



(21) 申請案號：109104640

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 14 日

(51) Int. Cl. : C23C16/02 (2006.01)

C23C16/04 (2006.01)

C23C16/30 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/52 (2006.01)

H01L21/02 (2006.01)

H01L21/762 (2006.01)

(30) 優先權：2019/02/20 美國

62/808,249

(71) 申請人：荷蘭商 A S M I P 私人控股有限公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)  
荷蘭

(72) 發明人：劉澤鉞 LIU, ZECHENG (CN)；波爾 維爾傑米 PORE, VILJAMI (FI)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

TW 201327679A1

TW 201341576A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 28 頁

(54) 名稱

用來填充形成於基材表面內之凹部的循環沉積方法及設備

(57) 摘要

本發明提供一種填充一或多個凹部的方法：於反應室中提供基材；將第一反應物引入至基材持續第一脈衝時間，以形成第一活性物種；將第二反應物引入至基材持續第二脈衝時間；以及將第三反應物引入至基材持續第三脈衝時間，以形成第二活性物種。亦揭示一種用來填充凹部之設備及揭示一種使用此方法及/或設備形成的結構。

There is provided a method of filling one or more recesses by providing the substrate in a reaction chamber; introducing a first reactant, to form first active species, for a first pulse time to the substrate; introducing a second reactant for a second pulse time to the substrate; and introducing a third reactant, to form second active species, for a third pulse time to the substrate. An apparatus for filling a recess is also disclosed and a structure formed using the method and/or apparatus is disclosed.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100:方法

102:步驟

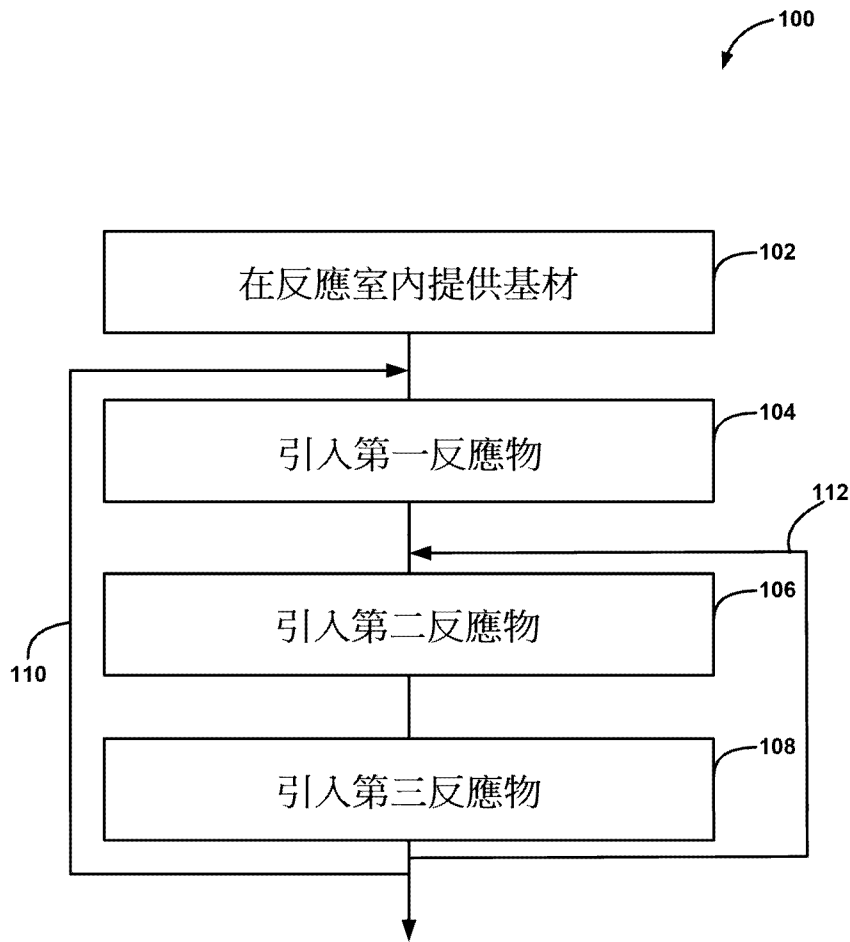
104:步驟

106:步驟

108:步驟

110:循環

112:迴路



第 1 圖



I845607

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】用來填充形成於基材表面內之凹部的循環沉積方法及設備

【英文發明名稱】CYCLICAL DEPOSITION METHOD AND APPARATUS

FOR FILLING A RECESS FORMED WITHIN A SUBSTRATE SURFACE

### 【中文】

本發明提供一種填充一或多個凹部的方法：於反應室中提供基材；將第一反應物引入至基材持續第一脈衝時間，以形成第一活性物種；將第二反應物引入至基材持續第二脈衝時間；以及將第三反應物引入至基材持續第三脈衝時間，以形成第二活性物種。亦揭示一種用來填充凹部之設備及揭示一種使用此方法及/或設備形成的結構。

### 【英文】

There is provided a method of filling one or more recesses by providing the substrate in a reaction chamber; introducing a first reactant, to form first active species, for a first pulse time to the substrate; introducing a second reactant for a second pulse time to the substrate; and introducing a third reactant, to form second active species, for a third pulse time to the substrate. An apparatus for filling a recess is also disclosed and a structure formed using the method and/or apparatus is disclosed.

第 109104640 號摘要修正本

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

100: 方法

102: 步驟

104: 步驟

106: 步驟

108: 步驟

110: 循環

112: 迴路

【特徵化學式】無

**【發明說明書】**

**【中文發明名稱】** 用來填充形成於基材表面內之凹部的循環沉積方法及設備

**【英文發明名稱】** CYCLICAL DEPOSITION METHOD AND APPARATUS  
FOR FILLING A RECESS FORMED WITHIN A SUBSTRATE SURFACE

**【技術領域】**

**【0001】** 本揭示大致上係關於用於製造電子裝置之方法及設備。更特定言之，本揭示係關於在製造電子裝置期間用來填充形成於基材表面內之一或多個凹部(recesses)的方法及設備、及關於使用此方法及/或設備形成的結構。

**【先前技術】**

**【0002】** 在電子裝置(諸如積體電路(integrated circuit, IC))的製造期間，可於基材表面上產生凹部，諸如間隙(gaps)、溝槽(trenches)、或鰭片(fins)間之區域。可取決於特定應用而採取各種形式來填充凹部。

**【0003】** 典型的凹部填充製程會遭遇包括於凹部中形成空穴(void)的缺點。在凹部完全填充前，當填充材料於凹部之頂部附近形成收縮(constriction)時會形成空穴。此類空穴可危及積體電路上之裝置的裝置絕緣(device isolation)以及積體電路之總體結構完整性。不幸地，在凹部填充期間防止空穴形成會對凹部形成尺寸限制，其可限制裝置之裝置封裝密度(device packing density)。

**【0004】** 可藉由減小凹部深度及/或使凹部側壁逐漸變細

第 109104640 號專利說明書修正本

來減緩空穴形成，使得凹部的開口在頂部寬於凹部底部。權衡減小凹部深度可減少裝置絕緣的有效性，而具有逐漸變細側壁之凹部之較大頂部開口可消耗額外的積體電路基材面。當試圖減少裝置尺寸時，此類問題可逐漸變得棘手。因此，所想要的係用於填充凹部之改善的方法及設備。

### 【發明內容】

【0005】 本揭示之各種實施例係關於填充基材表面上之凹部(諸如溝槽或鰭片間之區域)的方法。雖然下文更詳細地論述本揭示之各種實施例應對先前方法之缺點的方式，但大致上，本揭示之各種實施例提供適用於利用期望材料(諸如介電材料)無縫(seamlessly)填充高縱橫比凹部之改善的方法及設備。如更詳細陳述於下文，例示性的方法可首先相對於凹部之底部區域而抑制於凹部之頂部區域處之沉積材料，以利於無縫填充凹部。此外，本揭示之實例容許低溫沉積材料，其可減輕下層及/或周圍材料的氧化。此外，可不利用原本通常施行之沉積材料之後處理退火(post-treatment annealing)來改善凹部填充材料的品質，而將高品質沉積材料形成於凹部內。

【0006】 根據本揭示之至少一實施例，一種填充形成於基材表面內之凹部的方法包括以下步驟：於反應室中提供基材；在第一壓力下將第一反應物引入至基材持續第一脈衝時間，以形成第一活性物種，其中第一活性物種修飾凹部之表面的第一部分(例如，頂部)；將第二反應物引入至基材持續第二脈衝時間，其中第二反應物與凹部之表面的第二部分(例如，底部)反應，而於

第 109104640 號專利說明書修正本

第二部分上形成化學吸附材料；以及在第二壓力下，將第三反應物引入至基材持續第三脈衝時間，以形成第二活性物種，其中第二活性物種與化學吸附材料反應，而形成沉積材料。根據例示性態樣，第一脈衝時間係大於第三脈衝時間。根據其他態樣，第二壓力係高於第一壓力。根據其他實例，於引入第一反應物之步驟期間，可形成非等向性電漿。及根據又其他實例，於引入第三反應物之步驟期間可形成等向性電漿。根據再又其他實例，基材溫度(或基材支撐件溫度)可相當低(例如，低於 450 °C，介於約 75 °C 與約 450 °C 之間或介於約 250 °C 與約 350 °C 之間)以減輕基材及/或凹部表面的任何氧化。

**【0007】** 根據再一實施例，提供一種半導體處理設備，其用來提供，例如，一改善的或至少一替代的凹部填充方法，諸如本文所述之方法。根據本揭示之至少一實施例，一種半導體處理設備包括：一或多個反應室，其用來容納包括其中形成有凹部之表面的基材；第一反應物之第一來源，其經由第一閥與其中一個反應室氣體連通；第二反應物之第二來源，其經由第二閥與其中一個反應室氣體連通；第三反應物之第三來源，其經由第三閥與其中一個反應室氣體連通；及可操作地連接至第一、第二及第三氣體閥且配置以及程式化以控制以下各項的控制器：在第一壓力下將第一反應物引入至基材持續第一脈衝時間，以向凹部之表面的第一部分(或向凹部之表面)提供例如非等向性電漿；將第二反應物引入至基材持續第二脈衝時間；及在第二壓力下將第三反應物引入至基材持續第三脈衝時間，以向凹部之表面的第二部分(或向凹部之表面)提供例如等向性電漿。根據例示性態樣，第一

第 109104640 號專利說明書修正本

脈衝時間係大於第三脈衝時間。根據其他態樣，第二壓力係高於第一壓力。根據又其他實例，控制器或另一控制器可配置以將基材溫度(或基材支撐件溫度)控制於約 75 °C 與約 450 °C 之間或於約 250 °C 與約 350 °C 之間。一或多個反應室中之至少一者可包括直接電漿原子層沉積反應室。另外或替代地，半導體處理設備可包括流體耦接至一或多個反應室中之至少一者的遠端電漿單元。

**【0008】** 根據本揭示之又其他例示性實施例，一種半導體結構可使用如本文所述之方法及/或設備而形成。

**【0009】** 出於概述本發明及所達成之優於先前技術之優點的目的，已在上文中描述本發明之某些目標及優點。當然，應瞭解無須所有此類目標或優點均可根據本發明之任何特定實施例來達成。因此，例如，所屬技術領域中具有通常知識者應理解，本發明可按照本文所教示或建議之達成或最佳化一個優點或一些優點的方式實施或施行，而無須達成本文可教示或建議之其他目標或優點。所屬技術領域中具有通常知識者將從已參照圖式之某些實施例的下列詳細描述輕易明白這些及其他實施例，本發明並未受限於任何已揭示的特定實施例。

### **【圖式簡單說明】**

**【0010】** 當結合下列說明圖式思考時，可藉由參照實施方式及申請專利範圍而導出對本揭示之例示性實施例的更完整了解。

第 1 圖說明根據本揭示之至少一實施例之填充凹部之方法。



第 109104640 號專利說明書修正本

第 2 圖繪示根據本揭示之至少一實施例填充的凹部。

第 3A 圖繪示根據本揭示之至少一實施例之適用於填充凹部之電漿增強原子層沉積 (plasma-enhanced atomic layer deposition, PEALD) 設備的示意圖。

第 3B 圖繪示使用可根據本揭示之至少一實施例來使用之流通系統 (flow-pass system, FPS) 之前驅物供應系統的示意圖。

【0011】 應瞭解，附圖中之元件係為了簡單及清楚起見而進行圖解說明且未必按比例繪製。舉例而言，附圖中一些元件之尺寸可相對於其他元件而放大，以幫助提昇對本揭示內容所說明之實施例的理解。

#### 【實施方式】

【0012】 儘管在下文中揭示某些實施例及實例，但熟悉此項技術者應理解，本發明延伸超出本發明所具體揭示之實施例及/或用途及其明顯修改及均等物。因此，意欲使所揭示之本發明的範疇不應受下文所述之特定揭示實施例之限制。

【0013】 可使用本揭示之例示性實施例來填充基材表面上的凹部 (諸如溝槽、通孔、及/或鰭片間的區域)。舉特定實例來說，例示性方法可用於電子裝置 (諸如記憶體及/或邏輯電路) 製造中的淺溝槽隔離 (STI) 應用。

【0014】 使用習知之技術 (諸如習知之電漿增強化學氣相沉積) 來填充凹部會導致不良的膜品質 (例如，相當高的 (例如，濕式) 蝕刻速率)、形成縫隙、及/或形成空穴。形成於凹部內之沉積材料中的縫隙及空穴會在若干方面造成問題。舉例來說，形成於

第 109104640 號專利說明書修正本

用於淺溝槽隔離之沉積於凹部中之材料內的縫隙及/或空穴會導致不想要的寄生電流(**parasitic current**)。此外，空穴及縫隙會於後續製程(諸如化學機械研磨及蝕刻)期間產生問題。

【0015】 近來，已發展出電漿增強原子層沉積技術以將材料更等形地沉積至凹部中。然而，使用電漿增強原子層沉積來填充凹部之技術，特定而言提供利用高品質介電材料(諸如於 0.5% 氫氟酸稀釋溶液(**diluted HF solution**))中呈現相當低(例如，低於約 4.5 奈米(**nm**)/分鐘(**min**))的濕式蝕刻速率(例如，約 1.8 之濕式蝕刻速率比(**wet etch rate ratio**))之二氧化矽)，以無縫填充高縱橫比(例如，縱橫比大於 15 或甚至 30)凹部的技術，迄今為止係具挑戰性。此外，經證實使用典型的電漿增強原子層沉積技術來填充再進去(**reentrant**)的凹部(開口直徑可能小於凹部之底部區域處之凹部的直徑的凹部)係困難的。

【0016】 可使用文中所述之例示性方法及設備來於基材表面上之高縱橫比凹部中沉積材料，諸如介電材料。如更詳細論述於下文，可以減輕或防止於沉積材料中之縫隙及/或空穴形成的方式沉積材料。進一步地，此方法及設備可用以沉積高品質材料，不需要材料之進一步的後處理(諸如退火)。

【0017】 如本文所使用，用語基材(**substrate**)可指可用以形成或在其上可形成裝置、電路、或膜之任何下伏材料。基材可包括塊材(諸如矽(例如，單晶矽))且可包括覆於塊材之一或多個層。進一步地，基材可包括各種形貌(**topologies**)，諸如形成在基材之一層的至少一部分之內或之上的凹部、線、及類似者。

【0018】 如本文中所未使用，用語原子層沉積(**atomic layer**

第 109104640 號專利說明書修正本

deposition, ALD)可指氣相沉積製程，其中沉積循環(一般係複數個接續的沉積循環)係在製程室中實施。通常，在各循環期間，前驅物係化學吸附至沉積表面(例如，可包括來自先前原子層沉積循環之先前沉積材料或其他材料的基材表面)，形成大約不易與額外前驅物反應(亦即，自限式反應(self-limiting reaction))的材料單層或次單層。其後，在一些情況下，可隨後將反應物(例如，另一前驅物或反應氣體)引入至製程室中，以用於在沉積表面上將化學吸附之前驅物轉化為所欲材料。反應物能夠進一步與前驅物反應。進一步地，亦可在各循環期間利用吹掃步驟，以從製程室移除過量前驅物、及/或在轉化化學吸附之前驅物之後，從製程室移除過量反應物及/或反應副產物。進一步地，當使用前驅物/反應性氣體及吹掃(例如惰性載體)氣體的交替脈衝施行時，如本文中所使用之用語原子層沉積亦意指包括由相關用語指定的製程，諸如化學氣相原子層沉積、原子層磊晶(atomic layer epitaxy, ALE)、分子束磊晶(molecular beam epitaxy, MBE)、氣體源分子束磊晶(gas source, MBE)、或有機金屬分子束磊晶(organometallic MBE)、及化學束磊晶(chemical beam epitaxy)。用語反應物(reactant)及前驅物(precursor)可互換地使用。

【0019】 參考圖式，第 1 圖說明根據本揭示之至少一實施例之方法 100。方法 100 可用於，例如，填充於結構(例如，在電子裝置的製造期間形成之結構)之製造期間所產生之一或多個凹部(有時稱為間隙或特徵)。凹部之頂部處的開口可以是例如小於 100 或 40 或甚至 20 奈米寬；凹部的深度可以是大於 40、

第 109104640 號專利說明書修正本

100、200、500、2000 或甚至 5000 奈米。凹部的縱橫比之範圍可從例如約 5:1 至約 30:1 或甚至至約 250:1。

【0020】 方法 100 可以是循環沉積製程，諸如原子層沉積製程。在說明實例中，方法 100 包括以下步驟：在反應室中提供基材(步驟 102)，引入第一反應物(步驟 104)，引入第二反應物(步驟 106)，及引入第三反應物(步驟 108)。

【0021】 在反應室中提供基材的步驟 102 包括提供基材給反應室，以用於根據方法 100 進行處理。舉例而言，基材可包括矽層或包括矽的層，並具有形成於其中的至少一凹部。

【0022】 在步驟 102 期間，可使用例如基材加熱器及/或輻射或其他加熱器來使基材達到所欲溫度以供後續處理。步驟 102 至 108 期間的溫度可以是小於 450 °C、或者範圍從約 75 °C 至約 450 °C、或約 250 °C 至約 350 °C。步驟 102 至 108 期間之反應室內的壓力可從約 2 托耳(Torr)至約 20 托耳、或約 3 托耳至約 9 托耳。如更詳細說明於下文，步驟 104 至 108 期間之反應室內的壓力可改變(例如，用來操控電漿條件)，以利於無縫填充基板表面內的一或多個凹部。然而，根據本揭示之其他實例，於步驟 104 至 108 期間，反應室內之壓力可維持實質上恒定(例如，於約 10% 內)。

【0023】 於步驟 104 期間，將第一反應物引入至反應室中。可使用第一反應物來形成第一活性物種，其施加至基板表面持續第一脈衝時間。第一活性物種可用來修飾凹部表面之第一部分。舉例來說，第一活性物種可用來鈍化(passivate)凹部表面之第一部分(例如，頂部區域)上之原本活性/反應性部位

第 109104640 號專利說明書修正本

(active/reactive sites)，同時不鈍化(或鈍化至較低程度)凹部表面之第二部分(例如，底部區域)上之活性部位。結果，可相較於沉積材料在凹部表面之第二部分上之每循環之生長，而降低沉積材料在凹部表面之第一部分上之每循環之生長。

【0024】 可如期望地控制於步驟 104 期間於反應室內之操作壓力以向凹部表面提供非等向性電漿。舉例而言，反應室內的壓力可以是約 2 至約 8 或約 3 至約 6 托耳。非等向性電漿條件容許相對於凹部表面之第二部分，於凹部表面之第一部分上之反應性部位的較大鈍化。步驟 104 期間之電漿功率可在約 100 瓦 (W) 至約 1 千瓦(kW)或約 200 瓦至約 400 瓦之範圍內。電漿可使用直接或遠端電漿形成。步驟 104 期間之電漿的脈衝時間及/或開啟時間可在約 3 秒至約 20 秒、或約 8 秒至約 15 秒之範圍內。

【0025】 根據本揭示之實例，第一反應物可包括氮或含氮氣體。根據其他實例，第一反應物可包括氮、氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、 $C_xN_yH_z$  (其中 x、y、及 z 係整數)、氨(NH<sub>3</sub>)及聯氨(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)中之一或多者。

【0026】 步驟 104 可包括吹掃子步驟。在吹掃子步驟期間，過量的反應物及反應副產物(若有的話)可例如藉由吹掃氣體脈衝及/或由抽泵系統產生的真空，而從反應空間/基材表面移除。吹掃氣體可以是任何惰性氣體，諸如但不限於氬氣(Ar)、氮氣(N<sub>2</sub>)、及/或氦氣(He)。若插入吹掃(亦即，吹掃氣體脈衝)或其他反應物移除步驟，通常考慮將一個階段緊接著另一階段。吹掃子步驟期間之吹掃氣體的流動速率之範圍可從約 500 單位時間標準毫升數(sccm)至約 4500 單位時間標準毫升數、或約

第 109104640 號專利說明書修正本

2000 單位時間標準毫升數至約 4000 單位時間標準毫升數。吹掃子步驟期間的氣體流動時間可在約 0.1 秒至約 2 秒、或約 0.2 秒至約 1 秒之範圍內。

【0027】 於步驟 106 期間，將第二反應物引入至反應室中。第二反應物可與凹部表面之第二部分反應，從而於凹部表面之第二部分上形成化學吸附材料。如前所指，可使用步驟 104 抑制第二反應物於凹部表面之第一部分上的化學吸附。

【0028】 步驟 106 期間之反應室內的壓力可相同或類似於步驟 102、104、及 108 之任一者期間之反應室內的壓力。舉例而言，步驟 106 期間之反應室內的壓力可以是約 2 托耳至約 20 托耳、或約 3 托耳至約 10 托耳。步驟 106 之脈衝時間可在約 0.1 秒至約 5 秒、或約 0.5 秒至約 4 秒之範圍內。

【0029】 第二反應物可包括例如矽。舉例而言，第二反應物可包括矽烷胺(silane amines)、矽氧烷胺(siloxane amines)及矽氮烷胺(silazane amines)之一或多者。舉特定實例而言，第二反應物可以是或包括矽烷二胺(silanediamine)，諸如 N,N,N',N'-四乙基矽烷二胺(N,N,N',N'-tetraethylsilanediamine)，諸如由液空集團(法國巴黎)(Air Liquide (Paris, France))以名稱 ALOHA™ SAM.24 銷售。

【0030】 與步驟 104 相似，步驟 106 可包括吹掃子步驟。在吹掃子步驟期間，例如，可如上文所述般從基材表面移除過量反應物及反應副產物(若有的話)。步驟 106 之下的吹掃子步驟對於減輕原本藉由於步驟 108 期間引入第三反應物所可能發生之任何非所要的化學氣相沈積(CVD)反應可以是特別理想的。吹掃

第 109104640 號專利說明書修正本

子步驟期間之吹掃氣體的流動速率之範圍可從約 500 單位時間標準毫升數至約 4500 單位時間標準毫升數、或約 2000 單位時間標準毫升數至約 4000 單位時間標準毫升數。吹掃子步驟期間之氣體流動時間之範圍可從約 0.5 秒至約 5 秒、或從約 1 秒至約 3 秒。

【0031】 於步驟 108 期間，將第三反應物引入至反應室中。於此步驟期間，可於第二壓力下向基材產生第二活性物種持續第三脈衝時間。第二活性物種可與化學吸附材料反應形成沉積材料。第二活性物種可使用等向性電漿條件理想地形成，以利於第二活性物種有效地與化學吸附材料反應。第二活性物種可例如與化學吸附材料反應，並從化學吸附材料移除配位體 (ligands)，從而形成沉積材料。

【0032】 由於較少化學吸附材料相對於凹部表面之第二部分沉積於凹部表面之第一部分上，因此沉積材料可相對於凹部表面之第一部分，而優先沉積於凹部表面之第二部分上。

【0033】 步驟 108 期間之反應室內的壓力可相同或高於步驟 104 期間之反應室內的壓力。步驟 108 期間之較高壓力可有利於形成等向性電漿。此外，於較高壓力下，向基材的高能正離子轟擊可減弱，以致原本可能促成縫隙形成的任何電荷累積可減少或降至最低。關於膜品質，步驟 108 中之較高壓力可導致品質相當差的膜。但步驟 104 可克服此結果，從而產生較高品質的膜。當方法 100 包括於不同壓力下之操作步驟時，可能希望使用道碴壓力(ballast pressure)控制器來控制反應室內之壓力。反之，如反應室內之壓力保持大約相同(例如，於約 10% 內)，則可

第 109104640 號專利說明書修正本

使用節流閥來控制反應室內之壓力。

【0034】 可如期望地控制於步驟 108 期間於反應室內之操作壓力，以向凹部表面提供等向性電漿。舉例而言，反應室內的壓力可以是約 3 托耳至約 20 托耳、或約 4 托耳至約 10 托耳。步驟 108 期間之電漿功率可在約 50 瓦至約 1 千瓦或約 100 瓦至約 500 瓦之範圍內。電漿可使用直接或遠端電漿形成。步驟 108 期間之電漿的脈衝時間及/或開啟時間可在約 0.2 秒至約 3 秒、或約 0.5 秒至約 2 秒之範圍內。步驟 108 之脈衝時間可低於步驟 104 之脈衝時間。

【0035】 根據本揭示之實例，第三反應物可包括氧化劑或含氧氣體。根據其他實例，第三反應物可包括水、過氧化氫、分子氧及臭氧中之一或多者。

【0036】 步驟 108 可包括吹掃子步驟。吹掃子步驟期間之吹掃氣體的流動速率之範圍可從約 500 單位時間標準毫升數至約 4500 單位時間標準毫升數、或約 2000 單位時間標準毫升數至約 4000 單位時間標準毫升數。吹掃子步驟期間的氣體流動時間可在約 0.1 秒至約 2 秒、或約 0.2 秒至約 1 秒之範圍內。

【0037】 方法 100 可視情況包括迴路 112，其包括重複步驟 106 及 108，其可於步驟 104 之後重複。舉例來說，方法 100 可包括步驟 104 及隨後重複步驟 106 及 108 之組合兩次或更多次，例如，三次或更多次。方法 100 可以包括循環 110，循環 110 包括重複步驟 104、步驟 106 及步驟 108，其可以在步驟 102 之後而重複。例如，方法 100 可以包括步驟 102，隨後重複步驟 104、步驟 106 和步驟 108 的組合兩次或更多次(例如，三



第 109104640 號專利說明書修正本  
次或更多次)。

【0038】 第 2 圖(a)及第 2 圖(b)繪示根據例示性方法(例如，方法 100)及/或使用如文中所述之設備形成之結構 200。結構 200 包括基材 202、形成於其中之凹部 204、及沉積材料 206。當凹部 204 被沉積材料 206 填充時，沉積材料 206 可以是無空穴及/或無縫隙的，以致於沉積材料 206 中觀察不到可見的空穴或縫隙。舉例來說，沉積材料 206 可包括介電或絕緣材料，諸如氧化矽( $\text{SiO}_x$ )。另外，沉積材料 206(例如， $\text{SiO}_x$ )可具有相當高品質，例如，具有於 0.5% 氫氟酸稀釋溶液中低於 10、8、6、或甚至 4 奈米/分鐘之濕式蝕刻速率。

【0039】 如第 2 圖(a)中繪示，相較於凹部 204 之上方區域或範圍中，凹部 204 之下方區域或範圍 208 中的沉積材料 206 之起始沉積可以更大。如第 2 圖(b)中繪示，此容許凹部 204 自底部區域 208 實質上地向上填充，以無縫方式來填充凹部 204。

【0040】 第 3A 圖及第 3B 圖繪示根據本揭示之例示性實施例之半導體處理設備 30。半導體處理設備 30 包括一或多個反應室 3，其等用於容納基材，基材包括其中形成有凹部的表面；第一來源 21，其用於第一反應物，經由第一閥 31 與反應室中之一者氣體連通；第二來源 22，其用於第二反應物，經由第二閥 32 與反應室中之一者氣體連通；第三來源 25，其用於第三反應物，經由第三閥 33 與反應室中之一者氣體連通；可選的第四來源 26(例如，用於吹掃氣體或載體氣體)，其經由第四閥 34 與反應室中之一者氣體連通；及控制器 27，其可操作地連接至第一、第二、第三、及可選的第四氣體閥，並配置以及程式化以控制：

第 109104640 號專利說明書修正本

將第一反應物引入至基材持續第一脈衝時間；將第二反應物引入至基材持續第二脈衝時間；及將第三反應物引入至基材持續第三脈衝時間。根據例示性態樣，控制器係配置使得第一脈衝時間大於第三脈衝時間。根據其他態樣，於引入第一反應物之步驟期間提供非等向性電漿。於引入第三反應物之步驟期間可向凹部/基材表面提供等向性電漿。第四氣體可與第一、第二、及/或第三反應物之任一者共同引入，及/或可用作如本文所述之吹掃氣體。儘管未繪示，半導體處理設備 30 可包括額外來源及額外組件，諸如一般在半導體處理設備上提供者。

【0041】可選地，半導體處理設備 30 具有加熱器，以藉由升高基材、第一反應物、第二反應物、及第三反應物之一或多者的溫度，來活化反應。專門設計用於施行循環或原子層沉積製程的例示性單晶圓反應器，可購自 ASM International NV (荷蘭阿爾梅勒(Almere)) 為 Pulsar<sup>®</sup>、Emerald<sup>®</sup>、Dragon<sup>®</sup> 及 Eagle<sup>®</sup> 商標名稱之反應器。特別設計以施行原子層沉積製程之例示性批式原子層沉積反應器，亦可購自 ASM International NV 為 A400<sup>™</sup> 及 A412<sup>™</sup> 商標名稱之反應器。

【0042】半導體處理設備 30 可具有射頻來源，其可操作地與控制器連接，建構及佈置以生成第一反應物、第二反應物、及/或第三反應物之電漿。電漿增強原子層沉積可在購自 ASM International NV (Almere, the Netherlands) 的 Eagle<sup>®</sup> XP8 電漿增強原子層沉積反應器中施行，此設備包括電漿來源，以活化反應物之一或多者。

【0043】利用電漿之製程循環可使用半導體處理設備 30

第 109104640 號專利說明書修正本

施行，設備 30 如期望地與程式化以實施本文所述之序列的控制項結合，可用於本揭示之至少一些實施例。在第 3A 圖所繪示之設備中，藉由在反應室 3 之內部 11(反應區)中提供並聯且面向彼此的一對導電平板電極 4、2，從功率源 19 將射頻(RF)功率(例如，13.56 百萬赫(MHz)或 27 百萬赫)施加至一側、及將另一側 12 電性接地，而在電極之間激發電漿。

【0044】溫度調節器可在下台(lower stage) 2(下部電極)中提供，且放置在其上之基材 1 的溫度可保持在相對恆定的溫度。上部電極 4 亦可充當噴淋板，且反應氣體(及可選的惰性氣體(諸如稀有氣體))及/或吹掃氣體可分別透過氣體管線 41 至 44 及透過噴淋板 4 引入至反應室 3 中。

【0045】此外，在反應室 3 中，提供具有排氣管線 7 之圓管 13，反應室 3 之內部 11 中的氣體係透過圓管 13 排出。另外，傳送室 5(例如，佈置在反應室 3 下方)設有密封氣體管線 24，以經由傳送室 5 的內部 16 (傳送區)將密封氣體引入反應室 3 的內部 11，其中設置用於使反應區與傳送區隔開之分隔板 14 (此圖省略閘閥，經由此閘閥將晶圓傳送至傳送室 5 或從傳送室 5 傳送晶圓)。傳送室亦設有排氣管線 6。在一些實施例中，多元素膜之沉積及表面處理(例如，步驟 104 至 108)係在相同反應空間中施行，使得所有步驟可連續地實施，而不使基材暴露至空氣、或其他含氧氛圍。在一些實施例中，遠端電漿單元可用於激發例如來自來源 21、22、25、及/或 26 之一或多者的氣體。

【0046】在一些實施例中，於第 3A 圖所描繪的設備中，一種切換惰性氣體流動及前驅物或反應物氣體流動之系統係繪

第 109104640 號專利說明書修正本

示於第 3B 圖；此系統可用以在實質上不使反應室壓力波動的情況下，將前驅物或反應物氣體以脈衝形式引入。第 3B 圖繪示根據本揭示之一實施例之使用流通系統的前驅物供應系統(黑色閥指示閥關閉)。如第 3B 圖中之(a)所示，當將前驅物饋送至反應室(未圖示)時，首先，諸如氫氣(或氦氣)之載體氣體流過具有閥 b 及 c 之氣體管線，並接著進入瓶(儲槽)20。載體氣體自瓶 20 流出，同時載運對應於瓶 20 內之蒸氣壓力的量之前驅物氣體，並流過具有閥 f 及 e 之氣體管線，且接著與前驅物一起饋送至反應室。在此情況下，閥 a 及 d 關閉。當僅將載體氣體(例如，稀有氣體)饋送至反應室時，如第 3B 圖中之(b)所示，載體氣體流過具有閥之氣體管線，同時繞過瓶 20。在此情況下，閥 b、c、d、e、及 f 關閉。可藉助載體氣體來提供反應物。

【0047】 用於沉積之電漿可於原位(*in situ*)(例如，在整個沉積循環中連續流動的氣體中)產生。在其他實施例中，電漿可於遠端產生，並提供至反應室。

【0048】 在一些實施例中，可使用雙室反應器(彼此緊接設置的用於處理晶圓之兩個部段或隔室)，其中反應物氣體及惰性氣體(諸如稀有氣體)可藉由共用管線供應，而前驅物氣體可藉由非共用管線供應。

【0049】 一種設備可包括一或多個控制器(諸如控制器 27)，其程式化、或以其他方式配置，以致使實施本文所述之沉積製程。控制器可與反應器之各種功率源、加熱系統、泵、機器人、及氣流控制器或閥通訊。

【0050】 應理解，本文所述之配置及/或方法本質上係例示

第 109104640 號專利說明書修正本

性的，且這些特定實施例或實例不欲被視為具有限制意義，因為眾多變化係可行的。本文所述之特定例行方式或方法可表示任何數目的處理策略之一或多者。因此，所說明之各種動作可以所說明之序列施行、以其他序列施行、或在一些情況下省略。

【0051】 本揭露之主題包括本文所揭示之各種製程、系統、及配置、及其他特徵、功能、動作、及/或性質之所有新穎及非顯而易見的組合及子組合、以及其均等物之任一者或全部。

### 【符號說明】

#### 【0052】

- 1: 基材
- 2: 導電平板電極, 下台
- 3: 反應室
- 4: 導電平板電極, 上部電極
- 5: 傳送室
- 6: 排氣管線
- 7: 排氣管線
- 11: 內部
- 12: 側
- 13: 圓管
- 14: 分隔板
- 16: 內部
- 19: 功率源
- 20: 瓶

第 109104640 號專利說明書修正本

21: 第一來源, 來源

22: 第二來源, 來源

24: 密封氣體管線

25: 第三來源, 來源

26: 第四來源, 來源

27: 控制器

30: 半導體處理設備

31: 第一閥

32: 第二閥

33: 第三閥

34: 第四閥

41: 氣體管線

42: 氣體管線

43: 氣體管線

44: 氣體管線

100: 方法

102: 步驟

104: 步驟

106: 步驟

108: 步驟

110: 循環

112: 迴路

200: 結構

202: 基材

第 109104640 號專利說明書修正本

204: 凹部

206: 沉積材料

208: 底部區域

a: 閥

b: 閥

c: 閥

d: 閥

e: 閥

f: 閥

**【發明申請專利範圍】**

**【請求項1】** 一種填充形成於一基材表面內之一凹部的方法，包括：

在一反應室中提供一基材；

在一第一壓力下將一第一反應物引入至該基材持續一第一脈衝時間，以使用一非等向性電漿形成第一活性物種，其中該第一活性物種修飾該凹部的一頂部處之一表面的一第一部分；

將一第二反應物引入至該基材持續一第二脈衝時間，其中該第二反應物與該凹部的一底部之一表面的一第二部分反應，而於該凹部之該第二部分上形成化學吸附材料；以及

在一第二壓力下將一第三反應物引入至該基材持續一第三脈衝時間，以形成第二活性物種，其中該第二活性物種與該化學吸附材料反應，而形成沉積材料。

**【請求項2】** 如請求項 1 之方法，其中該第一脈衝時間係大於該第三脈衝時間。

**【請求項3】** 如請求項 1 之方法，其中該第二壓力係高於該第一壓力。

**【請求項4】** 如請求項 1 之方法，其中該第一脈衝時間係介於約 3 秒至約 20 秒之間。

**【請求項5】** 如請求項 1 之方法，其中該第三脈衝時間係介於約 0.2 秒至約 3 秒之間。

**【請求項6】** 如請求項 1 之方法，其中一沉積循環包括以下步驟：引入第一反應物、引入第二反應物、以及引入第三反應物，且其中重複該沉積循環，以填充該凹部。

**【請求項7】** 如請求項 1 之方法，更包括於引入第二反應物之步驟之後，吹掃該反應室之一步驟。



【請求項8】如請求項 1 之方法，其中該第一反應物包括氮。

【請求項9】如請求項 1 之方法，其中該第一反應物包括氮、氫、氖、氫、氫、氫、 $C_xN_yH_z$ 、氮及聯氮之一或多者。

【請求項10】如請求項 1 之方法，其中該第二反應物包括矽。

【請求項11】如請求項 10 之方法，其中該第二反應物包括矽烷胺、矽氧烷胺及矽氮烷胺之一或多者。

【請求項12】如請求項 1 之方法，其中該第三反應物包括氧。

【請求項13】如請求項 12 之方法，其中該第三反應物包括水、過氧化氫、分子氧及臭氧之一或多者。

【請求項14】如請求項 1 之方法，其中該第二反應物包含矽氧烷胺和矽氮烷胺中之一或多者。

【請求項15】如請求項 1 之方法，其中於引入第三反應物之步驟期間形成一等向性電漿。

【請求項16】如請求項 1 之方法，其中在該反應室內之一基材支撐件的一溫度係低於 450 °C。

【請求項17】如請求項 1 之方法，其中施加至電極以形成該第二活性物種之一功率係約 50 瓦至約 1 千瓦。

【請求項18】一種填充形成於一基材表面內之一凹部的方法，包括一或多個沉積循環，其中各沉積循環包括：

將一第一反應物引入至一基材持續一第一脈衝時間，以形成第一活性物種，以向該凹部的一頂部處之一表面之一第一部分提供一非等向性電漿；

將一第二反應物引入至該基材持續一第二脈衝時間，其中該第二反應物相對於該凹部的該頂部處之該表面與該凹部的一底部的該表面之一第二部分反應，以於該第二部分上形成化學吸附材料；以及

將一第三反應物引入至該基材持續一第三脈衝時間，以形成第二活性物種，以向該第二部分提供一等向性電漿，其中該第三反應物與該化學吸附材料反應，以形成沉積材料，

其中一基材支撐件之一溫度係介於約 75 °C 至約 450 °C 之間，且其中該第一脈衝時間係大於該第三脈衝時間。

**【請求項19】** 一種半導體處理設備，包括：

一或多個反應室，用於容納一基材，該基材包括其中形成有一凹部之一表面；

一第一來源，用於使一第一反應物經由一第一閥與該等反應室中之一者氣體連通；

一第二來源，用於使一第二反應物經由一第二閥與該等反應室中之一者氣體連通；

一第三來源，用於使一第三反應物經由一第三閥與該等反應室中之一者氣體連通；以及

一控制器，可操作地連接至該第一閥、該第二閥、及該第三閥，並配置以及程式化以控制：

在一第一壓力下將該第一反應物引入至該基材持續一第一脈衝時間，以相對於該凹部的一底部向該凹部的一頂部處之一表面之一第一部分提供一非等向性電漿；

將該第二反應物引入至該基材持續一第二脈衝時間；以及

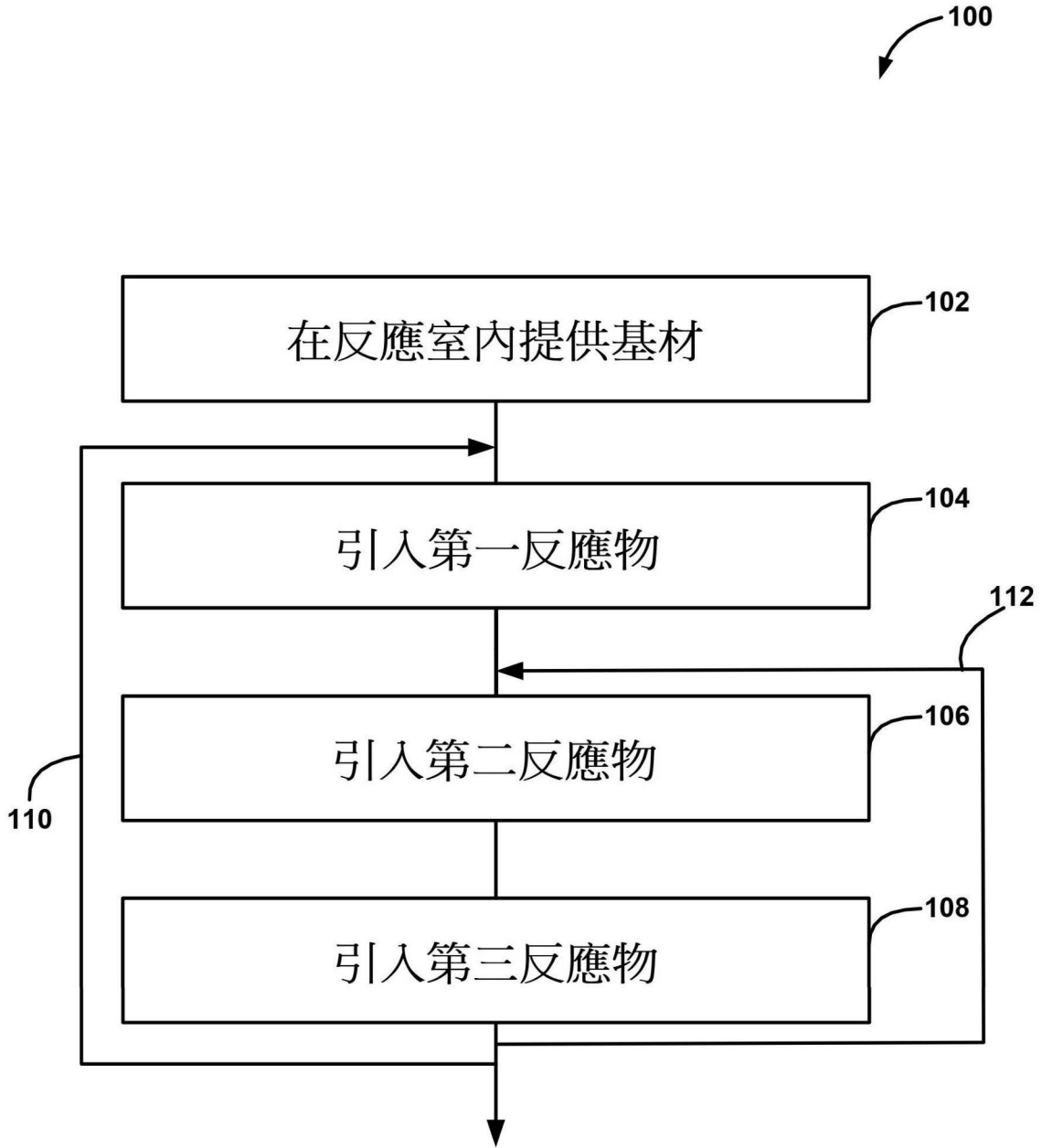
在一第二壓力下將該第三反應物引入至該基材持續一第三脈衝時間，以向該凹部之一表面之一第二部分提供一等向性電漿，

其中該第一脈衝時間係大於該第三脈衝時間。

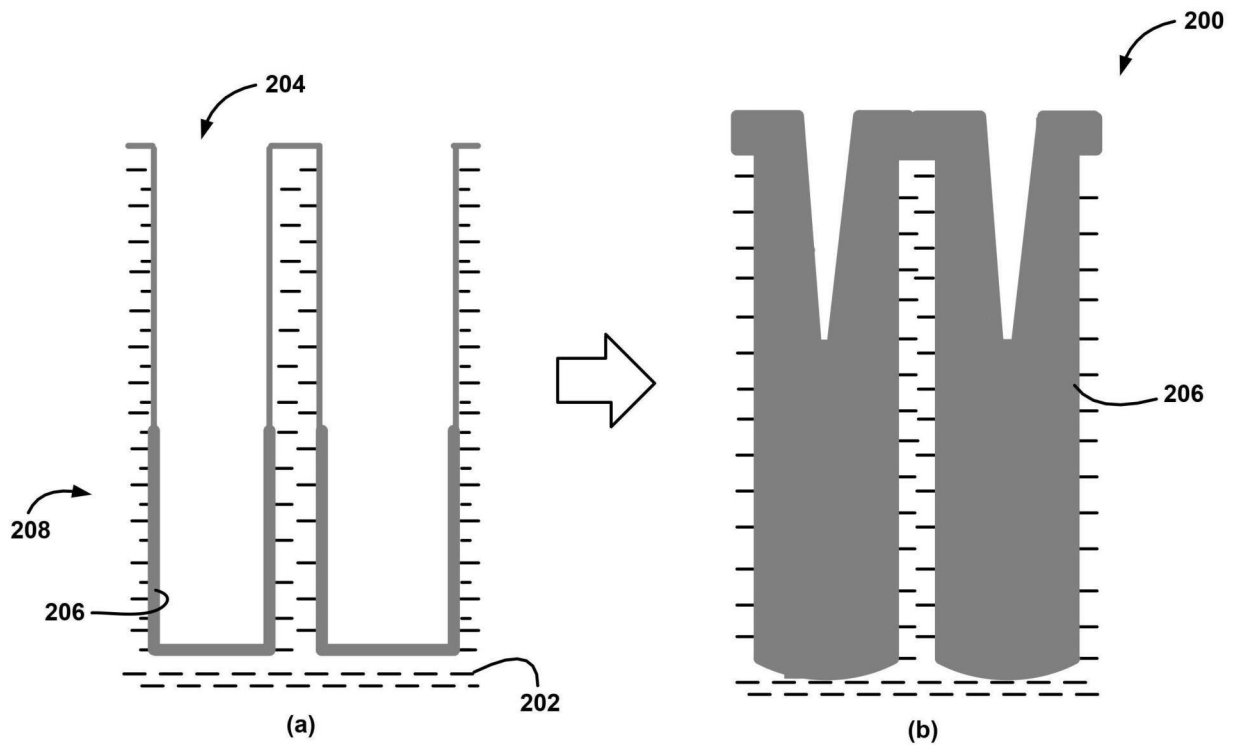
**【請求項20】** 如請求項 19 之半導體處理設備，其中該一或多個反應室

中之至少一者包括一直接電漿原子層沉積反應室。

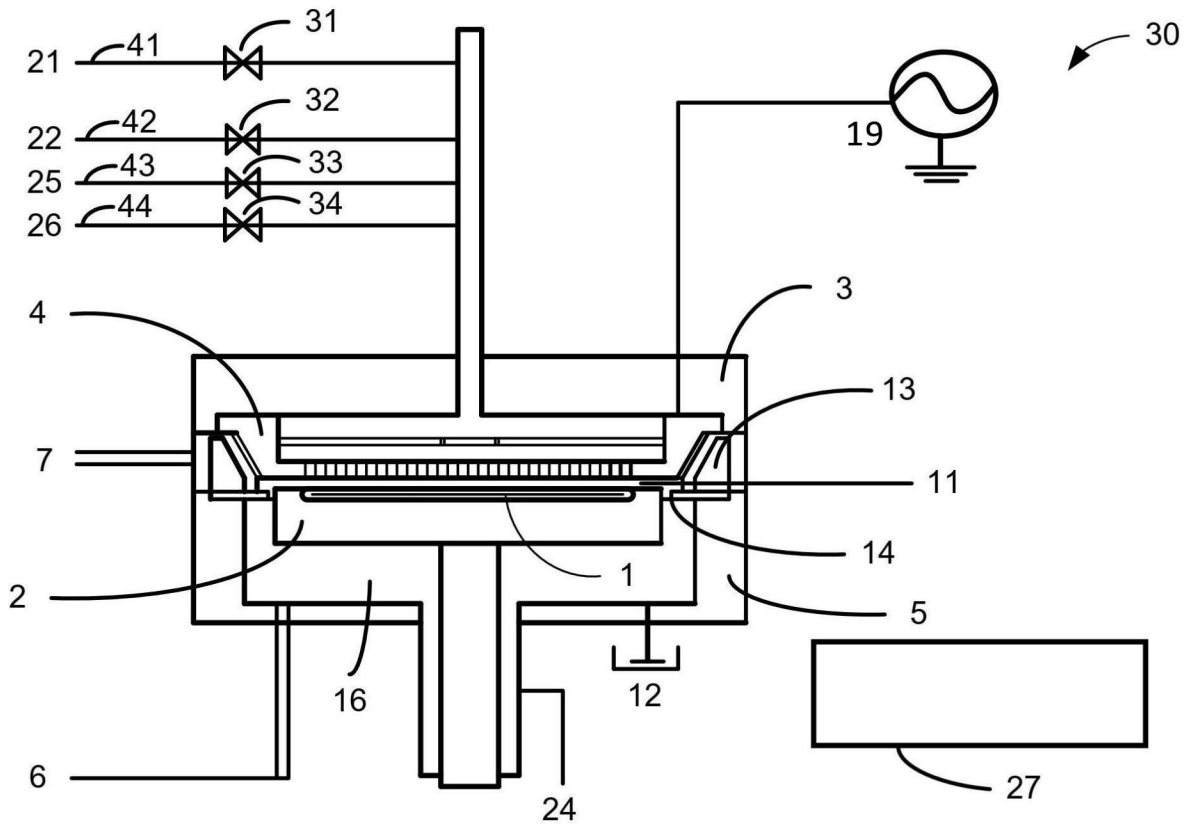
【發明圖式】



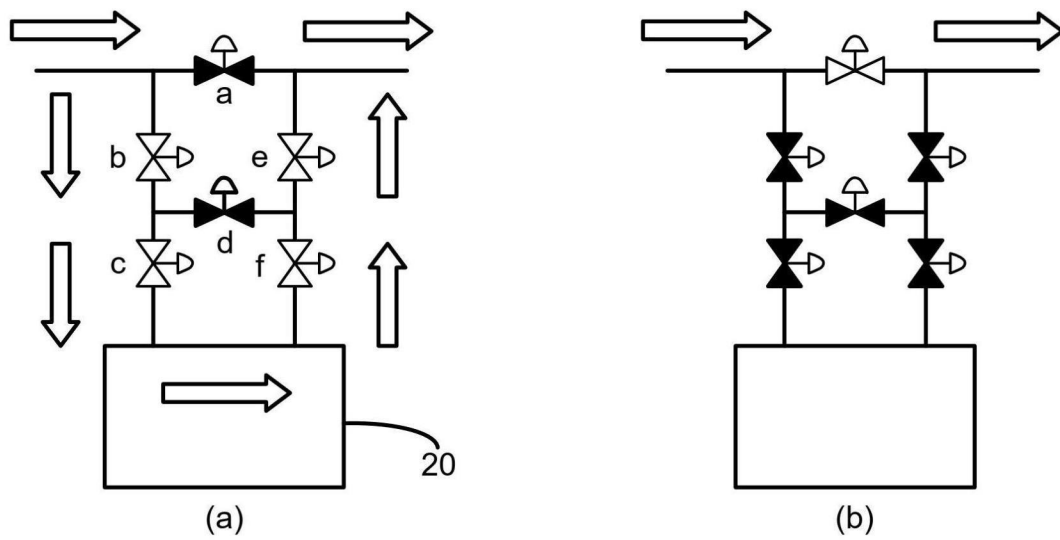
第 1 圖



第 2 圖



第 3A 圖



第 3B 圖