



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107109643 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201580064621.9

(22)申请日 2015.12.15

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107109643 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据  
62/100,888 2015.01.07 US  
14/635,589 2015.03.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2015/065846 2015.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/111815 EN 2016.07.14

(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 斯里尼瓦斯·D·内曼尼

埃莉卡·陈 卢多维克·戈代  
薛君 怡利·Y·叶

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理  
有限公司 11006  
代理人 徐金国 赵静

(51)Int.Cl.  
G23C 16/40(2006.01)  
G23C 16/56(2006.01)  
G23C 16/04(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102498551 A, 2012.06.13,  
CN 101418438 A, 2009.04.29,  
CN 101419914 A, 2009.04.29,  
CN 102714156 A, 2012.10.03,  
CN 103038868 A, 2013.04.10,  
US 2014273530 A1, 2014.09.18,

审查员 刘琼

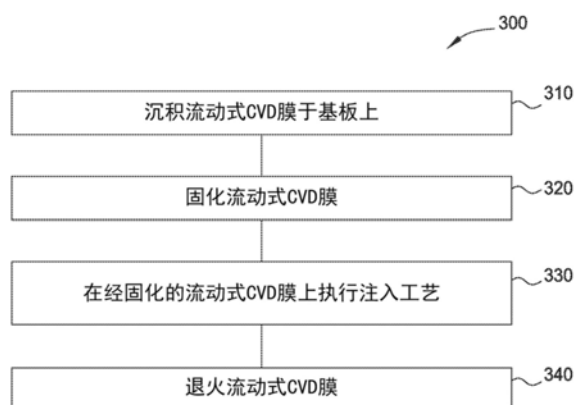
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

### (54)发明名称

高质量流动式化学气相沉积膜的先进工艺  
流程

### (57)摘要

本文所述实施方式涉及用于形成流动式化学气相沉积(FCVD)膜的方法,该方法适于高深宽比缝隙填充应用。所述多种处理流程包括处理沉积的FCVD膜以改善介电膜密度与材料组成而使用的离子注入工艺。可用多种次序组合来应用离子注入工艺、固化工艺与退火工艺以在器件材料热收支内的温度下形成具有改良密度的介电膜。改善膜质量特性包括与传统FCVD膜形成工艺相比降低的膜应力与减少的膜收缩。



1. 一种用于形成流动式化学气相沉积膜的方法,所述方法依序包括以下步骤:  
通过在100℃或小于100℃的温度下且在0.5托与10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物及含氧前驱物而形成介电膜于基板上;  
通过在离子注入工艺中暴露所述介电膜至氧离子以 $\text{NH}_x$ 的方式自所述基板除气;  
暴露所述介电膜至氧自由基以固化所述介电膜;以及  
通过在小于500℃的温度下暴露所述介电膜至水蒸汽来退火所述介电膜。
2. 如权利要求1所述的方法,其中原位执行所述离子注入工艺于所述处理腔室中。
3. 如权利要求2所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。
4. 如权利要求1所述的方法,其中所述氧自由基通过激发臭氧前驱物而形成。
5. 如权利要求1所述的方法,其中异位执行所述离子注入工艺于离子注入腔室中,所述离子注入腔室与所述处理腔室分隔。
6. 如权利要求5所述的方法,其中所述基板在没有破坏真空的情况下自所述处理腔室被传送至所述离子注入腔室。
7. 如权利要求6所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。
8. 一种用于形成流动式化学气相沉积膜的方法,所述方法依序包括以下步骤:  
通过在100℃或小于100℃的温度下且在0.5托与10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物与含氧前驱物而形成介电膜于基板上;  
暴露所述介电膜至氧自由基以固化所述介电膜;  
通过在离子注入工艺中暴露所述介电膜至氧离子以 $\text{NH}_x$ 的方式自所述基板除气;以及  
通过在小于500℃的温度下暴露所述介电膜至水蒸汽来退火所述介电膜。
9. 如权利要求8所述的方法,其中原位执行所述离子注入工艺于所述处理腔室中。
10. 如权利要求9所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。
11. 如权利要求8所述的方法,其中异位执行所述离子注入工艺于离子注入腔室中,所述离子注入腔室与所述处理腔室分隔。
12. 如权利要求11所述的方法,其中所述基板在没有破坏真空的情况下自所述处理腔室被传送至所述离子注入腔室。
13. 如权利要求12所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。
14. 一种用于形成流动式化学气相沉积膜的方法,所述方法依序包括以下步骤:  
通过在100℃或小于100℃的温度下且在0.5托与10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物与含氧前驱物而形成介电膜于基板上;  
暴露所述介电膜至氧自由基以固化所述介电膜;  
通过在小于500℃的温度下暴露所述介电膜至水蒸汽来退火所述介电膜;以及  
通过在离子注入工艺中暴露所述介电膜至氧离子以 $\text{NH}_x$ 的方式自所述基板除气。
15. 如权利要求14所述的方法,其中异位执行所述离子注入工艺于离子注入腔室中,所述离子注入腔室与所述处理腔室分隔。
16. 如权利要求15所述的方法,其中所述基板在没有破坏真空的情况下自所述处理腔室被传送至所述离子注入腔室。
17. 如权利要求16所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。
18. 如权利要求14所述的方法,其中原位执行所述离子注入工艺于所述处理腔室中。

19. 如权利要求18所述的方法,其中在小于500℃的温度下执行所述离子注入工艺。

## 高质量流动式化学气相沉积膜的先进工艺流程

### [0001] 背景

#### 技术领域

[0002] 本公开内容的实施方式一般涉及用于形成介电材料于基板上的方法。更特定而言,本文提供的实施方式形成高质量流动式化学气相沉积 (FCVD) 膜的处理流程。

#### 背景技术

[0003] 在半导体处理中,以持续降低的特征尺寸制造器件。通常,用于在这些先进技术节点处制造组件的特征包括高深宽比结构,且通常必须以绝缘材料填充高深宽比结构间的缝隙。缝隙填充应用中使用绝缘材料的实例包括浅槽隔离、金属间介电层、钝化层、图案化应用等等。由于器件几何形状缩小且热收支 (thermal budgets) 降低,由现有沉积工艺的限制所致的无孔隙填充高深宽比空间变得越来越困难。

[0004] FCVD膜可被用于高深宽比缝隙填充应用,因为FCVD膜呈现良好的共形性、阶梯覆盖与充分填充高深宽比 (HAR) 空间 ( $HAR > 10:1$ ) 的能力。然而,与热沉积的氧化物相比,沉积的FCVD膜通常呈现低密度。再者,高于约 $500^{\circ}\text{C}$  (例如,高于约 $1000^{\circ}\text{C}$ ) 的温度下的高温退火工艺时常被用于传统FCVD工艺中以改善膜密度。上述温度经常超出器件材料的热收支且可能不适合用于期望应用。此外,高温退火工艺会造成膜收缩并在膜中产生不期望的拉伸应力,这会造成器件缺陷。最后,当期望主要包含氧化物的介电膜时,传统FCVD工艺常常会有等待时间低效的问题。

[0005] 因此,需要形成FCVD膜的改良工艺。

#### 发明内容

[0006] 在一个实施方式中,提供形成流动式CVD膜的方法。方法包括通过在约 $100^{\circ}\text{C}$ 或小于 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下且在约0.5托与约10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物与含氧前驱物而形成介电膜于基板上。方法依序包括在离子注入工艺中通过暴露介电膜至一或多个离子类型来处理介电膜,并接着暴露介电膜至氧自由基 (radical) 以固化介电膜。可通过在小于约 $500^{\circ}\text{C}$ 的温度下暴露介电膜至水蒸汽来退火经固化的介电膜。

[0007] 在另一个实施方式中,提供形成流动式CVD膜的方法。方法包括通过在约 $100^{\circ}\text{C}$ 或小于 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下且在约0.5托与约10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物与含氧前驱物而形成介电膜于基板上。可将形成的介电膜暴露至氧自由基以固化介电膜,并接着在离子注入工艺中通过暴露介电膜至一或多个离子类型而处理介电膜。可通过在小于约 $500^{\circ}\text{C}$ 的温度下暴露介电膜至水蒸汽来退火经处理的介电膜。

[0008] 在又另一实施方式中,提供形成流动式CVD膜的方法。方法包括通过在约 $100^{\circ}\text{C}$ 或小于 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下且在约0.5托与约10托之间的压力下于处理腔室中反应含硅前驱物、含氮前驱物与含氧前驱物而形成介电膜于基板上。可将形成的介电膜暴露至氧自由基以固化介电膜,并接着通过在小于约 $500^{\circ}\text{C}$ 的温度下暴露介电膜至水蒸汽来退火介电膜。可通过在

离子注入工艺中将介电膜暴露至一或多个离子类型来处理经退火的介电膜。

## 附图说明

[0009] 以上简要概述的本公开内容的上述详述特征能够被具体理解的方式、以及本公开内容的更特定描述,可以通过参照实施方式获得,实施方式中的一些实施方式绘示于附图中。然而,应注意,附图仅绘示本公开内容的示例性实施方式,因而不应视为对本公开内容的范围的限制,因为本公开内容可允许其他等同有效实施方式。

[0010] 图1图解根据本文所述一个实施方式的形成FCVD膜方法的操作。

[0011] 图2图解根据本文所述一个实施方式的形成FCVD膜方法的操作。

[0012] 图3图解根据本文所述一个实施方式的形成FCVD膜方法的操作。

[0013] 图4图解根据本文所述一个实施方式的形成FCVD膜方法的操作。

[0014] 图5示意性图示根据本文所述一个实施方式的用于形成FCVD膜的处理设备。

[0015] 图6示意性图示根据本文所述一个实施方式的用于形成FCVD膜的处理设备。

[0016] 图7图示传统形成的FCVD膜与根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的蚀刻速率比较的图。

[0017] 图8系图示传统形成的FCVD膜与根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的氢与氮浓度比较的图。

[0018] 为了便于理解,尽可能地使用了相同的附图标号来标示附图中共通的相同元件。考虑到,一个实施方式的元件与特征在没有进一步描述下可有益地并入其他实施方式。

## 具体实施方式

[0019] 本文所述实施方式涉及用于形成流动式化学气相沉积 (FCVD) 膜的方法,该方法适于高深宽比缝隙填充应用及其他应用。所述的多种工艺流程包括用于处理沉积的FCVD膜以改善介电膜密度与材料组成的离子注入工艺。可以多种次序组合来应用离子注入工艺、固化工艺与退火工艺以在不超出器件材料热收支的温度下形成具有改良密度的介电膜。改良膜质量特性包括与传统FCVD膜形成工艺相比降低的膜应力与减少的膜收缩。

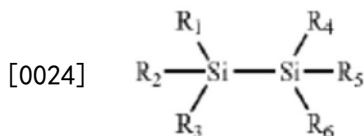
[0020] 图1图解形成FCVD膜的方法100的操作。在操作110下,将FCVD膜沉积于基板上。基板通常具有HAR特征形成于基板上,且一或多个处理腔室可被用来沉积FCVD膜于基板上。可利用高密度等离子体CVD系统、等离子体增强CVD系统和/或次气压CVD系统及其他系统来形成流动式层。可调适以形成流动式氧化物层的CVD系统实例包括ULTIMA HDPCVD®系统与PRODUCER®ETERNACVD®系统,两者皆可自Applied Materials, Inc. (Santa Clara, California) 取得。应预期,亦可应用其他制造商的其他适当CVD系统。

[0021] 沉积的介电膜通常在较低等离子体功率下更具流动性,且当提高等离子体功率时自流动性转移至共形性。举例而言,当等离子体功率由约1000瓦降低至约100瓦或更低(诸如,约900、800、700、600或500瓦或更低)时,维持在处理腔室的处理区域中的含氩等离子体可产生更具流动性的氧化硅层,而当等离子体功率自约1000瓦或更高(诸如,约1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700瓦或更高)增加时,维持在处理腔室的处理区域中的含氩等离子体可产生更具共形性的层。由于等离子体功率由低至高增加,自流动性至共形性沉积膜的转变可为相当平顺且连续的,或者通过相对分散的阈值。可调整等离子体功率(单独

或者除其他沉积参数以外)以选择沉积膜的共形性与流动性性质之间的平衡。

[0022] 在上面形成有高深宽比特征的基板上形成氧化物层的一工艺实例包括含聚硅氧(silicone)前驱物与含氧前驱物在约100℃或更低温度下的反应以形成流动式氧化物层。适当的含硅前驱物包括有机硅前驱物。有机硅前驱物具有低于8的碳原子与硅原子的比例。包括含硅前驱物的适当有机硅化合物可具有0至约6的氧与硅原子的比例,且可包括Si-O-Si键合,Si-O-Si键合促进形成带有降低的来自碳与羟基基团污染的SiO<sub>x</sub>膜。

[0023] 适当的有机硅化合物可为硅氧烷(siloxane)化合物,诸如三乙氧基硅氧烷、四甲氧基硅氧烷、三甲氧基硅氧烷、六甲氧基-二硅氧烷、八甲氧基三硅氧烷和/或八甲氧基十二硅氧烷;具有一或多个氮基团的硅氮氧烷(silazoxane)化合物,诸如六甲氧基二硅氮氧烷、甲基六甲氧基二硅氮氧烷、氯六甲氧基二硅氮氧烷、六乙氧基-二硅氮氧烷、九甲氧基三硅氮氧烷与八甲氧基环硅氮氧烷;包括一或多个卤素基团(诸如,氟、氯、溴或碘)的卤代硅氧烷化合物,诸如四氯硅烷、二氯二乙氧基硅氧烷、氯三乙氧基硅氧烷、六氯二硅氧烷和/或八氯三硅氧烷;及胺基硅烷,诸如三硅基胺、六甲基二硅氮烷、杂氮硅三环(silatrane)、四(二甲基胺基)硅烷、双(二乙基胺基)硅烷、三(二甲基-胺基)氯硅烷与甲基杂氮硅三环。适当的有机硅化合物亦可为二硅烷,诸如烷氧基二硅烷、烷氧基-烷基二硅烷和烷氧基-乙酰氧基二硅烷,该硅氧烷化合物包括具有下方一般结构的化合物:



[0025] 其中R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>可分别为C<sub>1-3</sub>烷氧基基团、C<sub>1-3</sub>烷基基团或乙酰氧基基团,其中至少一个R<sub>1-6</sub>为烷氧基基团或乙酰氧基基团。

[0026] 适当的有机硅化合物亦可包括具有烷基与烷氧基基团的环二硅烷,诸如具有至少一个烷基与烷氧基基团的丁硅烷、戊硅烷、己硅烷、庚硅烷、辛硅烷等等。实例包括八甲基-1,4-二恶烷基-2,3,5,6-四硅杂环己烷(octamethyl-1,4-dioxa-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane);1,4-二恶烷基-2,3,5,6-四硅杂环己烷(1,4-dioxa-2,3,5,6-tetrasilacyclohexane);与1,2,3,4,5,6-六甲氧基-1,2,3,4,5,6-六甲基环己硅烷等其他烷氧基-烷基环硅烷。适当的有机硅化合物亦包括有机环硅烷,诸如环丁硅烷、环戊硅烷、环己硅烷、环庚硅烷、环辛硅烷与其他相似化合物。

[0027] 含氧前驱物可包括分子氧(O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)、氮-氧化合物(诸如,N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>O)、氢-氧化合物(诸如,水或过氧化物)、碳-氧化合物(诸如,一氧化碳或二氧化碳)与其他含氧前驱物。含氧前驱物亦可包括远程产生并与有机硅前驱物一起导入的原子氧和/或氧自由基。若期望,可将载气(诸如,氮、氖、氩和/或氢)与有机硅前驱物、含氧前驱物或两者混合。可在引导至处理腔室之前激发含氧前驱物,例如利用远程等离子体源激发含氧前驱物,远程等离子体源可包括热解离、紫外光解离、RF、DC与/或微波解离。在一个实施方式中,可将4-6kW的RF功率耦接至900-1,800sccm的氩与600-1,200sccm的分子氧流动。加热温度范围可在室温至约1100℃。

[0028] 通常经由不同路径引导含硅前驱物与含氧前驱物至处理腔室以避免处理腔室外的反应。可在约800mgm至约1,600mgm的液体等同流动速率下将含硅前驱物如同气体般引导至处理腔室。可包括约600sccm至约2,400sccm的流动速率下的氮作为载气。可在约3sLm与

约20sLm之间的流动速率下将激发的含氧前驱物引导至处理腔室。前驱物反应以沉积流动式氧化物层于具有图案化抗蚀剂材料的基板上。流动式氧化物流动以填充图案化基板中的凹部。在一个实施方式中,沉积流动式氧化物层至200-400 Å的厚度,流动式氧化物层可为氧化硅,以覆盖基板上形成的特征以及特征之间的缝隙。

[0029] 在约-10°C与约150°C之间(例如,约30°C与约100°C之间,例如约65°C)的处理温度下,与约0.5托至约10托的压力下,含硅前驱物,例如,有机硅前驱物,可被用来形成流动式层。可在约10sccm与约1800sccm之间(例如,约600sccm与约1600sccm之间,例如约1400sccm)的流动速率下提供含硅前驱物。可在约10mgm与约1,500mgm之间(例如,约1,000mgm)的流动速率下提供含氧前驱物。

[0030] 亦可在约600sccm与约1,250sccm之间(例如,约800sccm)的流动速率下自自由基源提供含氮前驱物,含氮前驱物例如,氮-基自由基前驱物。据信硅基气体与自由基气体两者以上述范围的较高数值的流动速率可改善膜的流动能力并改善沉积FCVD膜的机械强度。在某些实施方式中,有机硅前驱物流动速率与氮-基自由基流动速率的比例可为自约1:1至约10:1,例如约2:1。举例而言,氮-基自由基气体可衍生自氨或其他适当的含氮前驱物。

[0031] 在其他实施方式中,膜可包括而不限于含硅膜。举例而言,沉积的FCVD膜可由SiC、SiO、SiCN、SiO<sub>2</sub>、SiOC、SiOCN、SiON和/或SiN所构成。膜的组成取决于前驱物气体的组成。举例而言,可通过利用(二甲基硅基)(三甲基硅基)甲烷、六甲基二硅烷和/或三甲基硅烷来沉积SiC膜。举例而言,可通过利用TEOS和/或二硅氧烷来沉积SiO/SiO<sub>2</sub>膜。举例而言,可通过利用三(二甲基胺基)硅烷、双(二甲基胺基)甲基硅烷和/或(二甲基胺基)二甲基硅烷来沉积SiCN膜。举例而言,可通过利用三(二甲基胺基)硅烷、双(二甲基胺基)甲基硅烷、(二甲基胺基)二-甲基硅烷、三(二甲基胺基)硅烷、双(二甲基胺基)甲基硅烷和/或(二甲基胺基)二甲基硅烷来沉积SiOC膜。举例而言,可通过利用三(二甲基胺基)硅烷、双(二甲基胺基)甲基硅烷和/或(二甲基胺基)二甲基硅烷来形成SiOCN膜。举例而言,可通过利用二硅氧烷或三硅基胺来形成SiON膜。举例而言,可通过利用三硅基胺(TSA)来沉积SiN膜。硅烷亦可为与一或多个诸如以上所述的含氮前驱物一同应用的适当前驱物。

[0032] 在操作120下,可在基板上执行注入工艺以修饰操作110中沉积的FCVD膜。注入工艺通常将离子类型并入FCVD膜以破坏可能存在于FCVD膜中的现存不稳定键。可在执行FCVD沉积工艺的相同处理腔室中原位执行注入工艺,或在分隔的离子注入腔室异位执行注入工艺。

[0033] 现在参照图5,示意性地图示原位注入设备500。设备500包括负载锁定腔室502、传送腔室504与处理腔室506。负载锁定腔室502可经构造以自大气环境接收基板。负载锁定腔室502经构造以在传送基板至传送腔室504之前产生真空环境,传送腔室504耦接至负载锁定腔室502。传送腔室504可包括机器人,机器人用以自负载锁定腔室502传送基板至处理腔室506。处理腔室506可为上述示例处理腔室的任一者,且处理腔室506可经构造以具备适当设备以执行原位注入工艺。举例而言,除了那些用来形成FCVD膜的前驱物以外,多种前驱物可经离子化并注入于FCVD膜中。适当的前驱物实例包括BF<sub>3</sub>、BI<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、PH<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>、Ar、Xe、Kr、Ne、He、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CH<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、AsF<sub>5</sub>、碳硼烷、PF<sub>3</sub>与PF<sub>5</sub>等等。更明确地,离子类型可包括He<sup>+</sup>、H<sub>3</sub><sup>+</sup>、H<sub>2</sub><sup>+</sup>、H<sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>、F<sup>+</sup>、C<sup>+</sup>、CF<sub>x</sub><sup>+</sup>、CH<sub>x</sub><sup>+</sup>、C<sub>x</sub>H<sub>y</sub><sup>+</sup>、N<sup>+</sup>、B<sup>+</sup>、BF<sub>2</sub><sup>+</sup>、B<sub>2</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup>、Xe<sup>+</sup>与分子碳、硼、或碳化硼离子。可在FCVD膜沉积工艺过程中执行注入工艺,或可在FCVD膜沉积工艺之后执行注入

工艺。

[0034] 图6示意性地图示异位注入设备600。相似于设备500,设备600包括负载锁定腔室602、传送腔室604与处理腔室606。设备600亦包括离子注入设备608。在已经于处理腔室606中的基板上沉积FCVD膜之后,可自处理腔室606传送基板穿过传送腔室604并定位于离子注入设备608中。离子注入设备608的实例包括传统的离子注入设备,诸如等离子体浸没离子注入设备与射束线离子注入设备。一个等离子体浸没离子注入设备实例为P3i系统。另一个等离子体离子注入设备实例为VARIAN **VIISTA**<sup>®</sup> PLAD<sup>™</sup>系统。一个射束线离子注入设备实例为VARIAN **VIISTA**<sup>®</sup> Trident,皆可自Applied Materials, Inc. (Santa Clara, CA) 取得。应预期来自其他制造商的其他相似设置设备亦可用来执行本文所述实施方式。

[0035] 多种离子注入特征可经构造以提供期望的注入分布。举例而言,可依期望的应用(例如,修饰用于浅沟槽隔离的FCVD膜)来改变离子类型、离子浓度、离子注入温度与注入能量。可自多种前驱物材料(诸如,含氢材料、含氮材料、含氟材料、含氯材料、含氧材料、含氮材料、含硅材料、含磷材料、含硼材料、与含砷材料等等)来产生适当的离子类型。可在小于约500℃(例如,约200℃与约400℃之间)的温度下执行热离子离子注入。亦可在更低温度(例如,室温等等)下执行热离子离子注入。离子浓度与注入能量通常将取决于被注入的物质类型以及FCVD膜中期望的掺杂剂浓度。在一个实例中,可在约1E16与约1E20之间(例如,约1E17)的浓度下提供H离子,并以约5keV与约10keV之间(例如,约7.5keV)的能量注入H离子。应预期,可依期望的FCVD膜修饰应用来选择上述的离子注入变量。

[0036] 可通过将离子并入膜中来修饰含有不稳定Si-H与Si-N键的FCVD膜。举例而言,可将氧离子注入进入膜中以破坏Si-H与Si-N键,以开始转变FCVD膜成SiO<sub>2</sub>材料。据信,由于以NH<sub>x</sub>(即,NH<sub>3</sub>)形式的除气,可自膜移除由Si原子所离解的H与N原子。得到的Si悬垂键可与注入的氧离子键合以形成SiO<sub>2</sub>材料。取决于选择的离子类型,FCVD膜的离子注入亦可用来复原形成于基板上的Si结构。举例而言,FCVD膜工艺(诸如,固化与退火)可能损伤HAR结构,而Si离子的注入可用来复原损伤结构。

[0037] 回头参照图1,在操作130下,可退火FCVD膜。可在处理腔室(即,原位实施方式中的处理腔室506)、离子注入腔室(即,异位实施方式中的离子注入设备608)或不同的退火设备任一者中执行膜的退火,退火设备例如,快速热处理腔室。退火膜进一步经由除气而促进自FCVD膜移除H与N原子,以形成主要的SiO<sub>2</sub>材料膜。可在小于约500℃的温度下执行退火工艺达适当长度的时间,以提供期望程度的SiO<sub>2</sub>转变。可在退火工艺过程中提供水蒸汽以蒸气退火FCVD膜。据信蒸气中的氧原子可通过键合至Si悬垂键而有利地被并入膜中,并提高SiO<sub>2</sub>材料的氧含量。预期蒸汽退火工艺亦可避免SiO<sub>2</sub>材料的收缩,这是因为氧原子用于增加Si-O键合的可用性。

[0038] 因此,相较于传统FCVD形成工艺,可减少队列时间,因为后续固化步骤并非形成呈现适当密度与膜应力的FCVD膜所必需的。此外,相较于传统FCVD膜高温退火工艺,可通过利用更低温度的退火来实现减少的膜收缩。

[0039] 图2图解形成FCVD膜的方法200的操作。在操作210下,相似于参照操作110所述的工艺,将FCVD膜沉积于基板上。在操作220下,相似于参照操作120所述的工艺,在基板上执行离子注入工艺以修饰FCVD膜。



[0040] 在操作230下,可固化FCVD膜。可在沉积与离子注入操作210、220后固化FCVD膜以移除湿气与残余有机物、硬化与致密化层。通常利用在约100℃或更低的温度下的低温工艺来执行固化。上述工艺包括暴露至感应耦合等离子体、紫外光、臭氧、电子束、酸性或碱性蒸气、水性环境(例如,加热的去离子水)与上述处理的组合或连续。为了促进固化,可由表面加热方法将FCVD膜加热至约150℃或更低的温度。上述表面加热方法包括暴露至红外线或加热灯且接近热腔室表面,热腔室表面诸如,加热的喷头等等。

[0041] 在其他实施方式中,可通过利用施加至相反于FCVD膜的基板表面的热源来加热基板而执行固化氧化物层。举例而言,基板可被放置于加热的基板支撑件上,并可通过加热基板支撑件至约100℃与约150℃之间的温度来执行固化基板上的FCVD膜。通过利用相当低的温度,基板上材料的热收支未超出且可避免非期望的膜收缩。

[0042] 若期望,可部分地固化FCVD膜以减少固化时间或达成固化FCVD膜的某些期望性质。举例而言,利用衍生自臭氧的氧自由基的固化可进一步将氧原子并入FCVD膜中。通常期望将流动式氧化物层固化至足以使图案由固化氧化物层形成且维持并不再流动的程度。若将固化表达成固化后残留于层中的湿气加上有机物除以原始湿气加上有机物的百分比,其中0%代表未固化层(例如,刚沉积的FCVD膜),而100%代表已经固化至已移除所有湿气和有机物程度的层,FCVD膜通常固化到至少约40%,例如约50%与约95%之间,例如约90%。

[0043] 在操作240下,相似于操作130中所述工艺,可退火FCVD膜。在方法100与200中,在FCVD膜沉积后立即执行离子注入。离子注入用以在后续处理操作前破坏Si-H与Si-N键,这可降低整体队列时间并促进后续处理操作中将氧并入FCVD膜中。

[0044] 图3图解形成FCVD膜的方法300的操作。在操作310下,相似于参照操作110所述的工艺,将FCVD膜沉积于基板上。在操作320下,相似于参照操作230所述的工艺,固化FCVD膜。在操作330下,在固化的FCVD膜上执行离子注入工艺。由于固化工艺和离子注入工艺可进一步破坏FCVD膜中存在的Si-H与Si-N键,上述固化膜可能具有悬垂Si键。据信离子注入可进一步促进自FCVD膜的 $\text{NH}_x$ 材料除气并制备FCVD膜用于后续经由氧原子并入的 $\text{SiO}_2$ 转换。

[0045] 在操作340下,退火FCVD膜。退火工艺可为相似于参照操作130所述工艺的低温蒸气退火工艺。据信通过除气 $\text{NH}_x$ 材料并通过将氧原子并入FCVD膜 $\text{SiO}_2$ 材料转换可在退火工艺过程中持续。

[0046] 图4图解形成FCVD膜的方法400的操作。在操作410下,相似于参照操作110所述的工艺,将FCVD膜沉积于基板上。在操作420下,相似于参照操作230所述的工艺,固化FCVD膜。据信固化工艺促进自FCVD膜的非期望材料除气,并促进将氧原子并入FCVD膜中。在操作430下,相似于参照操作130所述工艺,在FCVD膜上执行退火工艺。退火工艺可进一步将氧原子并入膜中,例如通过能量化臭氧且暴露FCVD膜至氧自由基。在操作440下,相似于参照操作120所述工艺,在FCVD膜上执行离子注入工艺。依据用于离子注入工艺中的离子类型,离子注入工艺可加速FCVD膜的 $\text{SiO}_2$ 转换。因此,相较于传统FCVD形成工艺而言可减少队列时间。

[0047] 在某些实施方式中,可依序地执行方法100、200、300、400中的操作。据信离子注入操作可造成减少的 $\text{SiO}_2$ 材料转换,同时提供具有期望密度与膜应力的FCVD膜。举例而言,已经发现高温下退火的传统FCVD膜显示出膜应力比根据方法100、200、300、400形成的FCVD膜的膜应力高出近似30%。在一个实例中,传统FCVD膜呈现约200MPa的膜应力。根据方法100、200、300、400形成的FCVD膜显示出约133MPa的膜应力。因此,可有利地降低膜应力。应预期,

相较于传统FCVD膜而言,亦可通过选择适当的注入离子类型并调整注入剂量与注入能量而有利地影响膜应力,以形成具有降低膜应力的FCVD膜。

[0048] 图7图示传统形成的FCVD膜与根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的蚀刻速率比较图700。数据702代表传统形成的FCVD膜在经稀释的HF (100:1) 中的蚀刻速率。数据704代表根据本文所述实施方式形成的FCVD膜在经稀释的HF (100:1) 中的蚀刻速率。如图所示,根据本案实施方式形成的FCVD膜的蚀刻速率(数据704)显著低于传统形成的FCVD膜的蚀刻速率(数据702)。这结果可指出经改良的FCVD膜的改善密度。亦据信,经改良的FCVD膜通过降低相邻HAR特征的空间关系所造成的负载效应,而提供基板上多种位置处的改善膜密度均一性。举例而言,FCVD膜在密集位置与第二沟槽位置(相较于密集位置具有较低密集特征浓度)的蚀刻速率实质上相似暗示着降低了负载效应。

[0049] 图8图示传统形成的FCVD膜与根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的氢与氮浓度的比较图800。数据802代表传统FCVD膜的氢含量而数据804代表根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的氢含量。明确地说,数据804代表根据方法300注入有氢的改良FCVD膜。可见到数据804所代表的氢含量相似于数据802所代表的氢含量。令人惊讶地,相较于传统FCVD膜,氢离子注入并未明显地提高氢含量,即便将氢离子注入进入FCVD膜中。

[0050] 数据806代表传统FCVD膜的氮含量而数据808代表根据本文所述实施方式形成的FCVD膜的氮含量。明确地说,数据808代表根据方法300注入有氢与氮的改良FCVD膜。可见到数据808所代表的氮含量低于数据806所代表的氮含量约一个数量级。令人惊讶地,相较于传统FCVD膜,氮离子注入结合氢注入降低了氮含量,即便将氮离子注入进入FCVD膜中。FCVD膜中降低的氮浓度暗示着当执行本文所述方法时将更大数量的氧并入膜中。

[0051] 总之,根据本文所述实施方式的改进FCVD工艺提供降低的队列时间,这可改善产量。此外,当处理利用不超出基板上的材料的热收支的温度时,可达成更密集的FCVD膜。改善的膜密度通常提供降低的蚀刻速率,这可改良多种蚀刻特征。再者,根据本文所述实施方式可降低膜应力,利用本文所述工艺膜应力可加以调整,并且可降低或消除不期望的膜收缩。

[0052] 虽然前述针对本公开内容的实施方式,但在不脱离本公开内容的基本范围的情况下可设计出本发明的其他的与进一步的实施方式,本公开内容的范围由随附的权利要求书来确定。

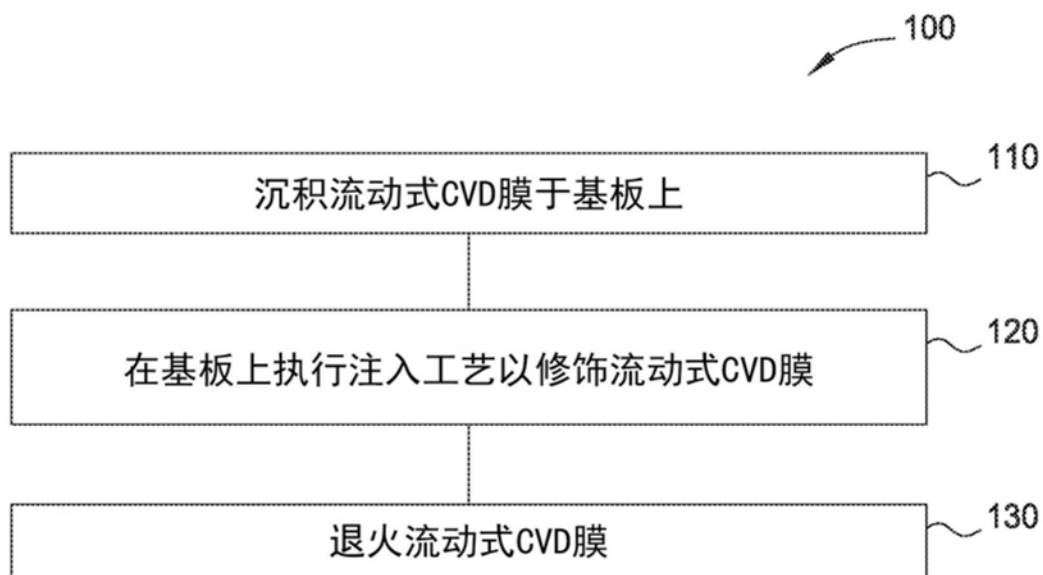


图1

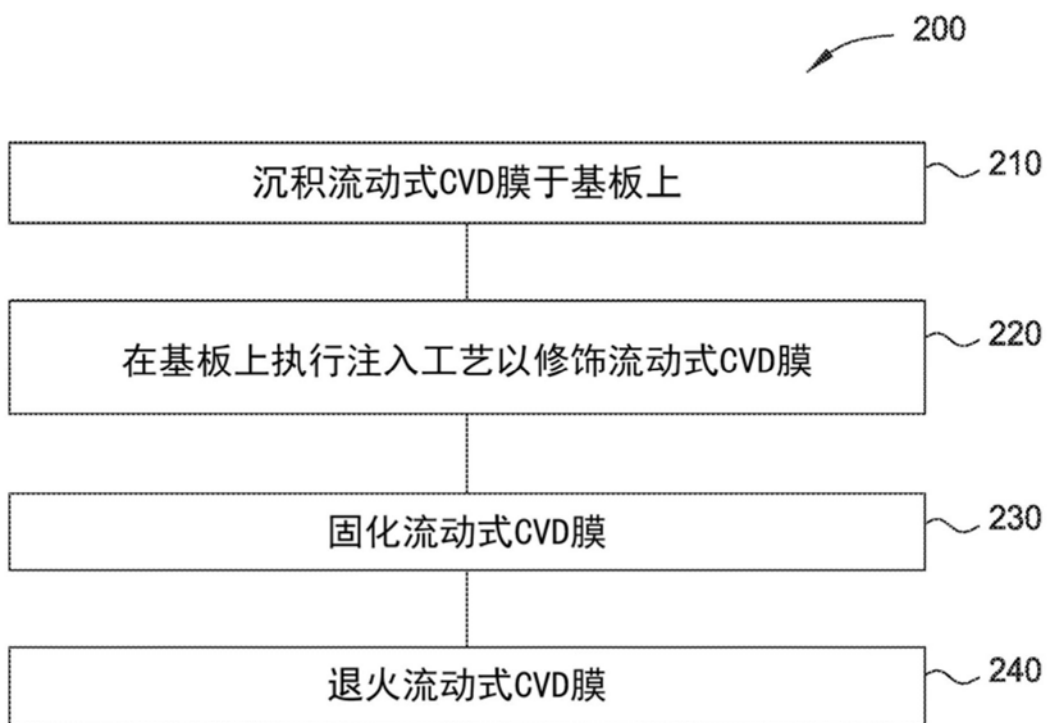


图2

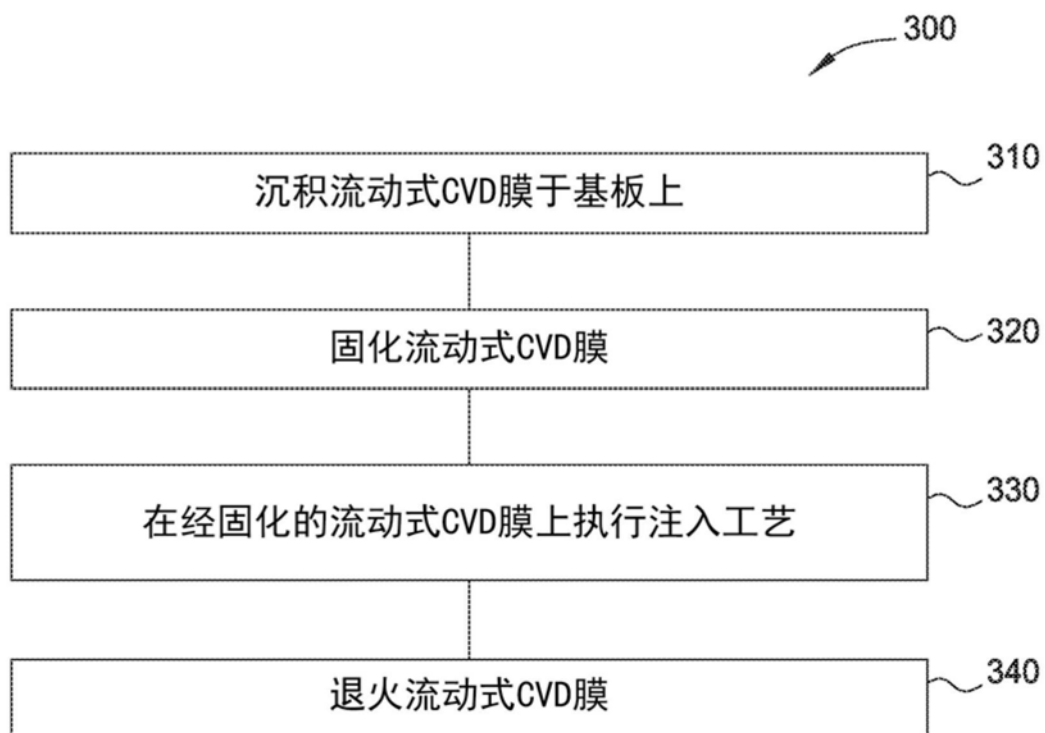


图3

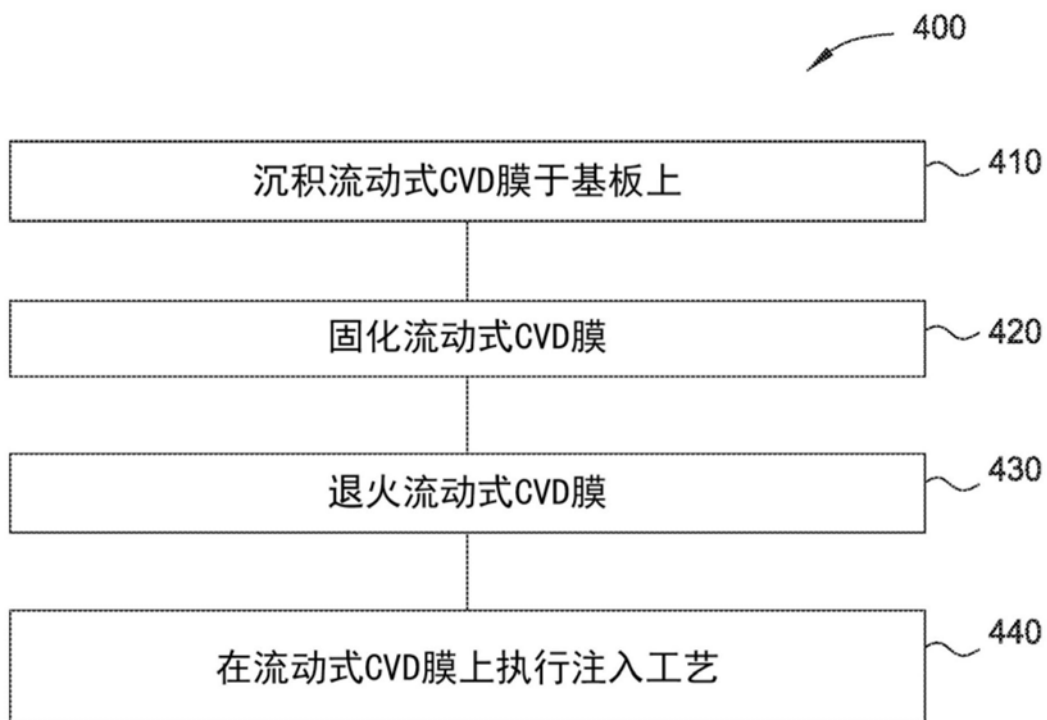


图4

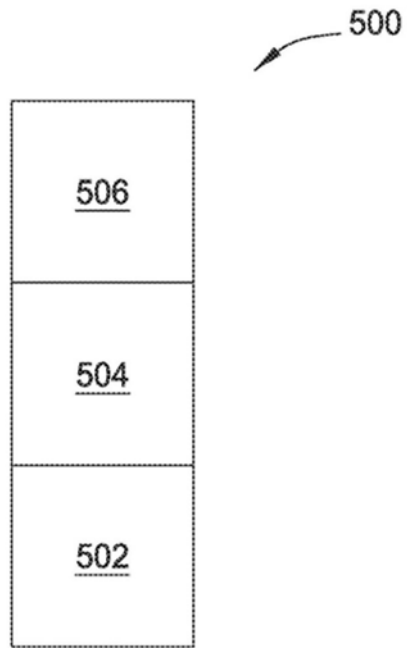


图5

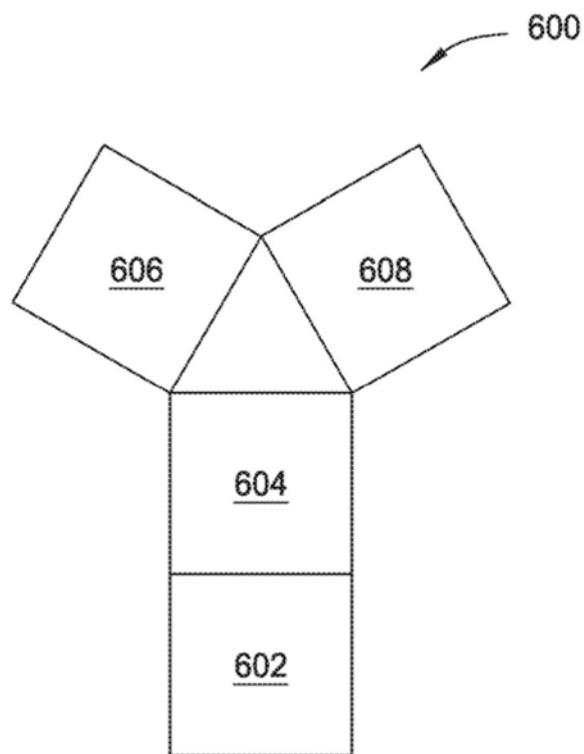


图6

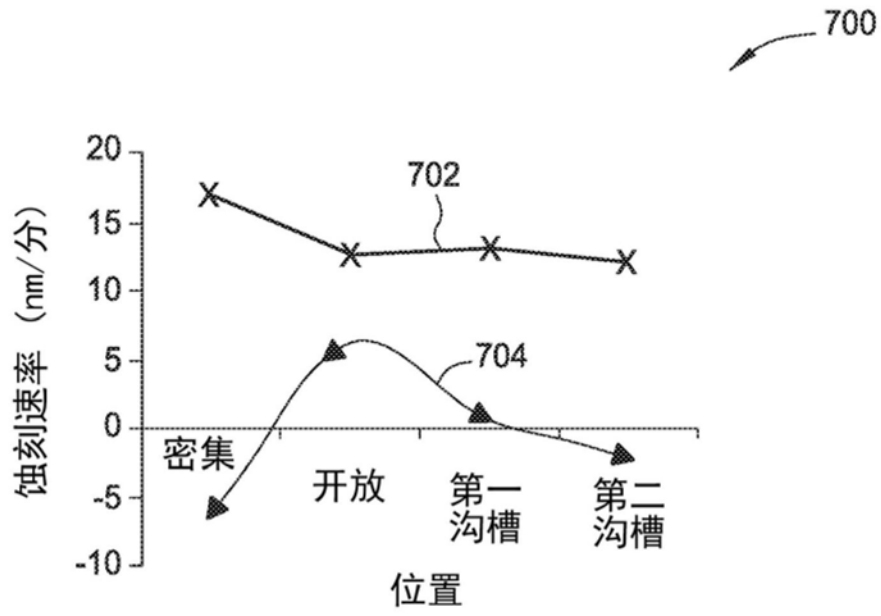


图7

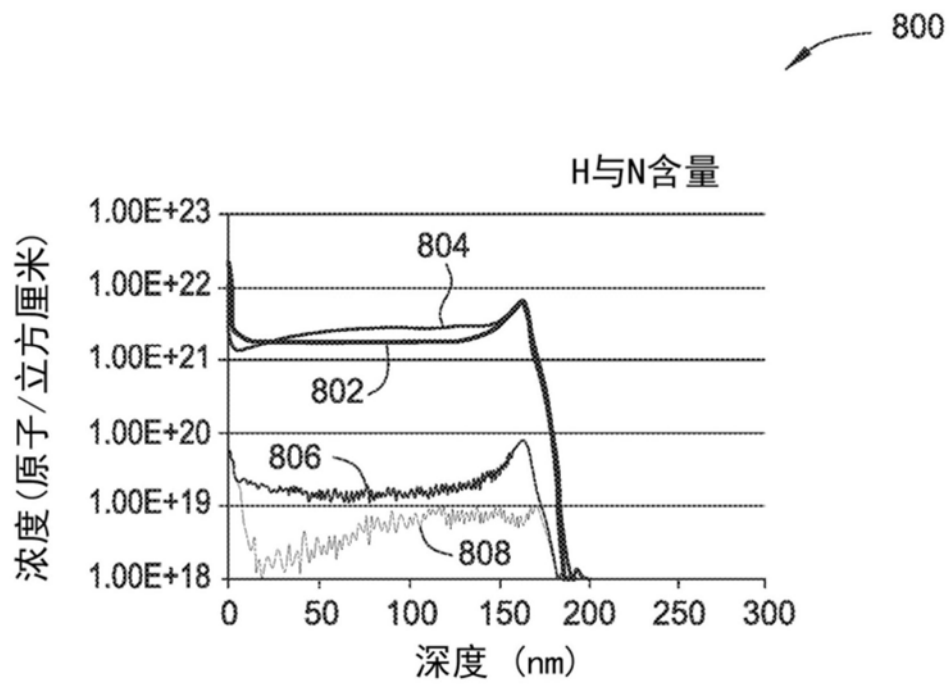


图8