜品質。在沉積進行之後，含矽-氮層可以在含氧環境中固化及/或退火，以將該層轉變為氧化矽。

下方將描述關於用於形成氧化矽層之方法及系統的額外細節。

示範性氧化矽形成製程

第 1 圖為流程圖，其顯示根據本發明實施例之用於製造氧化矽膜的方法 100 之選擇步驟。方法 100 包括：提

供無碳之含矽前驅物至基板製程區域 (102)。無碳之含矽前驅物可以例如為：矽-氮前驅物 (silicon-and-nitrogen precursor)、矽-氮前驅物、或是含矽-氮-氫前驅物、以及其他類的矽前驅物。矽前驅物除了無碳以外，也可以無氧。缺少氧會造成由該些前驅物生成之矽-氮層中的矽烷醇 (silanol; Si-OH) 基的濃度較低。在沉積膜中過多的矽烷醇部分 (moiety) 可能造成後沉積步驟過程中出現多孔性與收縮量的增加，因為後沉積步驟係由沉積層移除羥 (hydroxyl; -OH) 部分。

無碳之含矽前驅物的特定實例可包括矽烷基胺 (silyl-amine)，例如 $\text{H}_2\text{N}(\text{SiH}_3)$ 、 $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$ 以及 $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ 與其他矽烷基胺。矽烷基胺的流速在不同實施例中可以為大於或約 200 sccm、大於或約 300 sccm，或是大於或約 500 sccm。在此所提供的所有流速係關於雙腔室基板製程系統。單晶圓系統需要這些流速的一半，且其他晶圓尺寸則需要按製程區域的比例來增減流速。這些矽烷基胺可以與作為載氣、反應性氣體或是兩者皆有的額外氣體混合。這些額外氣體的實例可包括 H_2 、 N_2 、 NH_3 、He、Ar 及其他氣體。無碳之含矽前驅物的實例亦可單獨包括矽烷 (SiH_4) 或是矽烷混合有其他矽 (如： $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$)、氫 (如： H_2) 及/或含氮氣體 (如： N_2 、 NH_3)。無碳之含矽前驅物亦可單獨包括二矽烷、三矽烷、更高級 (higher-order) 的矽烷以及氯化矽烷，或是混合包括有一種其他或是先前提到的無碳之含矽前驅物。無碳之

含矽前驅物在進入到無電漿之基板製程區域之前，並不會在電漿區域（例如：遠端電漿區域）中被激發。

氮 (N_2) 及氨 (NH_3) 係輸送至電漿區域以形成自由基氮前驅物 (104)。自由基氮前驅物是由氮及氨在基板製程區域外的電漿區域中所產生的含氮自由基前驅物。舉例來說，含有 NH_3 及 N_2 的穩態氮前驅物化合物在腔室電漿區域或是製程腔室外的遠端電漿系統 (RPS) 中被活化，以形成自由基氮前驅物，而該自由基氮前驅物接著傳送進入基板製程區域 (106)。氮的流速在不同的實施例中可以為大於或約 300 sccm、大於或約 500 sccm，或是大於或約 700 sccm，而氮 (N_2) 的流速在不同的實施例中可以為大於或約 150 sccm、大於或約 250 sccm，或是大於或約 400 sccm。在腔室電漿區域中產生的自由基氮前驅物可以為 $\cdot N$ 、 $\cdot NH$ 、 $\cdot NH_2$ 等的一或多者，並亦可伴隨有電漿中所形成的離子化物種。自由基氮前驅物流入無電漿的基板製程區域中 (106)。

在利用腔室電漿區域的實施例中，自由基氮前驅物係產生在基板製程區域中與沉積區域分隔開的區域中，而前驅物係在該沉積區域中混合並反應，以在沉積基板（例如半導體晶圓）上沉積矽-氮層。自由基氮前驅物亦可伴隨有載氣，例如氬、氫等。在此，基板製程區域在含矽-氮層的生長過程中，以及低溫臭氧固化過程中，係描述為「無電漿」。「無電漿」並非必然地意指缺乏電漿。在電漿區域中產生的離子化物種確實會行經隔板（噴灑頭）

中的孔（孔洞），但是無碳之含矽前驅物並非實質會受到施加至電漿區域的電漿功率所激發。難以定義出腔室電漿區域中之電漿的邊界，並且可能會透過噴灑頭中的孔洞而侵入基板製程區域。在感應耦合電漿的實例中，可能直接會在基板製程區域中造成少量的離子化。再者，基板製程區域中可能會產生低強度的電漿，而不會消除掉所形成膜的可流動性質。在自由基氮前驅物產生過程中，所有會使電漿具有遠遠較低強度之離子密度（相較於腔室電漿區域）的原因並不會脫離在此所使用之「無電漿」的範疇。

在基板製程區域中，無碳之含矽前驅物以及自由基氮前驅物會在沉積基板上混合並反應以形成含矽-氮膜（108）。沉積的含矽-氮膜可利用某些配方（recipe）組合（例如：藉由在基板製程區域中維持低壓，或藉由各種方式而添加氧至電漿）而共形地沉積。在其他實施例中，所沉積的含矽-氮膜為可流動的，其不同於習知所沉積的氮化矽（ Si_3N_4 ）膜。在沉積過程中的可流動性質係允許該膜流入基板之沉積表面上的窄間隙溝槽與其他結構中。

初期流動性係來自於自由基氮前驅物與無碳之含矽前驅物混合後的各種特性所致。這些特性可包括在沉積膜中顯著的氮組成及/或短鏈聚矽氮烷（polysilazane）聚合物的存在。在該膜的形成過程中以及形成之後，這些短鏈會生長並網絡以形成更密集的介電材料。舉例來說，

沉積膜可具有矽氮烷類型 (silazane-type)、Si-NH-Si 主鏈 (即, Si-N-H 膜)。當含矽前驅物與自由基氮前驅物皆為無碳時, 所沉積的含矽-氮膜亦為實質無碳。當然, 「無碳」並非必然地意指該膜甚至不具有微量的碳。碳污染物可存在於前驅物材料中, 並以其方式進入沉積的矽-氮前驅物。然而, 這些碳雜質的量係遠小於具有碳部分之含矽前驅物 (如: TEOS、TMDSO 等) 中所發現的量。

在含矽-氮層沉積之後, 沉積基板可以在含氧周圍環境 (atmosphere) 中固化及/或退火 (110)。固化可發生在含臭氧周圍環境中, 並且基板溫度低於或約 400°C 。在部分情況下 (基板溫度介於約 100°C 至約 200°C), 已發現轉化 (conversion) 已實質完成, 故在實施例中可能不需要在含氧環境中的相對高溫退火。在含矽-氮層固化之後, 係期望在含氧周圍環境中退火基板, 以進一步將該膜轉化為氧化矽。含氧周圍環境可包括一或多種的含氧氣體, 例如分子氧 (O_2)、臭氧 (O_3)、水蒸氣 (H_2O)、過氧化氫 (H_2O_2) 及氧化氮 (NO 、 NO_2 等)、及其他的含氧氣體。含氧周圍環境亦可包括自由基氧及羥物種, 例如原子氧 (O)、氫氧化物 (OH) 等, 其可遠端地產生並傳送進入基板腔室中。亦可存在有含氧物種的離子。基板的氧退火溫度可介於約 500°C ~ 約 1100°C 之間。當使用電漿時, 其可能存在於基板製程區域中、由噴灑頭所分隔的分離區域中、或是遠端電漿系統 (RPS) 中。

固化與氧退火之含氧周圍環境係提供氧，以將含矽-氮膜轉化為氧化矽 (SiO_2) 膜。如前所提及，在含矽-氮膜中缺少碳會造成在最終氧化矽膜中明顯較少的孔。其亦會造成在氧化矽之轉化期間，膜之較少的體積縮減 (即，收縮)。舉例來說，由含碳之矽前驅物與自由基氮所形成的矽-氮-碳層當轉化為氧化矽時，可能收縮 40 vol.% 或更多，而實質無碳的矽-氮膜則收縮約 17 vol.% 或更少。第 2 圖為當氮與電漿區域中的氮結合時，膜收縮量的相依圖 (graph of the dependence)。藉由選擇相對大流量的氮進入電漿區域而可選擇較大的氮：氮原子流量比率，則通常可進一步降低收縮量。在不同實施例中，收縮量可以為低於或約 17 vol.%、低於或約 16 vol.%、低於或約 15 vol.%、或是低於或約 14 vol.%。在不同實施例中，氮：氮原子流量比率可以高於 1:3 ($1/3$)、高於或約 1:2、高於或約 2:3、或是高於或約 1:1。在此，若 n_2/d_2 高於 (或低於) n_1/d_1 ，則據說 $n_2:m_2$ 之比率為高於 (或低於) $n_1:d_1$ 之比率。

一般來說，在此處所述之各個實例中，穩定的氮前驅物為含氮-氫氣體，其包括氮 (N_2) 及/或與氮結合的氫 (H_2)。藉此，氫 (H_2) 亦可以結合氮而加入電漿區域，以使在無電漿基板製程區域中形成之無碳的矽-氮膜之流動性增加。氮 (N_2) 可以同時或是不同時流至電漿區域，因為氫與氮具有概略的抵銷效應 (counteracting effect)。在不同實施例中，含氮-氫氣體流的氮：氮原子

流量比率可以低於 1 : 3、低於或約 1 : 4、低於或約 1 : 5，或是低於或約 1 : 7。由於氮流動的增加，膜收縮量會大致降低，而輸送至電漿區域的氮增加，膜收縮量一般將會增加。

現參照第 3 圖，係顯示另一流程圖，其繪示根據本發明實施例之用於在基板間隙中形成氧化矽膜的方法 300 之選擇步驟。方法 300 包括：將包括一間隙的基板傳送進入基板製程區域（操作 302）。基板所具有之間隙係供形成在基板上之裝置元件（例如：電晶體）的間隔與結構。間隙可具有高度與寬度，其界定出高度相對於寬度（即 H/W）的深寬比（aspect ratio; AR），其明顯大於 1 : 1（例如：5 : 1 或更高、6 : 1 或更高、7 : 1 或更高、8 : 1 或更高、9 : 1 或更高、10 : 1 或更高、11 : 1 或更高、12 : 1 或更高，等等）。在許多實例中，高 AR 係起因於介於約 90 nm ~ 約 22 nm 或更低的小間隙寬度（例如：約 90 nm 或更低、65 nm 或更低、45 nm 或更低、32 nm 或更低、28 nm 或更低、22 nm 或更低、16 nm 或更低，等等）。

氫氣（ H_2 ）係結合氮（ NH_3 ）以形成含氮-氫氣體。含氮-氫氣體在腔室電漿區域中被激發，以形成自由基氮前驅物（304）。該結合物係在腔室電漿區域中形成，或是在該結合物進入該區域之前形成。無論是哪一種方法，電漿係產生自由基氮前驅物，而前驅物係流經將電漿區域與基板製程區域分隔的噴灑頭中的孔洞。無碳之含矽

前驅物係與自由基氮前驅物在基板製程區域中混合（操作 306）。可流動的含矽-氮層係沉積在基板上（操作 308）。由於該層為可流動的，故其可以填充具有高深寬比的間隙，而不會在填充材料的中央周圍產生空隙或細微的裂縫。舉例來說，沉積可流動的物質係較不可能在間隙被完全填滿之前被過早地阻塞住間隙的頂端，而在間隙的中間遺留空隙。

剛沉積的（as-deposited）含矽-氮層可接著在含臭氧的周圍環境中固化及/或在含氧的周圍環境中退火（操作 210），以將含矽-氮層轉化為氧化矽。可在惰性環境中，並在較高基板溫度下，進行進一步的退火（圖中未示），以密化（densify）氧化矽層。在含氧的周圍環境中對剛沉積的含矽-氮層進行固化及退火，係在基板（包括基板間隙）上形成氧化矽層（208）。在實施例中，操作 208 與 210 的製程參數擁有與參照第 1 圖所述之相同的範圍。如上所提及，相較於以含碳前驅物所形成的類似層（在熱處理步驟之前，在層中具有大量的碳），該氧化矽層具有較少的孔及較少的體積縮小。在許多實例中，體積的縮小係足夠輕微（例如：約 15 vol.% 或更低），以避免後熱處理（post heat treatment）步驟來填充、癒合或甚至消除氧化矽的收縮所造成在間隙中形成的空隙。

含矽-氮層與氧化矽層在此稱為製程順序的一部分。含矽-氮層可以透過所述之在含氧的周圍環境中進行固化及/或退火而轉化為氧化矽層。就此而論，在此所使用的

「介電層」一詞係用於描述含矽-氮層或是氧化矽層，或是任何中間層。取決於應用，中間層對於特定目的是足夠的，並可能不需要完全轉化至氧化矽。就這點而論，「介電層」包含所有的這些可能性。關於形成介電層的製程之額外細節係存在於描述示範性介電沉積系統的情況中。

示範性介電沉積系統

可實施本發明之實施例的沉積腔室可包括高密度電漿化學氣相沉積（HDP-CVD）腔室、電漿輔助化學氣相沉積（PECVD）腔室、次大氣壓化學氣相沉積（SACVD）腔室，以及熱化學氣相沉積腔室，以及其他類型的腔室。可實施本發明實施例的 CVD 系統之特定實例包括購自加州聖大克勞市的應用材料公司之 CENTURA ULTIMA® HDP-CVD 腔室/系統，以及 PRODUCER® PECVD 腔室/系統。

可使用本發明之示範性方法的基板製程腔室之實例可包括共同受讓之美國臨時申請案第 60/803,499 號（Lubomirsky 等人、申請日 2006 年 5 月 30 日、專利名稱為「用於介電間隙填充之製程腔室（PROCESS CHAMBER FOR DIELECTRIC GAPFILL）」）中所顯示及描述者，在其將其全部內容併入以針對所有目的而做為參考。額外的示範性系統可包括美國專利第 6,387,207 號及第 6,830,624 號所顯示及描述者，在此亦將其併入以

針對所有目的而做為參考。

沉積系統的實施例可以併入較大的製造系統，而用於製造積體電路晶片。第 4 圖顯示根據所揭露之實施例的沉積、烘烤及固化腔室的一種這樣的系統 400。在圖中，一對 FOUPs (front opening unified pods ; 前開口式通用匣) 402 供應基板 (例如 300 mm 直徑晶圓)，而基板由機械手臂 404 接收，並在置入晶圓製程腔室 408a-f 之一者之前，先置入低壓等待區域 406。第二機械手臂 410 可用於將基板晶圓由等待區域 406 傳送至製程腔室 408a-f 及後方。

製程腔室 408a-f 可包括用於在基板晶圓上進行可流動的介電膜之沉積、退火、固化及 / 或蝕刻的一或多個系統部件。在一配置中，可使用兩對製程腔室 (例如：408c-d 與 408e-f) 在基板上沉積可流動的介電物質，並且可使用第三對的製程腔室 (例如：408a-b) 對沉積之介電物質進行退火。在另一配置中，相同的兩對製程腔室 (例如：408c-d 與 408e-f) 可配置以在基板上沉積及退火一可流動的介電膜，同時，第三對的腔室 (例如：408a-b) 可用於對沉積膜進行 UV 或電子束固化。在又另一配置中，所有的三對腔室 (例如：408a-f) 可配置以在基板上沉積及固化一可流動的介電膜。在又另一配置中，兩對製程腔室 (例如：408c-d 與 408e-f) 可用於進行可流動介電物質的沉積與 UV 或電子束固化，而第三對的製程腔室 (例如：408a-b) 可用於介電膜的退火。所描述

之製程的任一或多者可以在獨立於製造系統的腔室上進行，其示於不同實施例中。

此外，一或多個製程腔室 408a-f 可配置為濕式處理腔室。這些製程腔室包括在包含有水分的周圍環境中加熱該可流動的介電膜。因此，系統 400 的實施例可包括濕式處理腔室 408a-b 以及退火製程腔室 408c-d，以在沉積之介電膜上進行濕式與乾式退火。

第 5A 圖為根據所揭露之實施例的基板製程腔室 500。遠端電漿系統 (RPS) 510 可處理一氣體，而該氣體接著移動通過氣體入口組件 511。圖中可見在氣體入口組件 511 內有兩個分別的氣體供應通道。第一通道 512 係運載氣體通過遠端電漿系統 RPS 510，而第二通道 513 則繞過 RPS 510。在所揭示之實施例中，第一通道 512 可用於製程氣體，第二通道 513 可用於處理氣體。圖中所示之蓋 (或傳導性頂部部分) 521 及穿孔隔板 553 係在其間具有一絕緣環 524，其允許交流電勢 (AC potential) 相對於穿孔隔板 553 而施加至蓋 521。製程氣體移動通過第一通道 512 而進入腔室電漿區域 520，並可藉由腔室電漿區域 520 中的電漿 (單獨或伴隨 RPS 510) 而激發。腔室電漿區域 520 及/或 RPS 510 的組合在此可稱之為遠端電漿系統。穿孔隔板 (亦稱之為噴灑頭) 553 將腔室電漿區域 520 以及位於噴灑頭 553 下方的基板製程區域 570 分隔開。噴灑頭 553 允許電漿存在於腔室電漿區域 520 中，以避免在基板製程區域 570 中直接激發氣

體，並同時允許激發物種由腔室電漿區域 520 移動至基板製程區域 570。

噴灑頭 553 係位於腔室電漿區域 520 與基板製程區域 570 之間，以允許在腔室電漿區域 520 中產生的電漿流出物 (effluent) (前驅物或其他氣體的激發衍生物) 通過穿過板厚度的複數個穿孔 556。噴灑頭 553 亦具有一或多個中空容積 551，該中空容積 551 中可填滿蒸氣或氣體形式的前驅物 (例如含矽前驅物)，並通過小孔洞 555 而進入基板製程區域 570，但不會直接進入腔室電漿區域 520 中。在所揭示之此實施例中，噴灑頭 553 係較穿孔 556 的最小直徑 550 之長度還要厚。為了維持由腔室電漿區域 520 穿過基板製程區域 570 之激發物種的有效濃度，穿孔的最小直徑 550 之長度 526 可受到限制，其係藉由部分地穿過噴灑頭 553 形成穿孔 556 的較大直徑部分來達成。在所揭示之實施例中，穿孔 556 的最小直徑 550 之長度可以與穿孔 556 的最小直徑為相同數量級 (order of magnitude)，或是更低。

在所示之實施例中，噴灑頭 553 可 (透過穿孔 556) 分配製程氣體，而製程氣體含有氧、氫、及/或氮、及/或透過腔室電漿區域 520 中的電漿所激發之製程氣體的電漿流出物。在實施例中，RPS 510 及/或腔室電漿區域 520 中所激發的製程氣體包括氨 (NH_3) 及氮 (N_2) 及/或氫 (H_2)，其具有相對的流速而造成預定的氮：氫原子流量比率。一般來說，通過第一通道 512 而導入 RPS 510

及/或腔室電漿區域 520 的製程氣體可含有下列一或多種：氧 (O_2)、臭氧 (O_3)、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 N_xH_y (包括 N_2H_4)、矽烷、二矽烷、TSA 及 DSA。製程氣體亦可包括載氣，例如氫、氫、氮 (N_2) 等。第二通道 513 亦可輸送製程氣體及/或載氣，及/或用於移除來自生長或剛沉積膜的不期望成分之膜固化氣體。電漿流出物可包括離子化或中性的製程氣體衍生物，並參照所導入之製程氣體的原子組成而亦可在此稱之為自由基氧前驅物及/或自由基氮前驅物。

在實施例中，穿孔 556 的數量係介於約 60~約 2000。穿孔 556 可具有多種形狀，但通常為最簡單製成的圓形。在所揭示之實施例中，穿孔 556 的最小直徑 550 為約 0.5 mm~約 20 mm，或是介於約 1 mm~約 6 mm。選擇穿孔的剖面形狀亦為選擇上的自由，其可製為圓錐形的、圓柱形或兩種形狀之組合。在不同實施例中，用於將氣體導引進入基板製程區域 570 的小孔洞 555 數量係介於約 100~約 5000，或是約 500~約 2000。小孔洞 555 的直徑可介於約 0.1 mm~約 2 mm。

第 5B 圖為根據所揭露之實施例而與製程腔室一同使用的噴灑頭 553。噴灑頭 553 相應於第 5A 圖中的噴灑頭。穿孔 556 係描繪為在噴灑頭 553 底部具有較大內徑 (ID)，在頂部具有較小 ID。小孔洞 555 係實質均勻地分佈在噴灑頭的表面上，甚至在穿孔 556 的周圍，其相對於此處所述之其他實施例而協助提供更為均勻的混

合。

當通過噴灑頭 553 中的穿孔 556 而抵達的電漿流出物，與源自中空容積 551 而通過小孔洞 55 抵達的含矽前驅物結合時，基板製程區域 570 中由基座（圖中未示）所支撐的基板上係產生示範性膜。雖然基板製程區域 570 可經配備而支撐用於其他製程（例如固化）的電漿，但在示範性膜生長期間並不存在有電漿。

電漿可在噴灑頭 553 上方的腔室電漿區域 520 或是噴灑頭 553 下方的基板製程區域 570 中點燃。電漿係存在於腔室電漿區域 520 中，以由含氮-氫氣體之流入而產生自由基氮前驅物。典型處於射頻（RF）範圍的 AC 電壓係施加在製程腔室之傳導性頂部部分 521 以及噴灑頭 553 之間，以在沉積過程中於腔室電漿區域 520 內點燃電漿。RF 功率供應器產生 13.56 MHz 的高 RF 頻率，但亦可單獨產生其他頻率，或是伴隨 13.56 MHz 頻率產生其他頻率。

當基板製程區域 570 中的底部電漿開啟以固化一膜或是清潔環繞基板製程區域 570 的內部表面時，頂部電漿係使其處於低值或是無功率。基板製程區域 570 中的電漿係藉由在噴灑頭 553 與基座或是腔室底部之間施加 AC 電壓而點燃。在電漿存在的同時，清潔氣體可導入基板製程區域 570 中。

基座可具有熱交換通道，而熱交換流體係流經該通道以控制基板的溫度。此配置係允許基板溫度被冷卻或是

加熱，以維持相對低溫（室溫～約 120°C）。熱交換流體可包括乙二醇及水。基座的晶圓支撐盤（較佳為鋁、陶瓷或其組合）亦可電阻式地加熱以達到相對高的溫度（約 120°C～約 1100°C），其係使用嵌設的單環嵌設加熱器元件，該元件係配置以採平行同心圓的形式而繞兩個全幅圈（full turn）。加熱器元件的外部部分可相鄰於支撐盤的周圍，而內部部分係沿著具有較小半徑的同心圓路徑。通往加熱器元件的接線係通過基座的軸桿。

基板製程系統係由系統控制器所控制。在一示範性實施例中，系統控制器包括硬碟機、軟碟機及處理器。處理器包含單板電腦（SBC）、類比及數位輸入/輸出板、介面板及步進馬達控制器板。CVD 系統的多個部件符合 VME（Versa Modular European）標準，該標準界定板、卡片機架及連接器尺寸與類型。VME 標準亦界定匯流排結構為 16 位元資料匯流排與 24 位元位址匯流排。

系統控制器係控制 CVD 機器的所有活動。系統控制器執行系統控制軟體，該軟體為儲存在電腦可讀取媒體中的電腦程式。較佳的，該媒體為硬碟機，但該媒體可以為其他類型的記憶體。電腦程式包括指令組，該指令組係指定特定製程的時序、氣體混合物、腔室壓力、腔室溫度、RF 功率層級、承座（susceptor）位置及其他參數。儲存在其他記憶體裝置（例如包括軟碟或其他另外適合的磁碟機）中的其他電腦程式亦可用於指示該系統控制器。

可以使用藉由系統控制器執行的電腦程式產品來實施在基板上沉積膜堆疊的製程，或是用於清潔腔室的製程。電腦程式碼可以採用任何習知的電腦可讀取程式語言來撰寫：例如 68000 組合語言、C、C++、Pascal（帕斯卡程式語言）、Fortran（福傳程式語言）或其他。適合的程式碼可使用傳統的文字編輯器鍵入單一檔案或多個檔案中，並儲存或包含在電腦可使用的媒體中，例如電腦的記憶體系統。若所鍵入的程式碼文字為高階語言，則程式碼經過編譯，所得到的編譯程式碼係接著與預編譯的 Microsoft Windows® 常式庫之目標碼連結。為了執行該連結且經編譯的目標碼，系統使用者係呼叫該目標碼，使得該電腦系統將程式碼存貯在記憶體中。CPU 接著讀取並執行該程式碼，以執行在程式中所識別出的任務。

使用者與控制器之間的界面係透過平板觸摸感測型顯示器。在較佳實施例中，係使用兩個監視器，一個裝設在無塵室壁中，以供操作者使用，另一個裝在壁後方，以供維修技師使用。兩個顯示器可同時顯示相同的資訊，而在此狀況下，僅有一個顯示器在一時間內可以接受輸入。為了選擇特定的螢幕或是功能，操作者觸碰該觸摸感測型顯示器的指定區域。觸碰的區域會改變其加強顯示顏色，或是顯示新的選單或是螢幕，以確認操作者與觸摸感測型顯示器之間的溝通。除了觸摸感測型顯示器以外，或者是取代觸摸感測型顯示器，可使用其他

裝置，例如鍵盤、滑鼠或是其他的指向裝置或溝通裝置，以允許使用者與系統控制器溝通。

在此所使用的「基板」可以為支撐基板，且在其上形成多個層，或是沒有形成多個層。支撐基板可以為具有多種摻雜濃度及輪廓的絕緣體或是半導體，並且例如可以為積體電路製造中所使用的半導體基板類型。「氧化矽」層可包括少數濃度的其他元素成分，例如氮、氫、碳及其類似者。在本發明的部分實施例中，氧化矽基本上由矽與氧組成。處於激發態的氣體係描述一氣體，其中至少部分的氣體分子處於振動激發態、解離態及/或游離態。氣體（或前驅物）可以為二或多種氣體（前驅物）的組合。「溝槽」一詞係貫穿使用，而並未暗示蝕刻的幾何形狀為具有大的水平深寬比。由表面上方看來，溝槽可以為圓形、橢圓形、多角形、矩形或多種其他形狀。「通孔（via）」一詞係用於描述低深寬比的溝槽，其可以填充或不填充有金屬，以形成垂直電連接。「前驅物」一詞係用於描述參與反應的任何製程氣體（或是蒸發態液滴），以用於自表面移除或是沉積物質。

已描述數種實施例，該技術領域具有通常知識者將瞭解可使用多種變化形式、替代構造及等效物，而不會偏離本發明之精神。此外，並未對數種已知的製程及元件進行描述，以避免不必要地模糊本發明。因此，上方的描述不應對本發明的範疇造成限制。

應理解除非內文特別指明，提供之數值範圍到下限單

位的十分之一亦明確揭露出介於此範圍上限與下限的中間值。論述範圍內的任一論述值或中間值與其他論述值或中間值間的較小範圍也包含在內。較小範圍的上限與下限可各自涵蓋在此範圍內或排除在外，且本發明亦包含每一種包含較小範圍之上限及/或下限的範圍，取決於論述範圍中特別排除的限制。當論述範圍包括限制之一或二者時，排除這些限制的範圍亦包含在內。

在此和所附申請專利範圍使用的單數形式(「一」與「該」)包括複數意涵，除非內文另清楚指明。例如，指稱之「一製程」包括複數個此類製程，「該前驅物」包括一或多個前驅物和熟諳此技藝者所知的均等物等。

再者，本說明書和以下申請專利範圍採用的「包含」與「包括」等字詞意指存有所述之特徵、整體、元件或步驟，但並不排除另有一或多個其他特徵、整體、元件、步驟、動作或群組。

【圖式簡單說明】

本發明之本質和優點在參閱說明書其餘部分與所附圖式後將更清楚易懂，其中，各圖式中相同的元件符號表示類似的元件。在某些例子中，與元件符號相關的下標(sublabel)與連字號(hyphen)代表多個類似元件的其中一個。若文中指稱元件符號，而非特定指出現有之下標，則表示其是指所有此類的類似元件。

第 1 圖，為一流程圖，係繪示根據本發明實施例之用於製造氧化矽膜的選擇步驟。

第 2 圖，為膜收縮量與補充的 N₂ 流速的相依圖。

第 3 圖，為另一流程圖，係繪示根據本發明實施例之用於在基板間隙中形成氧化矽膜的選擇步驟。

第 4 圖，顯示根據本發明實施例之基板製程系統。

第 5A 圖，顯示根據本發明實施例之基板製程系統。

第 5B 圖，顯示根據本發明實施例之基板製程腔室的噴灑頭。

【主要元件符號說明】

100	方法	102,104,106,108,110	步驟
300	方法	302,304,306,308,310	步驟
400	系統	402	FOUPs
404	機械手臂	406	等待區域
408a-f	製程腔室	410	機械手臂
500	製程腔室	510	遠端電漿系統/RPS
511	氣體入口組件	512	第一通道
513	第二通道	520	腔室電漿區域
521	蓋/頂部部分	524	絕緣環
526	長度	550	最小直徑
551	中空容積	553	穿孔隔板/噴灑頭
555	小孔洞	556	穿孔

201137976

570 基板製程區域

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：99143503

※申請日期：2010年12月13日

※IPC分類：

H01L 21/316 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

調整自由基組成以改善化學氣相沉積之方法

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION IMPROVEMENTS THROUGH
RADICAL-COMPONENT MODIFICATION

二、中文發明摘要：

本發明係描述一種形成氧化矽層的方法。該方法可包括下列步驟：混合無碳含矽前驅物與自由基氮前驅物；以及在基板上沉積含矽-氮層。自由基氮前驅物係在電漿中形成，其係藉由將氮與氮 (N_2) 及/或氫 (H_2) 流入電漿中，以允許調整氮/氫比率。含矽-氮層可以轉化為含矽-氧層，其係藉由固化與退火該膜而達成。

三、英文發明摘要：

A method of forming a silicon oxide layer is described. The method may include the steps of mixing a carbon-free silicon-containing precursor with a radical-nitrogen precursor, and depositing a silicon-and-nitrogen-containing layer on a substrate. The radical-nitrogen precursor is formed in a plasma by flowing ammonia and nitrogen (N_2) and/or hydrogen (H_2) into the plasma in order to allow adjustment of the nitrogen/hydrogen ratio. The silicon-and-nitrogen-containing layer may be converted to a silicon-and-oxygen-containing layer by curing and

201137976

annealing the film.

七、申請專利範圍：

1. 一種在一基板製程腔室中之一無電漿基板製程區域內的一基板上形成一介電層的方法，該方法包括：

將一含氮-氫氣體 (nitrogen-and-hydrogen-containing gas) 流入一電漿區域中，以產生一自由基氮前驅物，其中該含氮-氫氣體包括氮與氫 (N_2)，且具有進入該電漿區域的一氮：氫原子流量比率為高於 1：3；

在該無電漿基板製程區域中使一無碳含矽前驅物與該自由基氮前驅物結合；以及

在該基板上沉積該介電層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該含氮-氫氣體更包括氫 (H_2)。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該氮：氫原子流量比率係高於或約 1：2。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該無碳含矽前驅物包括一含矽-氮前驅物。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該無碳含矽前驅物包括 $N(SiH_3)_3$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該介電層包括無碳 Si-N-H 層。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包括固化該介電層的一操作，其係藉由在一含臭氧周圍環境 (atmosphere) 中將該基板的一溫度維持在小於或約 400 °C 的一固化溫度。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包括在一含氧周圍環境中，將該基板的一溫度升高至高於或約 600 °C 的一氧退火溫度，且該含氧周圍環境包括一或多種氣體，該一或多種氣體係選自於由原子氧、臭氧及水蒸氣 (H₂O) 所組成之群組。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電漿區域位於一遠端電漿系統中。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該電漿區域為藉由一噴灑頭而與該無電漿基板製程區域分隔開的該基板製程腔室的一分隔部分。

11. 一種在一基板製程腔室中之一無電漿基板製程區域內的一基板上形成一介電層的方法，該方法包括：

將一含氮-氫氣體流入一電漿區域中，以產生一自由

基氮前驅物，其中該含氮-氫氣體包括氮與氫 (H_2)，且具有進入該電漿區域的一氮：氫原子流量比率為低於 1：3；

在該無電漿基板製程區域中使一無碳含矽前驅物與該自由基氮前驅物結合；以及

在該基板上沉積該介電層。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該含氮-氫氣體更包括氮 (N_2)。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該氮：氫原子流量比率係低於或約 1：4。

14. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該無碳含矽前驅物包括一含矽-氮前驅物。

15. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該無碳含矽前驅物包括 $N(SiH_3)_3$ 。

16. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該介電層包括無碳 Si-N-H 層。

17. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，更包括固化該介電層的一操作，其係藉由在一含臭氧周圍環境中將該

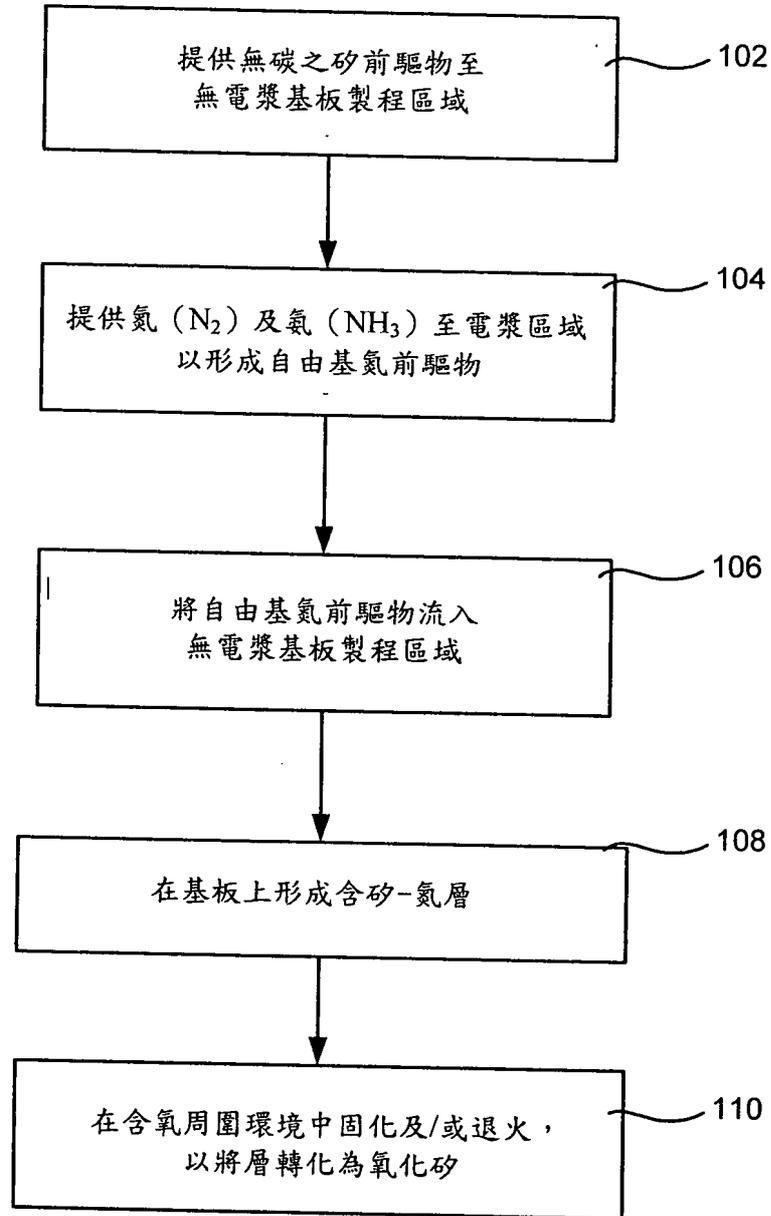
基板的一溫度維持在小於或約 400°C 的一固化溫度。

18. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，更包括退火該基板的一操作，其係藉由在一含氧周圍環境中，將該基板的一溫度升高至高於或約 600°C 的一氧退火溫度，且該含氧周圍環境包括一或多種氣體，該一或多種氣體係選自於由原子氧、臭氧及水蒸氣 (H₂O) 所組成之群組。

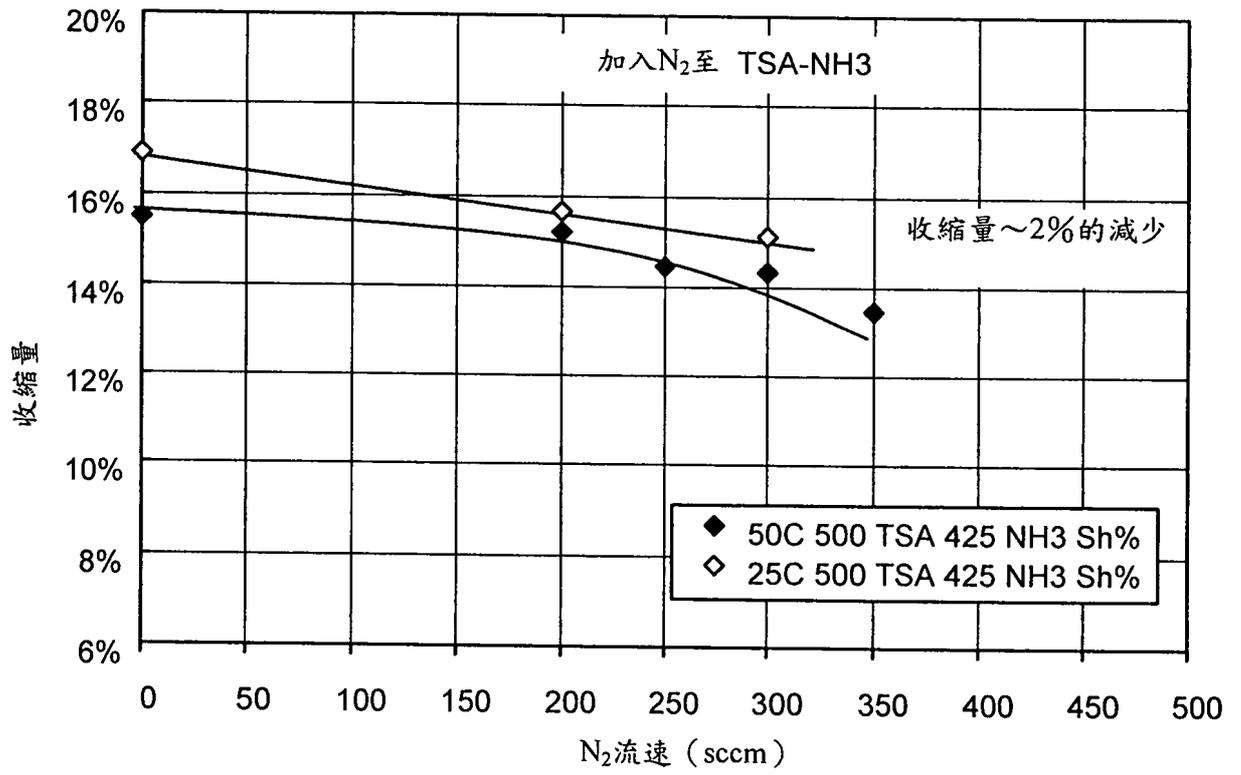
19. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該電漿區域位於一遠端電漿系統中。

20. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該電漿區域為藉由一噴灑頭而與該無電漿基板製程區域分隔開的該基板製程腔室的一分隔部分。

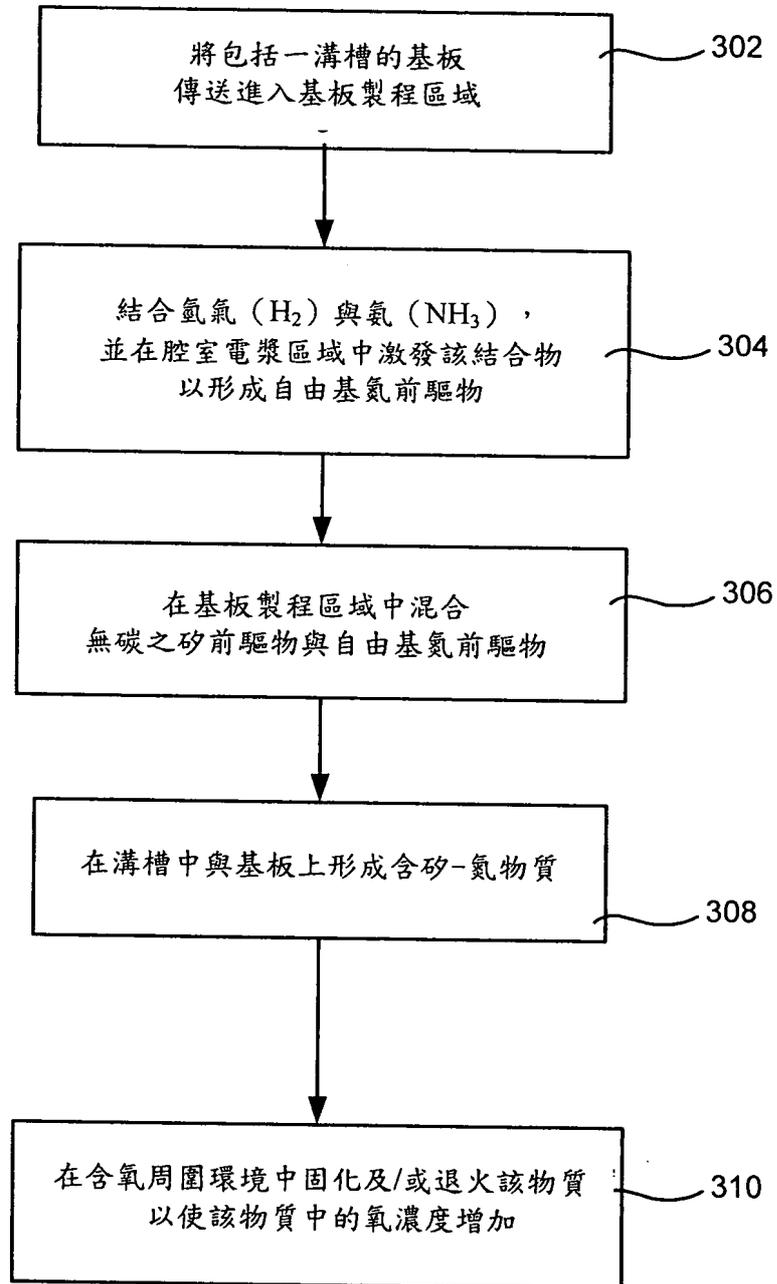
100



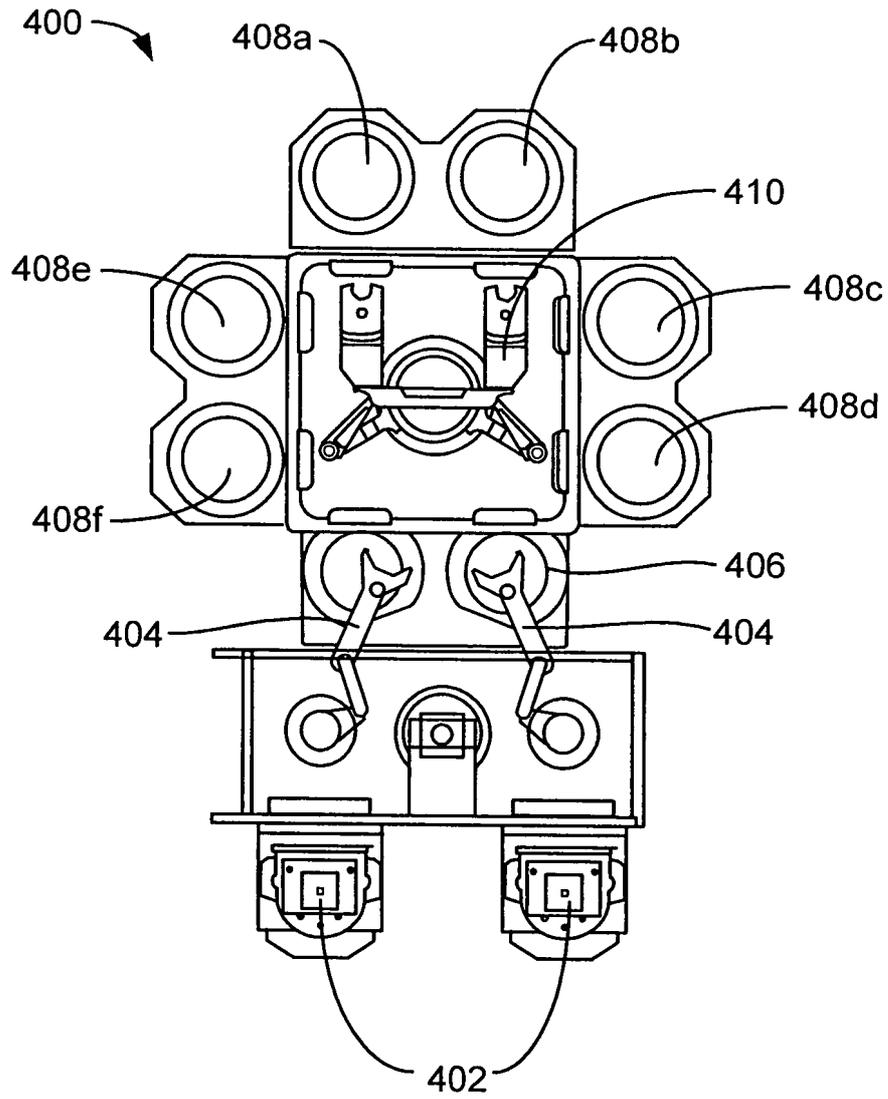
第1圖



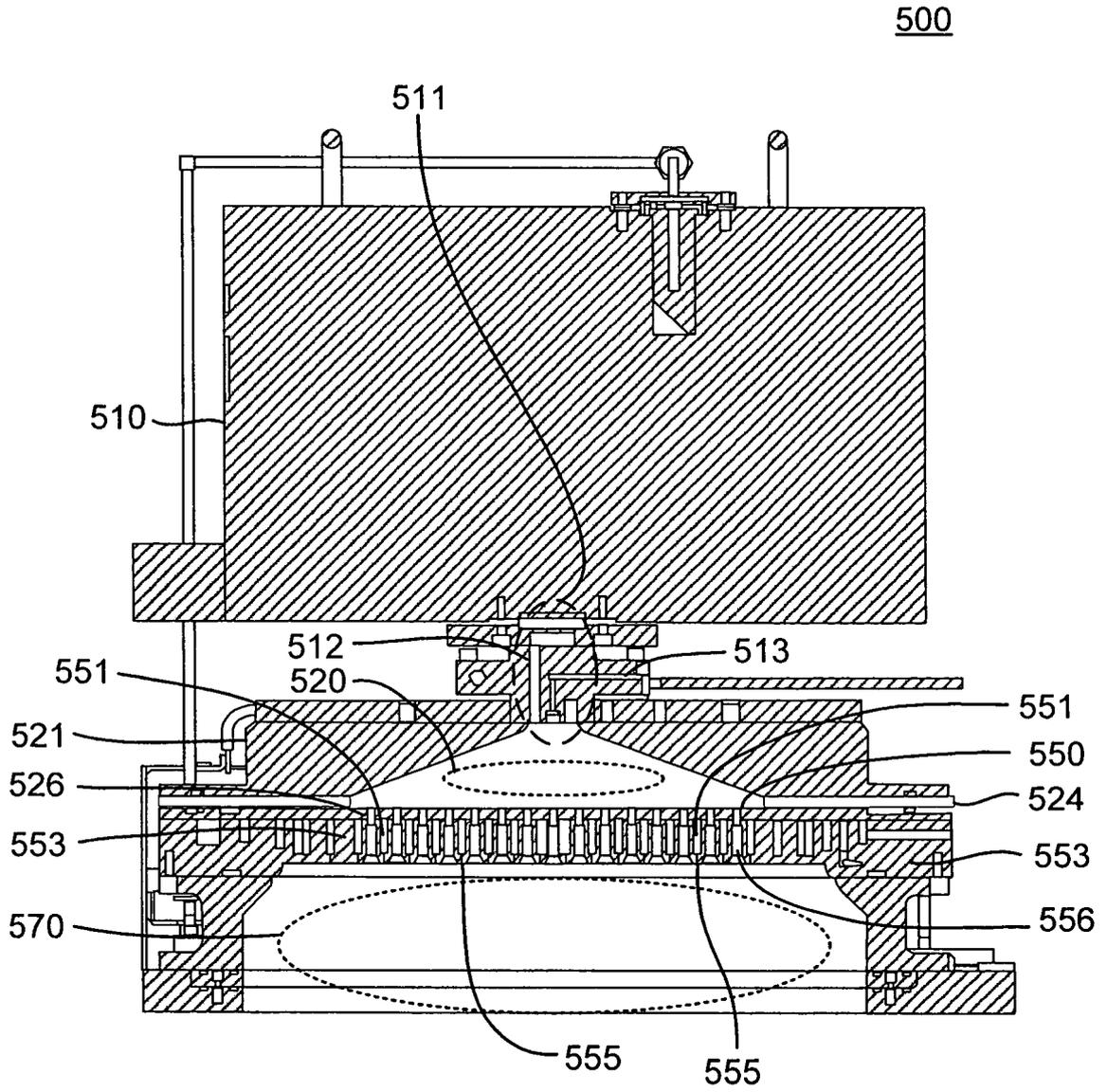
第2圖

300

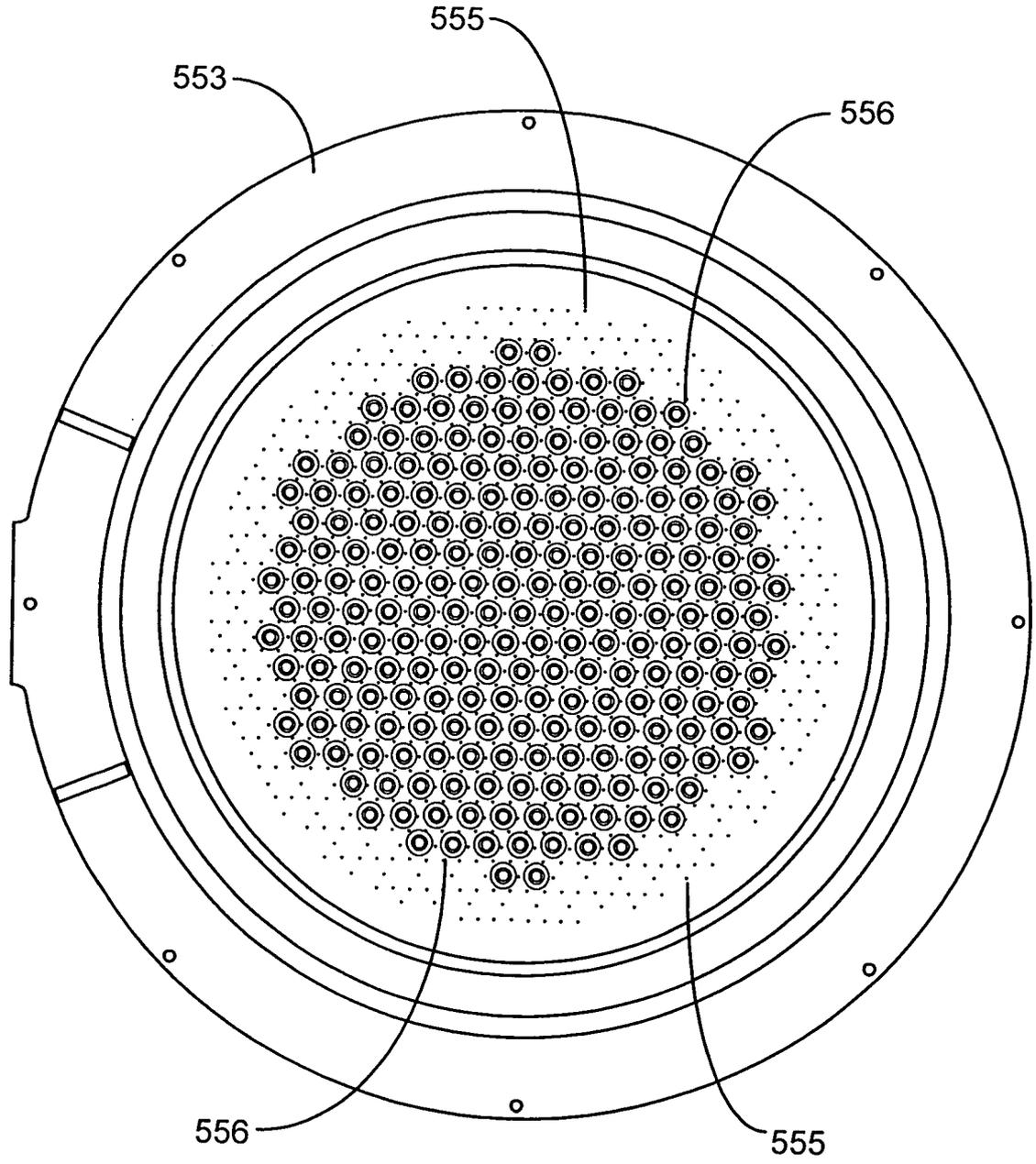
第3圖



第4圖



第5A圖



第5B圖

