



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I827709 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108137822 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 21 日  
 (51)Int. Cl. : C23C16/513 (2006.01) C23C16/34 (2006.01)  
 (30)優先權：2018/12/13 美國 62/779,002  
 (71)申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)  
 美國  
 (72)發明人：胡可嵩 HU, KESONG (CN)；豪拉達爾 蕊娜 HOWLADER, RANA (IN)；蔣 文揚 TSIANG, MICHAEL WENYOUNG (US)；韓 新海 HAN, XINHAI (US)；于航 YU, HANG (US)；帕奇 迪尼斯 PADHI, DEENESH (IN)  
 (74)代理人：李世章；彭國洋  
 (56)參考文獻：  
 TW 200822225A US 5902650A  
 US 2003/0139062A1  
 審查人員：鄭宇辰  
 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 34 頁

## (54)名稱

用於沉積摻雜磷之氮化矽膜的方法

## (57)摘要

提供用於沉積硬遮罩材料及膜之方法，更詳言之，用於沉積摻雜磷的氮化矽膜的方法。在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積 (PE-CVD) 製程期間，在 RF 電力的存在下將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜。沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約 0.1 原子百分比 (原子%) 至約 10 原子%的範圍內。

Methods for depositing hardmask materials and films, and more specifically, for depositing phosphorus-doped, silicon nitride films are provided. A method of depositing a material on a substrate in a processing chamber includes exposing a substrate to a deposition gas in the presence of RF power to deposit a phosphorus-doped, silicon nitride film on the substrate during a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) process. The deposition gas contains one or more silicon precursors, one or more nitrogen precursors, one or more phosphorus precursors, and one or more carrier gases. The phosphorus-doped, silicon nitride film has a phosphorus concentration in a range from about 0.1 atomic percent (at%) to about 10 at%.

指定代表圖：

符號簡單說明：

200:基板結構

202:基板

204:氮化矽膜

200

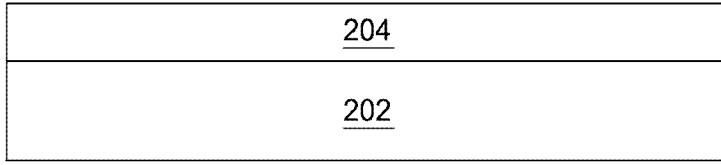



圖2

I827709

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於沉積摻雜磷之氮化矽膜的方法

【英文發明名稱】METHODS FOR DEPOSITING PHOSPHORUS-DOPED SILICON NITRIDE FILMS

【中文】

提供用於沉積硬遮罩材料及膜之方法，更詳言之，用於沉積摻雜磷之氮化矽膜的方法。在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積（PE-CVD）製程期間，在RF電力的存在下將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷之氮化矽膜。沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。摻雜磷之氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子百分比（原子%）至約10原子%的範圍內。

【英文】

Methods for depositing hardmask materials and films, and more specifically, for depositing phosphorus-doped, silicon nitride films are provided. A method of depositing a material on a substrate in a processing chamber includes exposing a substrate to a deposition gas in the presence of RF power to deposit a phosphorus-doped, silicon nitride film on the substrate during a plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) process. The deposition gas contains one or more silicon precursors, one or more nitrogen precursors, one or more phosphorus precursors, and one or more carrier gases. The phosphorus-doped, silicon nitride film has a phosphorus concentration in a range from about 0.1 atomic percent (at%) to about 10 at%.

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

200...基板結構

202...基板

204...氮化矽膜

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】用於沉積摻雜磷之氮化矽膜的方法

【英文發明名稱】METHODS FOR DEPOSITING PHOSPHORUS-DOPED SILICON NITRIDE FILMS

【技術領域】

【0001】 本案揭示內容的實施例大致上關於沉積製程，並且特定而言，關於用於沉積氮化矽膜的氣相沉積製程。

【先前技術】

【0002】 積體電路已經發展成為複雜元件，該等元件能夠在單一晶片上包括數百萬個電晶體、電容器和電阻器。晶片設計的發展持續要求更快的電路系統和更大的電路密度。對有更大電路密度的更快電路系統的需求對用於製造這種積體電路的材料提出了相對應的需求。尤其，隨著積體電路部件的尺寸減小到次微米規模，現在期望使用低電阻率的導電材料以及低介電常數的絕緣材料以從這樣的部件獲得適合的電效能。

【0003】 對更大的積體電路密度的需求也對在積體電路部件的製造中使用的處理序列提出了要求。例如，在使用習知光微影蝕刻技術的處理序列中，在配置於基板上的材料層之堆疊上面形成能量敏感的阻劑層。將能量敏感阻劑層暴露於圖案의 影像，以形成光阻劑遮罩。之後，使用蝕刻製程將遮罩圖案轉移到堆疊的一或多個材料層。選擇在蝕刻製程中所用的化學蝕刻劑，以使對堆疊的材料層的

蝕刻選擇性大於對能量敏感阻劑的遮罩的蝕刻選擇性。即，化學蝕刻劑以比對能量敏感阻劑快得多的速率蝕刻材料堆疊的一層或多層。勝於對該阻劑的對堆疊的一或多個材料層的蝕刻選擇性防止能量敏感的阻劑在完成圖案轉移之前被消耗掉。因此，高度選擇性的蝕刻劑增強精確的圖案轉移。

【0004】 隨著圖案尺寸減小，能量敏感的阻劑的厚度相對應地減小，以控制圖案的解析度。這樣的薄阻劑層可能不足以在圖案轉移步驟期間遮蔽下方的材料層，這是由於化學蝕刻劑的攻擊所致。經常在能量敏感阻劑層和下面的材料層之間使用稱作硬遮罩的中間層，以助於圖案轉移，這是因為其對化學蝕刻劑有更大的阻力之故。期望有薄的硬遮罩，該硬遮罩具有高蝕刻選擇性且易於在蝕刻製程完成之後移除。隨著臨界尺寸減小，當前的硬遮罩材料欠缺相對於下面的材料的期望蝕刻選擇性，並且經常難以去除。

【0005】 因此，需要用於沉積硬遮罩材料和膜的改良方法。

#### 【發明內容】

【0006】 實施例提供用於沉積硬遮罩材料和膜的方法，更詳言之，提供用於沉積摻雜磷的氮化矽膜的方法。一或多個實施例中，在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積（PE-CVD）製程期間，在RF電力的存在下將基板暴露於沉積氣體，以在

基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜。沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子百分比（原子%）至約10原子%的範圍內。

**【0007】** 在一些實施例中，一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法包括：在PE-CVD製程期間，將基板暴露於沉積氣體，同時於基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜。沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.5原子%至約8原子%的範圍內。

**【0008】** 其他實施例中，一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法包括：在PE-CVD製程期間，將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜，其中沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣，並且摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子%至約10原子%的範圍內。方法也包括：停止PE-CVD製程，接著在氮電漿製程期間將基板暴露於氮電漿，以使摻雜磷的氮化矽膜緻密化，以及停止氮電漿製程。方法進一步包括依序重複PE-CVD製程和氮電漿製程的多個循環。

**【圖式簡單說明】**

**【0009】** 可以透過參考其中一些於附圖中說明的實施例而獲得上文簡要總結的本案揭示內容的更詳細的描述，而能詳細地理解本案揭示內容的上述特徵的方式。然

而，應注意，附圖僅說明本案揭示內容的典型實施例，因此不應被認為是對本案揭示內容的範疇的限制，因為本案揭示內容可以容許其他等效的實施例。

【0010】圖1描繪能夠用於進行沉積方法的設備的示意圖，如本文之一或多個實施例中所論述和描述。

【0011】圖2描繪基板結構的示意性橫截面圖，該基板結構結合摻雜磷的氮化矽膜以作為硬遮罩層，如本文之一或多個實施例中論述和描述。

【0012】圖3是摻雜磷和無摻雜的氮化矽膜的蝕刻速率對磷濃度的圖表，如本文之一或多個實施例中論述和描述。

【0013】為助於理解，只要可能則使用相同的元件符號指定圖式中共通的相同元件。考量一個實施例的元件與特徵可有益地併入其他實施例，而無須贅述。

#### 【實施方式】

【0014】本文論述和描述的實施例提供用於沉積硬遮罩材料和膜的方法，更詳言之，提供用於在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜的方法。在一或多個實施例中，一種用於沉積此類材料的方法包括：在電漿增強化學氣相沉積（PE-CVD）製程期間，在RF電力的存在下將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜。在一些實例中，沉積方法包括，在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時關閉RF電力。沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。



將磷原位摻雜或以其他方式與矽及氮共沉積，以產生摻雜磷的氮化矽膜或材料。摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子百分比（原子%）至約10原子%的範圍內。

【0015】圖1描繪了根據本文描述的實施例的可以用於執行摻雜磷的氮化矽沉積的基板處理系統132的示意圖。能用作基板處理系統132的適合系統的實例包括：可使用DxZ™處理腔室的CENTURA®系統、PRECISION™5000系統、PRODUCER®SE或GT處理腔室或系統，上述系統/腔室可從美國加州Santa Clara的應用材料公司購得。考量其他處理系統（包括可從其他製造商獲得的那些系統）可以適於實行本文所述的實施例。

【0016】處理系統132包括耦接至氣體面板130的處理腔室100和控制器110。處理腔室100大致上包括界定內部處理空間126的頂部124、側面101、和底壁122。支撐基座150設置在處理腔室100的內部處理空間126中。基板支撐基座150由軸桿160支撐，並且一般而言可以由鋁、陶瓷、和其他適合的材料製成。可使用位移機構（圖中未示）在處理腔室100內沿垂直方向移動基板支撐基座150。

【0017】基板支撐基座150可包括嵌入式加熱器元件170，加熱器元件170適於控制基板支撐基座150的表面192上所支撐的基板190的溫度。可藉由從電源供應器160施加電流至加熱器元件170，以電阻式加熱基板支撐

基座 150。加熱器元件 170 可以由封裝在鎳鐵鉻合金（例如，INCOLOY® 合金）護套管中的鎳鉻絲線製成。從電源供應器 106 供應的電流是由控制器 110 所調控，以控制由加熱器元件 170 生成的熱，藉此在膜沉積期間將基板 190 和基板支撐基座 150 維持在實質恆定的溫度。可以調整所供應的電流，以將基板支撐基座 150 的溫度選擇性控制在大約 100°C 至大約 700°C 的範圍內。

【0018】 可以將諸如熱電偶的溫度感測器 172 嵌入支撐基座 150 中，以習知方式監視基板支撐基座 150 的溫度。控制器 110 使用所測量的溫度以控制供應到加熱器元件 170 的功率，以將基板維持在期望溫度。

【0019】 真空泵 102 耦接至形成於處理腔室 100 的底部中的通口。真空泵 102 用於維持處理腔室 100 中的期望氣體壓力。真空泵 102 也從處理腔室 100 排空後處理氣體及製程副產物。儘管圖中未顯示，但是處理系統 132 可進一步包括額外的設備以控制腔室壓力，例如，定位在處理腔室 100 與真空泵 102 之間的閥（例如，節流閥和隔離閥）以控制腔室壓力。

【0020】 具有複數個孔隙 128 的噴頭 120 配置在基板支撐基座 150 上方的處理腔室 100 的頂部上。噴頭 120 的孔隙 128 用於將沉積氣體引入處理腔室 100 中。孔隙 128 可具有不同的尺寸、數量、分佈、形狀、設計、和直徑，以助於因為不同製程需求的各種沉積氣體的流動。噴頭 120 連接至氣體面板 130，氣體面板 130 使各種氣體在製

程期間得以供應至內部處理空間126。由離開噴頭120的沉積氣體混合物形成電漿，以增強沉積氣體的熱分解，從而導致材料沉積在基板190的表面191上。

【0021】 噴頭120和基板支撐基座150可以在內部處理空間126中形成一對間隔開的電極。一或多個RF電源140透過匹配網絡138將偏壓電位提供至噴頭120，以助於在噴頭120和基板支撐基座150之間生成電漿。或者，RF電源140和匹配網絡138可耦接至噴頭120、基板支撐基座150、或者耦接至噴頭120和基板支撐基座150兩者，或者耦接至配置在處理腔室100外部的天線（圖中未示）。在一或多個實施例中，RF電源140可於約50kHz至約13.6MHz的頻率下提供約100瓦至約3,000瓦之間的功率。在另一實施例中，RF電源140可於約50kHz至約13.6MHz的頻率下提供約500瓦至約1,800瓦之間的功率。

【0022】 控制器110包括中央處理單元（CPU）112、記憶體116、及支援電路114，用於控制製程序列並且調控來自氣體面板130的氣體流量。CPU112可以是任何形式可以在工業設施中使用的通用電腦處理器。能夠將軟體常式儲存在記憶體116中，例如隨機存取記憶體、唯讀記憶體、軟碟、或硬碟機、或其他形式的數位儲存裝置。支援電路114以習知方式耦接至CPU112，並且可包括高速緩衝儲存器、時脈電路、輸入/輸出系統、電源供應器、及類似物。控制器110與處理系統132之各部件之間的雙

向通訊是經由統稱為訊號匯流排 118 的大量訊號纜線而處理，其中一些在圖 1 中說明。

【0023】 其他沉積腔室也可受惠於本文描述和論述的沉積製程，並且上文列出的參數可根據用於形成摻雜磷的氮化矽膜的特定沉積腔室而變化。例如，其他沉積腔室可具有更大或更小的體積，要求氣體流速要比針對可由應用材料公司獲得的沉積腔室所記載的氣體流速更大或更小。在一或多個實施例中，摻雜磷的氮化矽膜可使用 PRODUCER® SE 或 GT 處理腔室或系統（可由美國加州 Santa Clara 的應用材料公司購得）而沉積。

【0024】 一般而言，下文的示範性沉積製程參數可用於形成摻雜磷的氮化矽膜。基板溫度的範圍在約 100°C 至約 700°C，例如在約 200°C 至約 500°C 之間。腔室壓力的範圍可以在約 1 托耳至約 20 托耳，例如在約 2 托耳至約 10 托耳之間。

【0025】 在一或多個實例中，沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物及一或多種載氣。當將基板暴露於沉積氣體時，矽前驅物、氮前驅物、磷前驅物和載氣可以一起流動。矽前驅物的流速是在約 200 sccm 至約 5,000 sccm 的範圍，例如約 400 sccm 至約 2,000 sccm。氮前驅物的流速是在約 200 sccm 至約 5,000 sccm 的範圍，例如約 400 sccm 至約 2,000 sccm。磷前驅物的流速在約 10 sccm 至約 1,000 sccm 的範圍，例如約 50 sccm 至約 500 sccm。載氣的流速

在約500 sccm至約20,000 sccm的範圍，例如約2,000 sccm至約10,000 sccm。氫氣的流速是在約500 sccm至約20,000 sccm的範圍，例如約2,000 sccm至約10,000 sccm。

【0026】 磷前驅物可以能夠是下述前驅物或包括下述前驅物：磷 ( $\text{PH}_3$ )、甲基磷 ( $\text{CH}_3\text{PH}_2$ )、乙基磷 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{PH}_2$ )、丙基磷 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{PH}_2$ )、丁基磷 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{PH}_2$ )、氯氧化磷 ( $\text{POCl}_3$ )、磷酸三甲酯 ( $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ )、磷酸三乙酯 ( $(\text{CH}_3(\text{CH}_2))_3\text{P}$ )、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。矽前驅物能夠是下述前驅物或包括下述前驅物：甲矽烷 ( $\text{SiH}_4$ )、乙矽烷 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )、丙矽烷 ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ )、丁矽烷 ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )、戊矽烷 ( $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ )、甲基矽烷 ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ )、氯矽烷 ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ )、二氯矽烷 ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )、三氯矽烷 ( $\text{SiHCl}_3$ )、四氯化矽 ( $\text{SiCl}_4$ )、六氯乙矽烷 ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )、或上述前驅物之任何組合。氮前驅物能夠是下述前驅物或包括下述前驅物：氨 ( $\text{NH}_3$ )、肼 ( $\text{N}_2\text{H}_4$ )、二甲基肼 ( $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ )、第三丁基肼 ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{H}_3$ )、苯肼 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$ )、2,2'-偶氮異丁烷 ( $(\text{CH}_3)_6\text{C}_2\text{N}_2$ )、疊氮乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$ )、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。載氣包含氮氣 ( $\text{N}_2$ )、氫氣、氮氣、上述氣體之電漿、或上述氣體之任何組合。在一或多個實例中，沉積氣體包含磷、甲矽烷、氮和一或多種載氣。

【0027】 在一或多個實例中，PE-CVD製程是脈衝電漿製程，該製程包括：繼續將基板暴露於沉積氣體的同時使RF電力脈衝式開啟及關閉。在其他實例中，PE-CVD製程是連續的電漿製程，該製程包括在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時維持RF電力開啟。RF電力是在約 $1\text{ W/in}^2$ 至約 $100\text{ W/in}^2$ 的範圍內，例如約 $3\text{ W/in}^2$ 至約 $20\text{ W/in}^2$ 。基板的頂表面與噴頭之間的板間距是在約200密耳至約600密耳的範圍內，例如約250密耳至約400密耳。

【0028】 圖2描繪了基板結構200的示意性橫截面圖，基板結構200併有配置在基板202上的摻雜磷的氮化矽膜204，如本文一或多個實施例中所論述和描述。摻雜磷的氮化矽膜204可以是（或包括）硬遮罩層或停止蝕刻層、犧牲層、用於自對準多重圖案化的暫置（dummy）圖案層、及/或在製造製程中使用的其他類型的層和膜。

【0029】 如圖2所示，基板202具有實質上平坦的表面。作為替代方案，基板202可具有圖案化結構，表面中形成有溝槽、孔洞、或介層窗（via）。基板202也可以具有實質上平坦的表面，並且該表面上或該表面中於期望的高度處形成有一結構。儘管是將基板202以單一主體進行說明，但是應理解，基板202可含有一或多種用於形成半導體元件的材料，該等半導體元件諸如金屬接觸件、溝槽隔離件、閘極、位元線或任何其他互連特徵。基板202可含有一或多個金屬層，一或多種介電材料、半導體材

料、及/或上述各項之組合，以用於製造半導體元件、顯示元件、及/或光伏元件。例如，取決於應用，基板202可包括氧化物材料、氮化物材料、多晶矽材料、或類似物。在一或多個其中期望有記憶體應用的實施例中，基板202可以包括矽基板材料、氧化物材料和氮化物材料，上述材料之間夾有或沒有多晶矽。在其他實施例中，基板202可包括沉積在基板的表面上的複數個交替的氧化物和氮化物材料（例如，氧化物-氮化物-氧化物（ONO））（圖中未示）。在各種實施例中，基板202可包括複數個交替的氧化物和氮化物材料、一或多種氧化物或氮化物材料、多晶矽或非晶矽材料、與非晶矽交替的氧化物、與多晶矽交替的氧化物、與摻雜矽交替的未摻雜矽、與摻雜多晶矽交替的未摻雜的多晶矽，或與摻雜非晶矽交替的未摻雜的非晶矽。基板可以是上面執行膜處理的任何基板或材料表面。例如，基板202可以是（或包括）一或多種材料，諸如結晶矽、氧化矽、氮氧化矽、氮化矽、應變矽、矽鍺、鎢、氮化鈦、摻雜或未摻雜的多晶矽、摻雜或未摻雜的矽晶圓與圖案化或非圖案化晶圓、絕緣體上覆矽（SOI）、碳摻雜的氧化矽、氮化矽、摻雜的矽、鍺、砷化鎵、玻璃、藍寶石、低k介電質或上述材料之任何組合。

**【0030】** 在一或多個實施例中，摻雜磷的氮化矽膜能夠具有下述厚度：約100 Å、約200 Å、約300 Å、約500 Å、約800 Å、或約1,000 Å，至約1,500 Å、約2,000 Å、約2,500 Å、約3,000 Å、約4,000 Å、約5,000 Å、約

7,000 Å、約 8,500 Å、約 10,000 Å、約 12,000 Å、約 15,000 Å、約 18,000 Å、約 20,000 Å、約 25,000 Å、或約 30,000 Å。例如，摻雜磷的氮化矽膜能夠具有下述厚度：約 100 Å 至約 30,000 Å、約 100 Å 至約 25,000 Å、約 100 Å 至約 20,000 Å、約 100 Å 至約 15,000 Å、約 100 Å 至約 12,000 Å、約 100 Å 至約 10,000 Å、約 100 Å 至約 8,000 Å、約 100 Å 至約 5,000 Å、約 100 Å 至約 4,000 Å、約 100 Å 至約 3,000 Å、約 100 Å 至約 2,000 Å、約 100 Å 至約 1,500 Å、約 100 Å 至約 1,000 Å、約 100 Å 至約 800 Å、約 100 Å 至約 500 Å、約 100 Å 至約 300 Å、約 100 Å 至約 200 Å、約 300 Å 至約 30,000 Å、約 300 Å 至約 25,000 Å、約 300 Å 至約 20,000 Å、約 300 Å 至約 15,000 Å、約 300 Å 至約 12,000 Å、約 300 Å 至約 10,000 Å、約 300 Å 至約 8,000 Å、約 300 Å 至約 5,000 Å、約 300 Å 至約 4,000 Å、約 300 Å 至約 3,000 Å、約 300 Å 至約 2,000 Å、約 300 Å 至約 1,500 Å、約 300 Å 至約 1,000 Å、約 300 Å 至約 800 Å、約 300 Å 至約 500 Å、約 500 Å 至約 30,000 Å、約 500 Å 至約 25,000 Å、約 500 Å 至約 20,000 Å、約 500 Å 至約 15,000 Å、約 500 Å 至約 12,000 Å、約 500 Å 至約 10,000 Å、約 500 Å 至約 8,000 Å、約 500 Å 至約 5,000 Å、約 500 Å 至約 4,000 Å、約 500 Å 至約 3,000 Å、約 500 Å 至約



2,000 Å、約 500 Å 至約 1,500 Å、約 500 Å 至約 1,000 Å、或約 500 Å 至約 800 Å。

【0031】 在一或多個實施例中，摻雜磷的氮化矽膜是以一沉積速率沉積、形成、或以其他方式產生，該沉積速率為：約 100 Å/min（埃/分）、約 200 Å/min、約 300 Å/min、約 500 Å/min、約 800 Å/min、或約 1,000 Å/min，至約 1,500 Å/min、約 2,000 Å/min、約 2,500 Å/min、約 3,000 Å/min、約 4,000 Å/min、約 5,000 Å/min、約 7,000 Å/min、約 8,500 Å/min、約 10,000 Å/min、約 12,000 Å/min、約 15,000 Å/min、約 20,000 Å/min、約 25,000 Å/min、或約 30,000 Å/min。例如，摻雜磷的氮化矽膜是以一沉積速率沉積、形成、或以其他方式產生，該沉積速率為：約 100 Å/min 至約 30,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 25,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 20,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 15,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 12,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 10,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 8,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 5,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 4,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 3,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 2,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 1,500 Å/min、約 100 Å/min 至約 1,000 Å/min、約 100 Å/min 至約 800 Å/min、約 100 Å/min 至約 500 Å/min、約 100 Å/min 至約 300 Å/min、約 100 Å/min 至約

200 Å/min、約 500 Å/min 至約 30,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 25,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 20,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 15,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 12,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 10,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 8,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 5,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 4,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 3,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 2,000 Å/min、約 500 Å/min 至約 1,500 Å/min、約 500 Å/min 至約 1,000 Å/min、或約 500 Å/min 至約 800 Å/min。

【0032】 在一或多個實例中，可以將摻雜磷的氮化矽膜 204 沉積達約 100 Å 至約 20,000 Å 的厚度，諸如約 300 Å 至約 5,000 Å 的厚度。在一些實例中，上述製程參數提供了摻雜磷的氮化矽膜 204 的典型沉積速率，該沉積速率的範圍是約 500 Å/min 至約 10,000 Å/min，並且上述製程參數可以在 300 mm（直徑）的基板上、於可從美國加州 Santa Clara 的應用材料公司獲得的沉積腔室中實施。

【0033】 摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述範圍的矽濃度：從約 15 原子百分比（原子%）、約 20 原子%、約 25 原子%、約 30 原子%、約 35 原子%、約 38 原子%、或約 40 原子% 至約 41 原子%、約 42 原子%、約 43 原子%、約 45 原子%、約 48 原子%、約 50 原子%、約 52 原子%、約 55 原子%、或約 60 原子%。例如，摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述範圍的矽濃度：從約 15 原子% 至約 60 原子%、

約 20 原子 % 至約 60 原子 %、約 25 原子 % 至約 60 原子 %、  
約 30 原子 % 至約 60 原子 %、約 35 原子 % 至約 60 原子 %、  
約 38 原子 % 至約 60 原子 %、約 40 原子 % 至約 60 原子 %、  
約 42 原子 % 至約 60 原子 %、約 45 原子 % 至約 60 原子 %、  
約 50 原子 % 至約 60 原子 %、約 15 原子 % 至約 55 原子 %、  
約 25 原子 % 至約 55 原子 %、約 35 原子 % 至約 55 原子 %、  
約 40 原子 % 至約 55 原子 %、約 15 原子 % 至約 45 原子 %、  
約 20 原子 % 至約 45 原子 %、約 25 原子 % 至約 45 原子 %、  
約 30 原子 % 至約 45 原子 %、約 35 原子 % 至約 45 原子 %、  
約 38 原子 % 至約 45 原子 %、約 40 原子 % 至約 45 原子 %、  
或約 42 原子 % 至約 45 原子 %。

【0034】 摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述範圍的氮濃度：從約 25 原子 %、約 30 原子 %、約 35 原子 %、約 40 原子 %、約 45 原子 %、或約 50 原子 % 至約 52 原子 %、約 54 原子 %、約 55 原子 %、約 58 原子 %、約 60 原子 %、約 65 原子 %、約 70 原子 %、或約 75 原子 %。例如，摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述範圍的氮濃度：從約 25 原子 % 至約 75 原子 %、約 25 原子 % 至約 70 原子 %、約 25 原子 % 至約 65 原子 %、約 25 原子 % 至約 60 原子 %、約 25 原子 % 至約 55 原子 %、約 25 原子 % 至約 50 原子 %、約 25 原子 % 至約 45 原子 %、約 25 原子 % 至約 40 原子 %、約 40 原子 % 至約 75 原子 %、約 40 原子 % 至約 70 原子 %、約 40 原子 % 至約 65 原子 %、約 40 原子 % 至約 60 原子 %、約 40 原子 % 至約

55 原子%、約 40 原子% 至約 54 原子%、約 40 原子% 至約 50 原子%、或約 40 原子% 至約 45 原子%。

【0035】 摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述磷濃度：約 0.1 原子%、約 0.5 原子%、約 0.8 原子%、約 1 原子%、約 1.5 原子%、或約 2 原子%，至約 2.5 原子%、約 3 原子%、約 3.5 原子%、約 4 原子% 約 4.5 原子%、約 5 原子%、約 6 原子%、約 7 原子%、約 8 原子%、約 9 原子%、約 10 原子%，或更大。例如，摻雜磷的氮化矽膜 204 具有下述磷濃度：約 0.1 原子% 至約 10 原子%、約 0.1 原子% 至約 8 原子%、約 0.1 原子% 至約 6 原子%、約 0.1 原子% 至約 5 原子%、約 0.1 原子% 至約 4 原子%、約 0.1 原子% 至約 3 原子%、約 0.1 原子% 至約 2 原子%、約 0.1 原子% 至約 1 原子%、約 0.1 原子% 至約 0.5 原子%、約 0.5 原子% 至約 10 原子%、約 0.5 原子% 至約 8 原子%、約 0.5 原子% 至約 6 原子%、約 0.5 原子% 至約 5 原子%、約 0.5 原子% 至約 4 原子%、約 0.5 原子% 至約 3 原子%、約 0.5 原子% 至約 2 原子%、約 0.5 原子% 至約 1 原子%、約 1 原子% 至約 10 原子%、約 1 原子% 至約 8 原子%、約 1 原子% 至約 6 原子%、約 1 原子% 至約 5 原子%、約 1 原子% 至約 4 原子%、約 1 原子% 至約 3 原子%、約 1 原子% 至約 2 原子%、或約 1 原子% 至約 1.5 原子%。

【0036】 在一或多個實施例中，可藉由將基板暴露於氫，同時繼續使基板暴露於沉積氣體，而使摻雜磷的氮化矽膜緻密化。氫能夠是或包括氫氣 ( $H_2$ )、原子氫、上

述物質之電漿、或上述物質的任何組合。在其他實施例中，可以改變整個製程，以使摻雜磷的氮化矽膜緻密化。例如，可藉由在PE-CVD製程和氮電漿製程的多個循環之間依序交替，而使摻雜磷的氮化矽膜緻密化，直到獲得期望厚度的摻雜磷氮化矽膜為止。PE-CVD製程能夠是連續電漿製程或脈衝（不連續）電漿製程。氮電漿製程是緻密化製程，該製程包括：將基板暴露於氮電漿，同時停止使基板暴露於沉積氣體。氮電漿能夠由氮氣（ $N_2$ ）和下述至少一或多種氣體產生，該氣體諸如氫氣、氬氣、或上述氣體之組合。

【0037】 在一些實例中，沉積方法包括：在PE-CVD製程期間將基板暴露於沉積氣體以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜，其中沉積氣體含有一或多種矽前驅物、一或多種氮前驅物、一或多種磷前驅物、及一或多種載氣。摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子%至約10%的範圍內。方法也包括：停止PE-CVD製程，接著在氮電漿製程期間將基板暴露於氮電漿，以使摻雜磷的氮化矽膜緻密化，以及停止氮電漿製程。方法進一步包括依序重複PE-CVD製程和氮電漿製程的多個循環。

### 實驗

【0038】 圖3是暴露於各種蝕刻劑的摻雜磷和未摻雜磷的氮化矽膜的蝕刻速率對磷濃度的圖表，如在本文的一或多個實施例中論述和描述。如圖3所標示，這三種蝕刻劑包括熱磷酸（ $H_3PO_4$ ）、6:1的LAL溶液、和200:1

稀釋氫氟酸（DHF）溶液。將熱磷酸加熱至約 $50^{\circ}\text{C}$ 的溫度。6:1的LAL溶液是包含氟化銨、氟化氫及水的混合物。6:1的LAL溶液含有約6:1:6重量比的氟化銨、氟化氫、及水。DHF溶液含有約200:1重量比的去離子水及氫氟酸。

【0039】 不含磷的氮化矽膜是以下述速率蝕刻：在6:1的LAL中約為 $102\text{ \AA}/\text{min}$ ，在熱磷酸中約為 $37\text{ \AA}/\text{min}$ ，在200:1的DHF中約為 $10\text{ \AA}/\text{min}$ 。

【0040】 利用在PECVD氮化矽中原位摻雜磷，摻雜磷的氮化矽膜在各種蝕刻劑溶液中顯示出可調的濕蝕刻速率。對於較大的磷濃度值（0%至約4.8%的[P]）而言，在6:1的LAL中的蝕刻速率從約 $102\text{ \AA}/\text{min}$ 下降到約 $21\text{ \AA}/\text{min}$ ，下降了約80%。儘管並非如此大幅度，但是200:1的DHF中的蝕刻速率從大約 $10\text{ \AA}/\text{min}$ （0%的[P]）下降到大約 $2\text{ \AA}/\text{min}$ （2.5%的[P]）。對於較大的磷濃度值（0%至約4.8%的[P]），熱磷酸中的蝕刻速率從約 $37\text{ \AA}/\text{min}$ 增加至約 $79\text{ \AA}/\text{min}$ ，增加了約114%。

【0041】 本案揭示內容的實施例進一步關於下文段落1-21中的任何一或多者：

【0042】 1. 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積製程期間，在RF電力的存在下將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜，其中：沉積氣體包括矽前驅物、氮前驅物、

磷前驅物、及載氣；並且摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子百分比（原子%）至約10原子%的範圍內。

【0043】 2. 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積製程期間，將基板暴露於沉積氣體，同時於基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜，其中：沉積氣體包括矽前驅物、氮前驅物、磷前驅物、及載氣；並且摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.5原子百分比（原子%）至約8原子%的範圍內。

【0044】 3. 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：在電漿增強化學氣相沉積製程期間，將基板暴露於沉積氣體，以在基板上沉積摻雜磷的氮化矽膜，其中沉積氣體包括矽前驅物、氮前驅物、磷前驅物、及載氣；並且摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.1原子百分比（原子%）至約10原子%的範圍內；停止電漿增強化學氣相沉積製程；接著，在氮電漿製程期間將基板暴露於氮電漿，以使摻雜磷的氮化矽膜緻密化；停止氮電漿製程；依序重複電漿增強化學氣相沉積製程和氮電漿製程的多個循環。

【0045】 4. 根據段落1-3中任一段落的方法，進一步包括：在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時關閉RF電力。

【0046】 5. 根據段落1-4中任一段落的方法，其中電漿增強化學氣相沉積製程是脈衝電漿製程，該製程包括：在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時，使RF電力脈衝式開啟及關閉。

【0047】 6. 根據段落 1 - 5 中任一段落的方法，其中電漿增強化學氣相沉積製程是連續電漿製程，該連續電漿製程包括：在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時維持 RF 電力開啟。

【0048】 7. 根據段落 1 - 6 中任一段落的方法，進一步包括：藉由將基板暴露於氫同時使基板繼續暴露於沉積氣體，而使摻雜磷的氮化矽膜緻密化。

【0049】 8. 根據段落 1 - 7 中任一段落的方法，進一步包括：藉由在電漿增強化學氣相沉積製程和氮電漿製程的多個循環之間依序交替，而使摻雜磷的氮化矽膜緻密化，其中氮電漿製程包括：將基板暴露於氮電漿，同時停止使基板暴露於沉積氣體。

【0050】 9. 根據段落 1 - 8 中任一段落的方法，其中磷濃度在約 0.5 原子% 至約 8 原子% 的範圍內。

【0051】 10. 根據段落 1 - 9 中任一段落的方法，其中磷濃度在約 1 原子% 至約 6 原子% 的範圍內。

【0052】 11. 根據段落 1 - 10 中任一段落的方法，其中摻雜磷的氮化矽膜的氮濃度在約 40 原子% 至約 70 原子% 的範圍內。

【0053】 12. 根據段落 1 - 11 中任一段落的方法，其中摻雜磷的氮化矽膜的矽濃度在約 25 原子% 至約 55 原子% 的範圍內。

【0054】 13. 根據段落 1 - 12 中任一段落的方法，其中磷前驅物包括膦、甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、氫



氧化磷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。

【0055】 14. 根據段落 1-13 中任一段落的方法，其中氮前驅物包括氮、肼、二甲基肼、第三丁基肼、苯肼、2,2'-偶氮異丁烷、疊氮乙烷、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。

【0056】 15. 根據段落 1-14 中任一段落的方法，其中矽前驅物包括甲矽烷、乙矽烷、丙矽烷、丁矽烷、戊矽烷、甲基矽烷、氯矽烷、二氯矽烷、三氯矽烷、四氯化矽、六氯乙矽烷、或上述前驅物之任何組合。

【0057】 16. 根據段落 1-15 中任一段落的方法，其中載氣包括氮氣 ( $N_2$ )、氬氣、氦氣、上述氣體之電漿、或上述氣體之任何組合。

【0058】 17. 根據段落 1-16 中任一段落的方法，其中摻雜磷的氮化矽膜是硬遮罩層或停止蝕刻層。

【0059】 18. 根據段落 1-17 中任一段落的方法，其中沉積氣體包括磷、甲矽烷和氮，並且其中磷濃度在約 1 原子% 至約 6 原子% 的範圍內。

【0060】 19. 根據段落 1-18 中任一段落的方法，其中電漿增強化學氣相沉積製程是脈衝電漿製程，該製程包括：在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時，使 RF 電力脈衝式開啟及關閉。

【0061】 20. 根據段落 1-19 中任一段落的方法，其中電漿增強化學氣相沉積製程是連續電漿製程，該製程包括在繼續將基板暴露於沉積氣體的同時維持 RF 電力開啟。

【0062】 21. 一種處理腔室或系統，用於進行或執行根據段落 1-20 中的任一段落的方法。

【0063】 儘管前述內容針對本案揭示內容的實施例，但可不背離本案揭示內容的基本範疇而設計其他和進一步的實施例，並且本案揭示內容的由所附的申請專利範圍所決定。本文所描述的所有文件均以引用形式併入本文，包括在與本文並無不一致的程度下的任何優先權文件及 / 或測試程序。誠如從上文的概括描述和特定實施例中顯而易見的是，儘管已說明及描述了本案揭示內容的形式，但可不背離本案揭示內容的精神與範疇而進行各種修改。因此，不希望由此限制了本案揭示內容。同樣，出於法律的目的，術語「包含」視為與術語「包括」同義。類似地，凡是在一組成物、一元件、或一組元件的前面加上過渡詞彙「包含」時，應理解，我們也考慮了下述情況下的相同組成物或一組元件：在該組成物、元件、或多個元件之前使用過渡詞彙「基本上由 ... 組成」、「由 ... 組成」、「選自以下組成的群組」或「是」，反之亦然。

【0064】 已經使用一組數值上限和一組數值下限描述某些實施例和特徵。應理解，除非另有指出，否則涵蓋了包括任何兩個值的組合的範圍，例如，任何較低的值與任何較高的值的組合、任何兩個較低的值的組合、及 / 或任

何兩個較高的值的組合。某些下限、上限和範圍出現在下面的一或多項的請求項中。

**【符號說明】**

**【 0 0 6 5 】**

- 1 0 0 . . . 處理腔室
- 1 0 2 . . . 真空泵
- 1 0 6 . . . 電源供應器
- 1 1 0 . . . 控制器
- 1 1 2 . . . C P U
- 1 1 4 . . . 支援電路
- 1 1 6 . . . 記憶體
- 1 1 8 . . . 訊號匯流排
- 1 2 0 . . . 噴頭
- 1 2 2 . . . 底壁
- 1 2 4 . . . 頂部
- 1 2 6 . . . 處理空間
- 1 2 8 . . . 孔隙
- 1 3 0 . . . 氣體面板
- 1 3 2 . . . 基板處理系統
- 1 3 8 . . . 匹配網絡
- 1 4 0 . . . 射頻電源
- 1 5 0 . . . 基板支撐基座
- 1 6 0 . . . 軸桿
- 1 7 0 . . . 加熱器元件

1 7 2 . . . 溫 度 感 測 器

1 9 0 . . . 基 板

1 9 1 . . . 表 面

1 9 2 . . . 表 面

2 0 0 . . . 基 板 結 構

2 0 2 . . . 基 板

2 0 4 . . . 氮 化 矽 膜

**【生物材料寄存】**

**【 0 0 6 6 】**      國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

**【 0 0 6 7 】**      國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：

在一電漿增強化學氣相沉積製程期間，在 RF 電力的存在下將一基板暴露於一沉積氣體，以在該基板上沉積一摻雜磷的氮化矽膜，其中：

該沉積氣體含有一矽前驅物、一氮前驅物、一磷前驅物、及一載氣；以及

該摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約 0.1 原子百分比（原子%）至約 10 原子%的範圍內。

【第2項】 如請求項 1 所述之方法，進一步包括：在繼續將該基板暴露於該沉積氣體的同時關閉該 RF 電力。

【第3項】 如請求項 1 所述之方法，其中該電漿增強化學氣相沉積製程是一脈衝電漿製程，該脈衝電漿製程包括：在繼續將該基板暴露於該沉積氣體的同時，使該 RF 電力脈衝式開啟及關閉。

【第4項】 如請求項 1 所述之方法，其中該電漿增強化學氣相沉積製程是一連續電漿製程，該連續電漿製程包括：在繼續將該基板暴露於該沉積氣體的同時維持該 RF 電力開啟。

【第5項】 如請求項 1 所述之方法，進一步包括：藉由

將該基板暴露於氫同時使該基板繼續暴露於該沉積氣體，而緻密化該摻雜磷的氮化矽膜。

【第6項】如請求項1所述之方法，進一步包括：藉由在該電漿增強化學氣相沉積製程和一氮電漿製程的多個循環之間依序交替，而緻密化該摻雜磷的氮化矽膜，其中該氮電漿製程包括：將該基板暴露於一氮電漿，同時停止使該基板暴露於該沉積氣體。

【第7項】如請求項1所述之方法，其中該磷濃度在約0.5原子%至約8原子%的範圍內。

【第8項】如請求項1所述之方法，其中該磷濃度在約1原子%至約6原子%的範圍內。

【第9項】如請求項1所述之方法，其中該摻雜磷的氮化矽膜的氮濃度在約40原子%至約70原子%的範圍內。

【第10項】如請求項1所述之方法，其中該摻雜磷的氮化矽膜的矽濃度在約25原子%至約55原子%的範圍內。

【第11項】如請求項1所述之方法，其中該磷前驅物包括膦、甲基膦、乙基膦、丙基膦、丁基膦、氯氧化磷、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。

【第12項】如請求項1所述之方法，其中該氮前驅物

包括氮、肼、二甲基肼、第三丁基肼、苯肼、2,2'-偶氮異丁烷、疊氮乙烷、上述前驅物之異構物、或上述前驅物之任何組合。

【第13項】 如請求項1所述之方法，其中該矽前驅物包括甲矽烷、乙矽烷、丙矽烷、丁矽烷、戊矽烷、甲基矽烷、氯矽烷、二氯矽烷、三氯矽烷、四氯化矽、六氯乙矽烷、或上述前驅物之任何組合。

【第14項】 如請求項1所述之方法，其中該載氣包括氮氣（ $N_2$ ）、氬氣、氦氣、上述氣體之電漿、或上述氣體之任何組合。

【第15項】 如請求項1所述之方法，其中該摻雜磷的氮化矽膜是一硬遮罩層或一停止蝕刻層。

【第16項】 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：

在一電漿增強化學氣相沉積製程期間，將一基板暴露於一沉積氣體，同時於該基板上沉積一摻雜磷的氮化矽膜，其中：

該沉積氣體含有一矽前驅物、一氮前驅物、一磷前驅物、及一載氣；以及

該摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約0.5原子百分比（原子%）至約8原子%的範圍內。

【第17項】 如請求項16所述之方法，其中該沉積氣體

包括磷、甲矽烷和氮，並且其中該磷濃度在約 1 原子% 至約 6 原子% 的範圍內。

【第 18 項】 一種在處理腔室中於基板上沉積材料的方法，包括：

在一電漿增強化學氣相沉積製程期間，將一基板暴露於一沉積氣體，以在該基板上沉積一摻雜磷的氮化矽膜，其中：

該沉積氣體包括一矽前驅物、一氮前驅物、一磷前驅物、及一載氣；以及

該摻雜磷的氮化矽膜的磷濃度在約 0.1 原子百分比（原子%）至約 10 原子% 的範圍內；

停止該電漿增強化學氣相沉積製程；接著

在一氮電漿製程期間將該基板暴露於一氮電漿，以使該摻雜磷的氮化矽膜緻密化；

停止該氮電漿製程；以及

依序重複該電漿增強化學氣相沉積製程和該氮電漿製程的多個循環。

【第 19 項】 如請求項 18 所述之方法，其中該電漿增強化學氣相沉積製程是一脈衝電漿製程，該脈衝電漿製程包括：在繼續將該基板暴露於該沉積氣體的同時，使 RF 電力脈衝式開啟及關閉。

【第 20 項】 如請求項 18 所述之方法，其中該電漿增強



化學氣相沉積製程是一連續電漿製程，該連續電漿製程包括：在繼續將該基板暴露於該沉積氣體的同時，維持 RF 電力開啟。

【發明圖式】

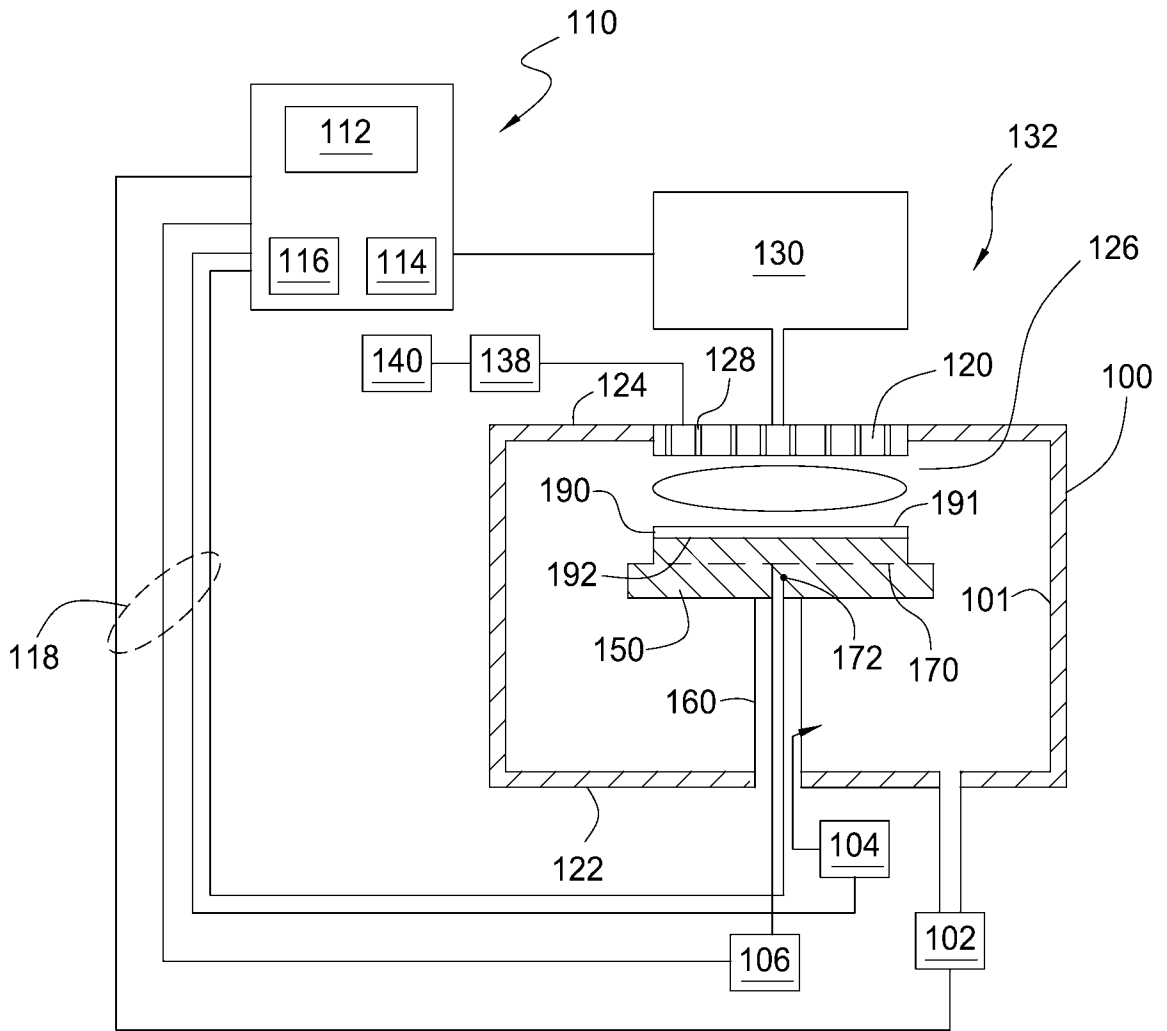



圖1



200 

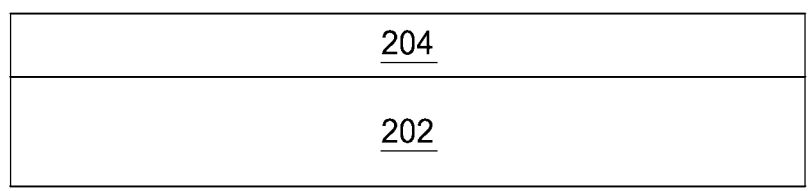


圖2



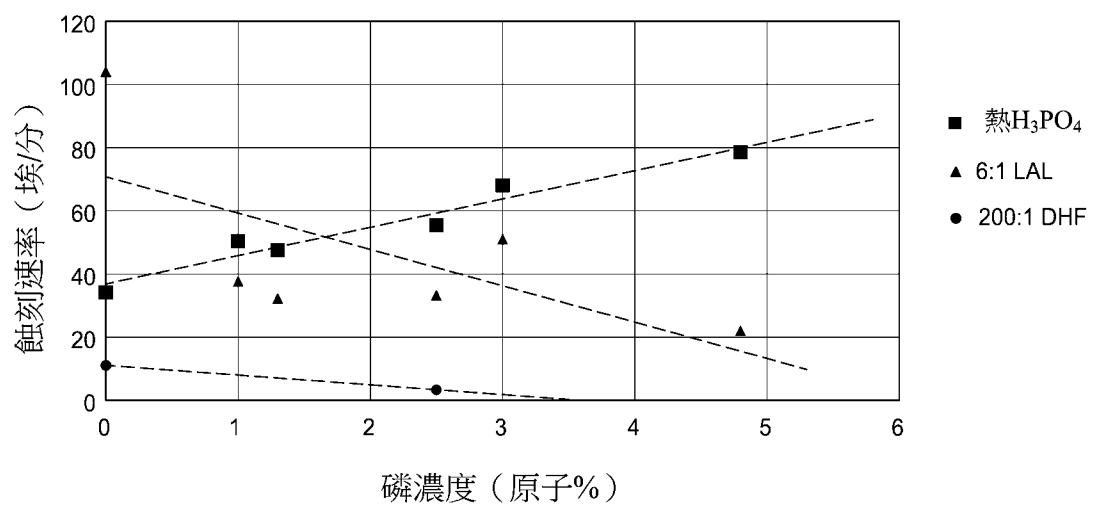


圖3