

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 94121531

※ 申請日期： 94.6.28

※IPC 分類：H01L 21/205, 21/3065 /

C23C 16/00

一、發明名稱：(中文/英文)

用於移除表面沈積物之遠室(REMOTE CHAMBER)方法

REMOTE CHAMBER METHODS FOR REMOVING SURFACE
DEPOSITS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國麻省理工學院

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

代表人：(中文/英文)

凱倫 K 雷瓦德

RIVARD, KARIN K.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻薩諸塞州劍橋市肯朵爾廣場第五劍橋中心二樓NE25-230室

ROOM NE25-230, 2ND FLOOR, FIVE CAMBRIDGE CENTER,

KENDALL SQUARE, CAMBRIDGE, MA 02142-1493, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 賀伯特 哈洛德 沙溫
SAWIN, HERBERT HAROLD
2. 白寶
BAI, BO

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 中國大陸 P.R.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年12月30日；60/640,444

2. 美國；2004年12月30日；60/640,833

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年03月24日；60/556,227

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用來移除表面沉積物的方法，是藉著使用一種以遠距活化含氧、氟化碳及氮源之氣體混合物所創造的經活化氣體。更特定地，本發明係關於一種用來從化學蒸氣沉積室的內面移除表面沉積物的方法，使用經遠距活化含氧、過氟化碳化合物及氮源之氣體混合物所創造的經活化氣體。

【先前技術】

用來生產原子氟的遠距電漿來源被廣泛用於半導體製程工業中的室清潔，特別是在清潔化學蒸氣沉積(CVD)及電漿增進化學蒸氣沉積(PECVD)所用的室(chambers)。遠距電漿來源的使用避免一些室內面材質的腐蝕，其在就地室清潔時發生，其中該清潔是在PECVD室中、以創造電漿釋出來進行。當電容性及電導性偶合RF及微波遠距來源被發展用於這些種類的用途時，該工業快速移向變壓器偶合之導電偶合來源，其中電漿具有超環面(torroidal)型態，並且作為變壓器的第二線(secondary)。較低RF動力的使用容許使用磁性核心，其增進相關於電容性偶合之電導性偶合；因此容許更有效轉移能量到電漿，而無過量的離子撞擊，其限制了遠距電漿來源室內面的壽命。

半導體工業對室清潔從氟化碳與氧的混合物移開，該混合物起初因許多理由而為用於就地室清潔的主要氣體。首先，來自此類製程之全球溫室氣體的排放，一般是比三氟

化氮(NF₃)製程的高出許多。NF₃在釋出中更容易解離，並且不由產物種類的再組合而大大地形成。因此，低量全球溫室排放可更容易地達成。對照下，氟化碳類較難在釋出中被分解，並且再組合形成如：四氟甲烷(CF₄)的物種，其比其他氟化碳更難被分解。

第二，一般發現：氟化碳釋出產生"聚合物"沉積，其需要更經常的濕清潔，以移除這些在重覆乾清潔之後累積的沉積物。氟化碳清潔成沉積"聚合物"的趨勢在遠距清潔中發生較大量，其中無離子撞擊在清潔期間發生。這些觀察勸離工業界發展以氟化碳進料氣體為基礎的工業製程。事實上，PECVD設備製造商測試以氟化碳釋放電為基礎的遠距清潔，但至今不成功，因為聚合物沉積在製程室中。

然而，若上述的兩個缺點可被解決，氟化碳氣體對其低成本及低毒性為理想的。

而先前工作以過氟化碳/氧放電與氮添加來完成，以增進氮化矽的蝕刻。該增進被認為是NO形成的結果，是藉著依序在氮化矽表面上與N反應的放電，續以Si原子的有效氟化，形成揮發性的產物。C.H. Oh等人 Surface and Coatings Technology 171 (2003) 267。

【發明內容】

本發明係關於一種用來移除表面沉積物的方法，該方法包含：(a)在遠室中活化一種含氧、氟化碳及氮源之氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1：3，使用足夠的動力一段足夠時間，使得該氣體混合物達到至少約3,000

K的中和溫度，以形成經活化之氣體混合物；及之後(b)將該經活化之氣體混合物與表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

本發明也係關於一種用來移除表面沉積物的方法，該表面沉積物是選自由矽、經摻雜的矽、氮化矽、鎢、二氧化矽、碳化矽及被稱為低K材料之多種矽氧化合物所組成之族群，該方法包含：(a)在遠室中活化一種含氧、氟化碳及氮源之氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1:3；及之後(b)將該經活化之氣體混合物與表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

本發明進一步係關於一種用來移除表面沉積物的方法，該方法包含：(a)在遠室中活化一種含氮源之前處理氣體混合物；及之後(b)將該經活化之前處理氣體混合物與從遠室到表面沉積物之通道的至少一部份內面接觸；(c)在遠室中活化一種含氧及氟化碳之清潔氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1:3；及之後(d)將該經活化之清潔氣體混合物通過該通道；(e)將該經活化之清潔氣體混合物與表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

在本發明中之表面沉積物移除，包含一般以化學蒸氣沉積、或電漿增進化學蒸氣沉積、或類似製程所沉積的那些物質。此類物質包括：矽、經摻雜的矽、氮化矽、鎢、二氧化矽、氧基氮化矽、碳化矽及被稱為低K材料之各種矽氧化合物，如：FSG(氟化矽酸鹽玻璃)及SiCOH、或PECVD OSG，包括 Black Diamond(Applied Materials)、Coral

(Novellus Systems)及Aurora(ASM International)。

本發明的一個具體實施例是從製程室的內面移除表面沉積物，該室被用於製造電子裝置。此製程室可為化學蒸氣沉積(CVD)室或電漿增進化學蒸氣沉積(PECVD)室。

本發明的製程牽涉到使用足夠動力的活化步驟，以形成一種經活化氣體。活化可以容許達成大部份進料氣體解離的任何方式完成，如：RF能量、DC能量、雷射照度及微波能量。所得電漿的中和溫度取決於動力及氣體混合物在遠室中的滯留時間。在本發明中發現：添加氮幫助RF動力的吸收。在某些動力輸出及條件下，中和溫度隨較長的滯留時間而更高。在此，較佳中和溫度會高過約3,000 K。在適當條件下(考慮動力、氣體組合物、氣壓及氣體滯留時間)，可達到至少約6000 K的中和溫度，例如：以八氟環丁烷。

經活化氣體在製程室外面的遠室中形成，但其很接近製程室。該遠室是以容許轉移經活化氣體從遠室到製程室的任何裝置連接到製程室。遠室及用來連接遠室及製程室的裝置，是以此領域已知能夠包含經活化氣體混合物的材料所建構。例如：鋁及不鏽鋼一般使用於室組份。有時候， Al_2O_3 塗覆在內面，以減少表面再組合。

被活化以形成活化氣體的氣體混合物包含氧、氮源及氟化碳。本發明的氟化碳在此被指為含C及F的化合物。本發明中的較佳氟化碳為過氟化碳化合物。本發明中的過氟化碳化合物在此被指為由C、F及視情況有氧所構成的化合物。此類過氟化碳化合物包括、但不限於四氟甲烷、六氟

乙烷、八氟丙烷、六氟環丙烷、十氟丁烷、八氟環丁烷、羰基氟及八氟四氫噁喃。較佳的氣體混合物具有氧及氟化碳之莫耳比率為至少1:3。更佳的氣體混合物具有氧及氟化碳之莫耳比率為至少從約2:1至約20:1。

本發明的氮源在此被指為在本發明之放電條件下可產生原子氮的氣體。此在之氮源實例包括、但不限於： N_2 、 NF_3 及所有種類的氧化氮，如： NO 、 N_2O 、 NO_2 等。

被活化以形成活化氣體之氣體混合物可進一步包含載體氣體，諸如氫及氮。

本發明的一個較佳具體實施例是一種從用於製造電子裝置之製程室的內面移除表面沉積物的方法，該方法包含：
(a)在遠室中活化一種含氧、過氟化碳化合物及氮源，其中含氧及過氟化碳化合物的莫耳比率為至少1:3，使用足夠的動力一段足夠時間，使得該氣體混合物達到至少約3,000 K的中和溫度，以形成經活化之氣體混合物；及之後(b)將該經活化之氣體混合物與該表面沉積室內面接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

也發現：在本發明中，氮氣可大大增加蝕刻速率。在本發明的一個具體實施例中，過氟化碳化合物是八氟環丁烷(Zyron® 8020)，由DuPont製造。如下列顯示之實例中所證實的，無氮氣，Zyron® 8020產生低蝕刻速率及高 COF_2 釋出。蝕刻速率開始以小量氮改進，並且當氮添加超過某些份量時飽和(見圖2及3)。氮添加也增加動力消耗並且減少 COF_2 釋出(見圖2及4)。

也發現：在本發明之類似條件下，過氟化碳化合物的缺點，即：全球溫室氣體的排放及聚合物沉積，可被克服。在本發明的實驗中，在室的內表面無重大聚合物沉積被發現。全球溫室氣體釋出也非常低，如圖5中所顯示。

進一步發現：從遠室到表面沉積物之通道內部表面的一些前處理可增加蝕刻速率。在本發明中，前處理可以活化含氮源之前處理氣體混合物、並且將經活化之前處理氣體通過該通道而達成。在敘述於實例4中的一個具體實施例中，從遠室到表面沉積物之通道以經活化氮及氫氣體混合物前處理3秒。在前處理之後，蝕刻速率在高程度開始。

另外，該系統也被用來改變置於遠室中的表面，是藉著與氟原子及來自該來源的其他組份接觸。

【實施方式】

下列實例意為說明本發明，並且不意於限制之。

實例

圖1顯示用來測量蝕刻速率、電漿中和溫度及排出釋放物之遠距電漿來源及裝置的流程圖。該遠距電漿來源是商業化超環面型的MKS ASTRON®*ex*反應性氣體產生器單元，由MKS Instruments, Andover, MA, USA製造。進料氣體2(例如：氧、氟化碳、氫)從左邊被導入遠距電漿來源1，並且通過超環面放電，其中其以400千赫茲(KHz)無線電頻率動力3放電，形成經活化的氣體混合物。使用磁性核心4以增強相對於電容性偶合之電導性偶合，氧由Airgas製造，具99.99%純度。氟化碳為Zyron® 8020，由DuPont製造，具最

少99.9體積%的八氟環丁烷。在實例中的氮源由Airgas製造，具4.8等級，並且氫由Airgas製造，具5.0等級。然後經活化的氣體通過藉由冷卻水5冷卻之鋁熱交換器，減少鋁製程室的熱負載。經表面沉積物覆蓋之晶圓7被置於在製程室6中的溫度控制架8上。中和溫度以光學放射光譜儀(OES)測量，其中如：像是 C_2 及 N_2 之二原子物種的振轉轉移帶，理論上適於產生中和溫度。也見B. Bai及H. Sawin, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22(5), 2014(2004)，在此併為參考。以經活化氣體之表面沉積物的蝕刻速率，以干涉測定設備在製程室中測量。 N_2 氣體9在泵10的進口處被添加，以稀釋產物到FTIR測量的適當濃度，並且減少產物在泵10中的擱置。FTIR被用來測量在泵出口處的物種濃度。

實例 1

O_2 、Zyron® 8020(C_4F_8)、Ar、 N_2 組成的進料氣體，其中 O_2 流速為每分鐘1542標準毫升、Ar流速為每分鐘2333標準毫升、 C_4F_8 流速分別為每分鐘125標準毫升、 N_2 速為每分鐘0、200、400、600標準毫升。室壓為2托。進料氣體以400千赫茲RF動力活化成高於5000 K的中和溫度。然後經活化氣體進入製程室，並且蝕刻在架上的 SiO_2 表面沉積物，溫度控制在 $200^\circ C$ 。結果顯示於圖2中。

實例 2

O_2 、Zyron® 8020(C_4F_8)、Ar、 N_2 組成的起初進料氣體，其中 O_2 流速為每分鐘1750標準毫升、Ar流速為每分鐘2000標準毫升、 C_4F_8 流速分別為每分鐘250標準毫升、 N_2 速為每

分鐘0、100、200、300、400、500、600標準毫升。室壓為2托。進料氣體以400千赫茲RF動力活化成5500 K的中和溫度。然後經活化氣體進入製程室，並且蝕刻在架上的SiO₂表面沉積物，溫度控制在200°C。結果顯示於圖3中。在此實例中，在泵排出物中的COF₂濃度以FTIR監測，並且顯示於圖4中。

實例3

O₂、Zyron® 8020(C₄F₈)、Ar組成的進料氣體，其中O₂流速為每分鐘1750標準毫升、Ar流速為每分鐘2000標準毫升、C₄F₈流速分別為每分鐘250標準毫升。製程室的壓力為2托。有SiO₂表面沉積物在其上的架上，被控制在100°C。C₄F₈、CO、CO₂、C₂F₆、C₃F₈、CF₄、COF₂、N₂O、NF₃及SiF₄的排出氣體以FTIR監測，並且顯示於圖5中。電漿在250秒的時間以400 KHz RF動力引發，並且中和溫度升高到5500 K。在開始時無N₂添加，並且蝕刻速率低(見圖6)，並且COF₂排出量高並且CO₂排出量低。在720秒時，每分鐘100標準毫升的N₂被添加到進料氣體。結果是：蝕刻速率跳高，COF₂排出量降低，並且CO₂排出量立刻增加。在1280秒時，N₂流被停止。蝕刻速率、COF₂排出量及CO₂排出量都緩慢地回復到先前的份量。每分鐘200標準毫升的N₂流在2100秒時開始被添加，並且在2780秒時停止。相同種類的改變重覆。在3100秒時，C₄F₈流停止5秒。在蝕刻速率、COF₂及CO₂排出量下降時，系統回復，並且繼續該轉移。動力在3600秒時關閉。從圖5，可預期的是：添加每分鐘200標準

毫升的 N_2 會增加蝕刻速率到相同的份量，如添加每分鐘100標準毫升的 N_2 所為。然而，觀察到：在前兩個微米之表面沉積物被蝕刻掉之後，蝕刻速率稍微減少，大致是由於薄膜粗糙度的改變。

實例4

前處理氣體混合物是由每分鐘100標準毫升的 N_2 及每分鐘2000標準毫升的Ar組成。其以400 KHz RF動力活化，並且中和溫度約為2000 K。在100秒時開始，並且連續3秒，經活化氣體從遠室通過到在架上有 SiO_2 表面沉積物的製程室，溫度控制在 $100^\circ C$ 。然後每分鐘1750標準毫升 O_2 及每分鐘250標準毫升Zyron® 8020(C_4F_8)的氣體混合物被添加進去。清潔氣體混合物以400 KHz RF動力活化，並且中和溫度約為5500 K。製程室的壓力為2托。有 SiO_2 表面沉積物在其上的架上，被控制在 $100^\circ C$ 。 C_4F_8 、CO、 CO_2 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 CF_4 、 COF_2 、 N_2O 、 NF_3 及 SiF_4 的排出氣體以FTIR監測，並且顯示於圖7a中。在前處理之後，蝕刻速率在高程度開始，如圖7b中所示，並且 COF_2 排出量低。有含 N_2 的清潔氣體混合物，系統被保持在高蝕刻速率狀態。在約500秒時， N_2 被從清潔氣體混合物移除，導致蝕刻速率緩和地降低，並且 COF_2 排出量緩慢增加在1850秒時，每分鐘100標準毫升的 N_2 被添加回清潔氣體混合物中。結果是：蝕刻速率跳高， COF_2 排出量降低，並且 CO_2 排出量立刻增加。動力在3160秒時關閉。

【圖式簡單說明】

圖 1 用於進行本製程之裝置的流程圖。

圖 2 N_2 添加之效應對每分鐘 125 標準毫升 Zyron® 8020 在 (a) 蝕刻速率及 (b) 動力消耗的作圖。

圖 3 N_2 添加之效應對每分鐘 250 標準毫升 Zyron® 8020 在 (a) 蝕刻速率及 (b) 動力消耗的作圖。

圖 4 N_2 添加之效應對每分鐘 250 標準毫升 Zyron® 8020 在 COF_2 釋出的作圖，以 FTIR 測量。

圖 5 N_2 添加之效應對每分鐘 250 標準毫升 Zyron® 8020 在不同廢氣釋出的作圖，以 FTIR 測量。

圖 6 有間歇性 N_2 添加之蝕刻速率改變的作圖。

圖 7a N_2 前處理對不同廢氣釋出之效應的作圖，以 FTIR 測量。

圖 7b N_2 前處理在 Zyron® 8020 蝕刻速率之效應的作圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-------------|
| 1 | 遠距電漿來源 |
| 2 | 進料氣體 |
| 3 | 無線電頻率動力 |
| 4 | 磁性核心 |
| 5 | 冷卻水 |
| 6 | 製程室 |
| 7 | 經表面沉積物覆蓋之晶圓 |
| 8 | 溫度控制架 |
| 9 | N_2 氣體 |
| 10 | 泵 |

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用來從表面移除表面沉積物之改良的遠距電漿清潔方法，該表面如：用於製造電子裝置之沉積室的內面。其改良包括添加氮源到包含氧及氟化碳之進料氣體混合物中。其改良亦包含從遠室到表面沉積物之通道內部表面的前處理，是藉著活化包含氮源之前處理氣體混合物，並且將經活化之前處理氣體通過該通道。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種用來移除表面沉積物的方法，該方法包含：

(a) 在遠室中活化一種含氧、氟化碳及氮源之氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1:3，其係使用足夠的動力一段足夠時間，使得該氣體混合物達到至少約3,000 K的中和溫度，以形成經活化之氣體混合物；及之後

(b) 將該經活化之氣體混合物與表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

2. 如請求項1的方法，其中該表面沉積物是從用來製造電子裝置之沉積室的內面移除。
3. 如請求項1的方法，其中該動力是由RF源、DC源或微波源所產生。
4. 如請求項1的方法，其中該氮源是氮氣、 NF_3 或氧化氮。
5. 如請求項1的方法，其中該氟化碳是過氟化碳化合物。
6. 如請求項5的方法，其中該過氟化碳化合物是選自由四氟甲烷、六氟乙烷、八氟丙烷、八氟環丁烷、羰基氟、過氟四氫呋喃所組成之族群。
7. 如請求項1的方法，其中該氣體混合物進一步包含載體氣體。
8. 如請求項7的方法，其中該載體氣體是至少一種氣體選自由氫及氦所組成之氣體族群。
9. 如請求項1的方法，其中該遠室中的壓力是在0.01托(torr)及20托之間。

10. 如請求項1的方法，其中該表面沉積物是選自由矽、經摻雜的矽、氮化矽、鎢、二氧化矽、氮氧化矽、碳化矽及被稱為低K材料之各種矽氧化合物所組成之族群。
11. 如請求項1的方法，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少從約2：1至約20：1。
12. 一種移除表面沉積物的方法，該表面沉積物是選自由矽、經摻雜的矽、鎢、二氧化矽、碳化矽及被稱為低K材料之各種矽氧化合物所組成之族群，該方法包含：
 - (a) 在遠室中活化一種含氧、氟化碳及氮源之氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1：3；及之後
 - (b) 將該經活化之氣體混合物與該表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。
13. 如請求項12的方法，其中該表面沉積物是從用來製造電子裝置之沉積室的內面移除。
14. 如請求項12的方法，其中該氮源是氮氣、 NF_3 或氧化氮。
15. 如請求項12的方法，其中該氟化碳是過氟化碳化合物。
16. 一種用來移除表面沉積物的方法，該方法包含：
 - (a) 在遠室中活化一種含氮源之前處理氣體混合物；及之後
 - (b) 將該經活化之前處理氣體混合物與從遠室到表面沉積物之通道的至少一部份內面接觸；
 - (c) 在遠室中活化一種含氧及氟化碳之清潔氣體混合物，其中氧及氟化碳之莫耳比率為至少1：3；及之後
 - (d) 將該經活化之清潔氣體混合物通過該通道；

(e) 將該經活化之清潔氣體混合物與表面沉積物接觸，並且因此移除至少一些該表面沉積物。

十一、圖式：

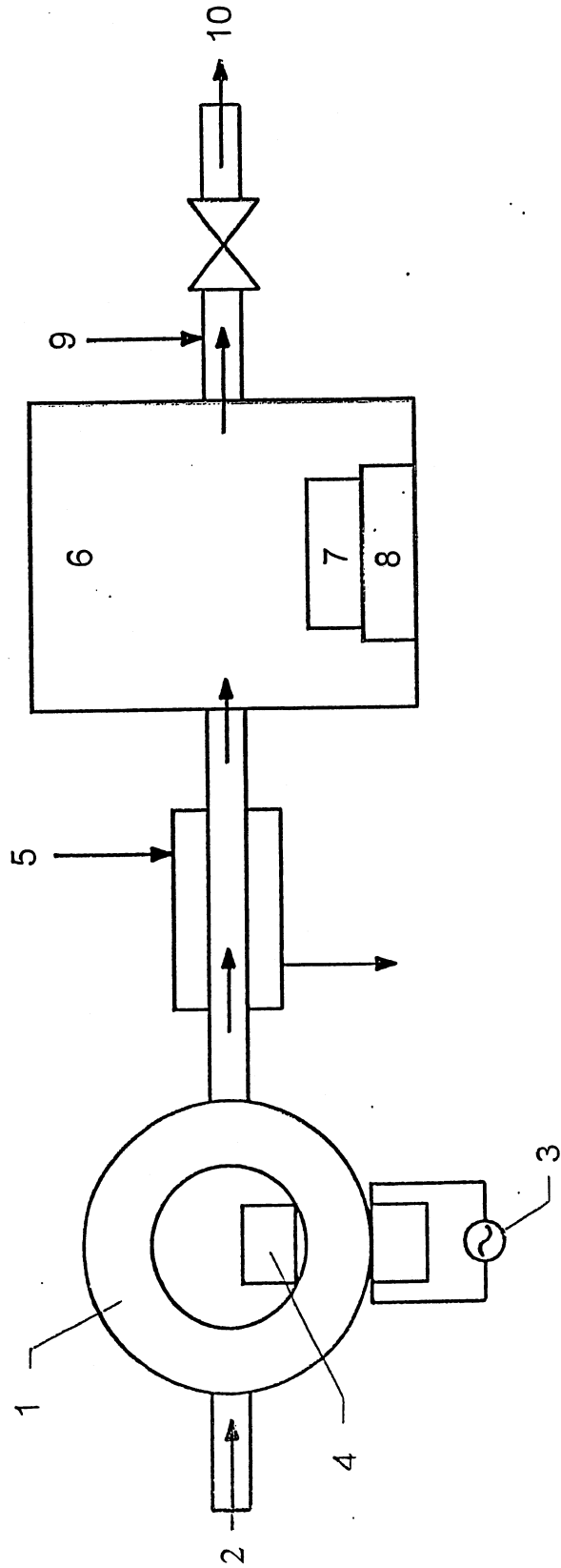


圖1

添加N₂對每分鐘125標準毫升C₄F₈(Zyron® 8020)
之蝕刻速率的影響

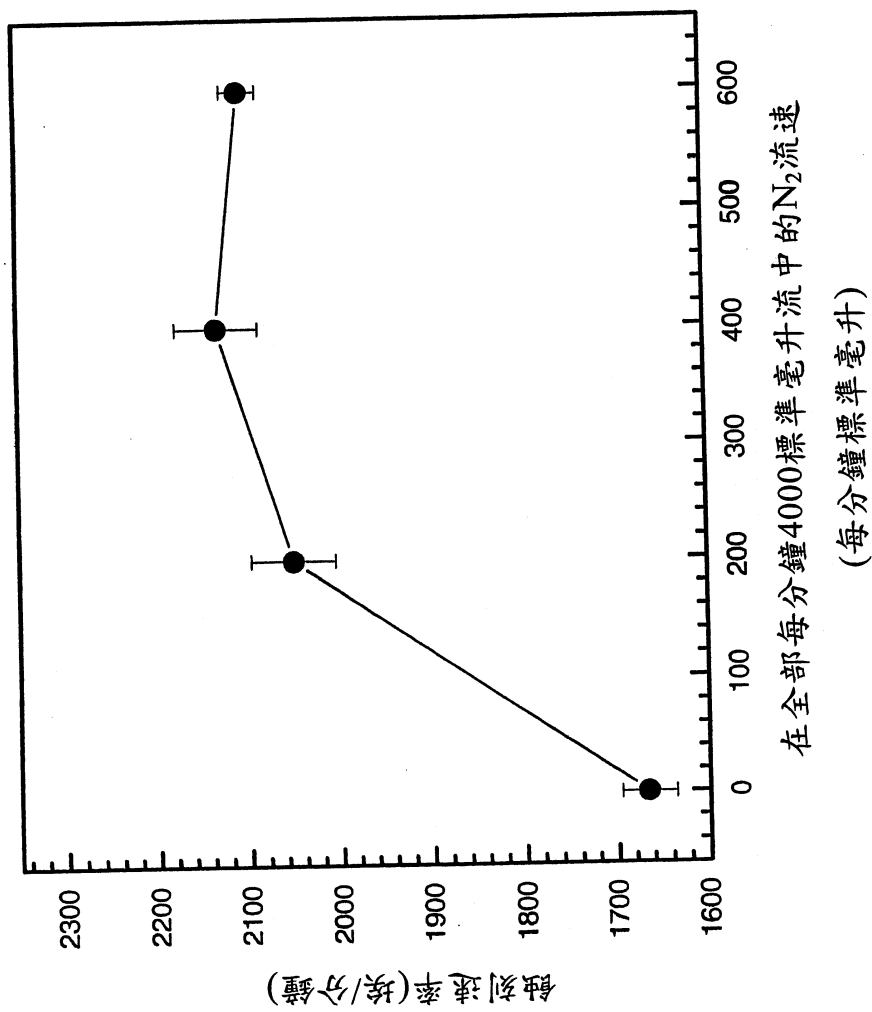
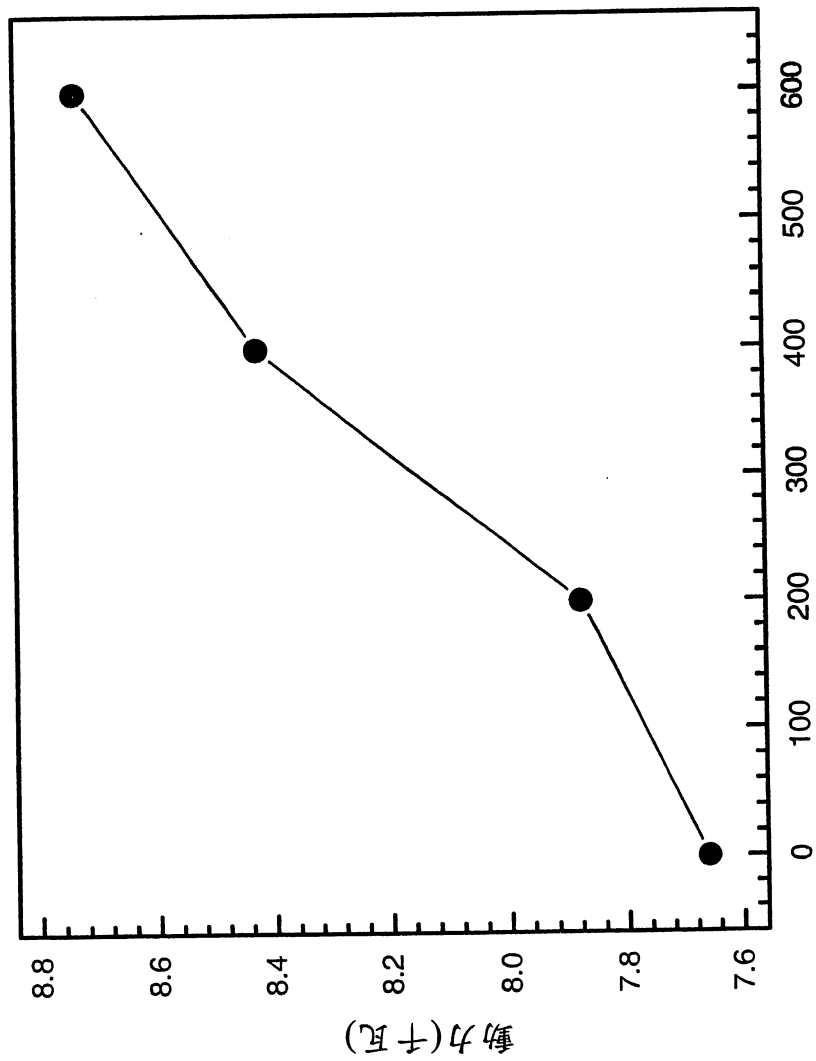


圖2A

添加N₂對每分鐘125標準毫升C₄F₈混合物之電漿動力的影響

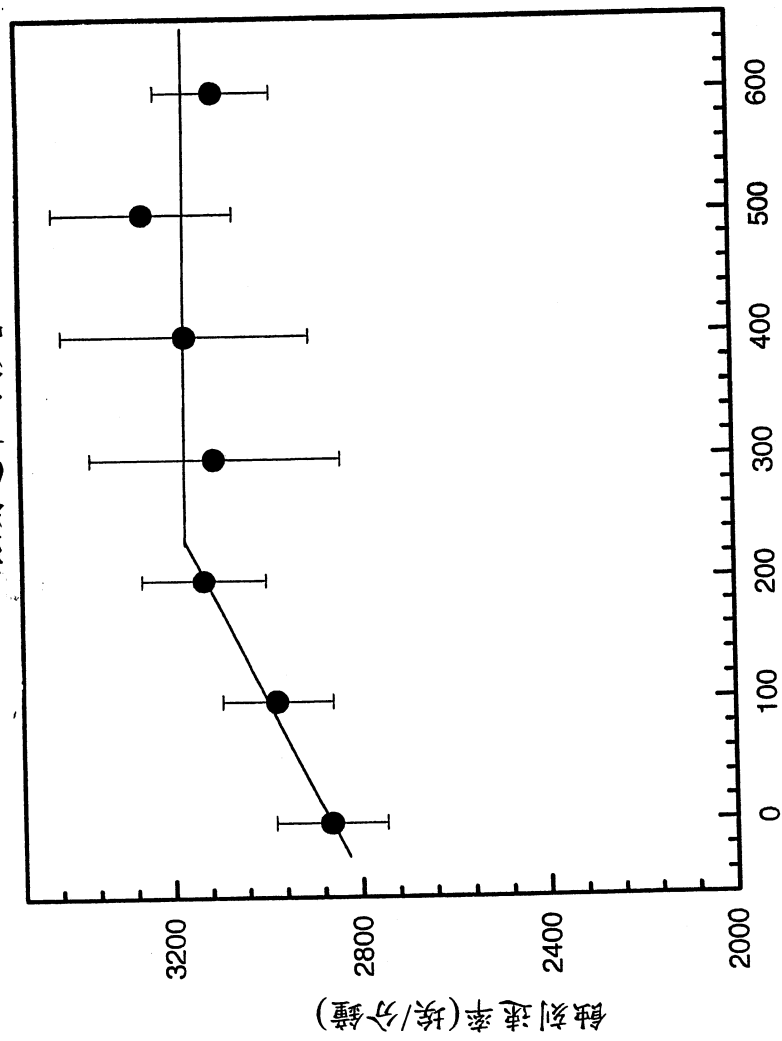


在全部分鐘4000標準毫升流中的N₂流速
(每分鐘標準毫升)

圖2B

添加N₂對每分鐘250標準毫升C₄F₈(Zyron® 8020)

蝕刻速率的影響

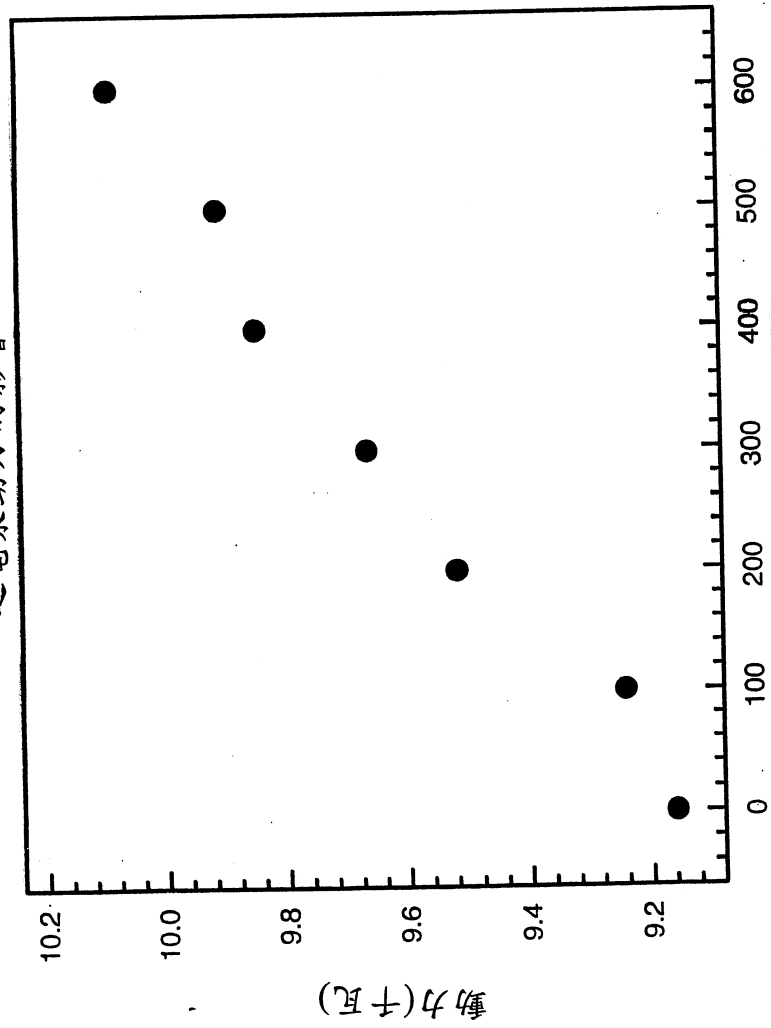


在全部分鐘4000標準毫升流中之N₂流速

(每分鐘標準毫升)

圖3A

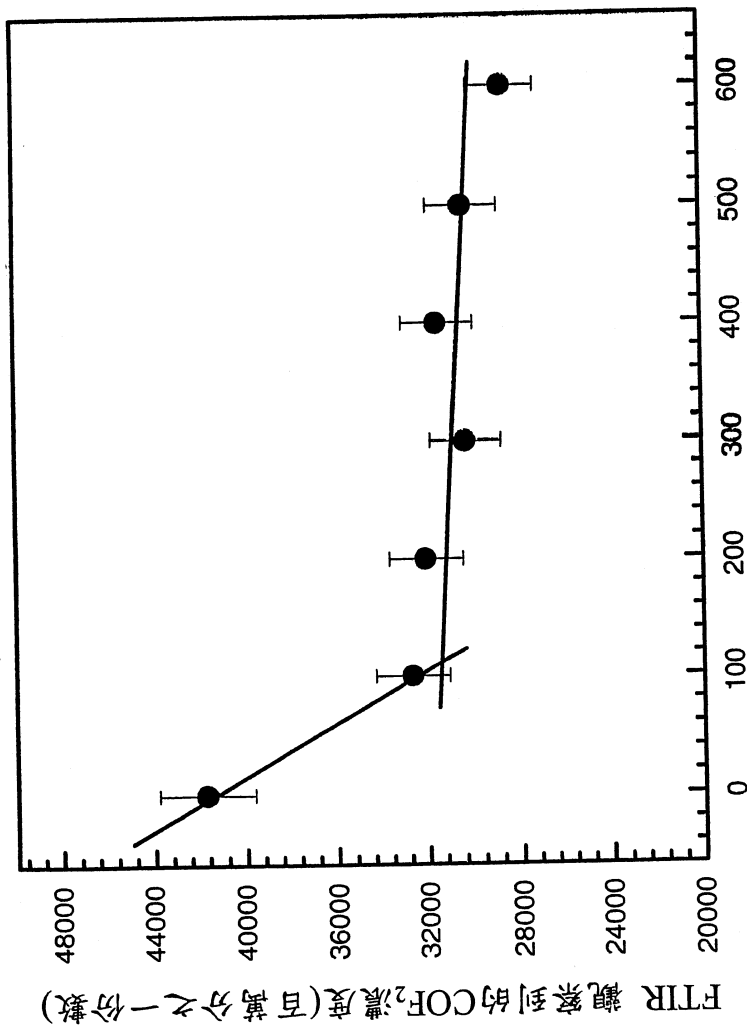
添加N₂對每分鐘250標準毫升C₄F₈(Zyron® 8020)
之電漿動力的影響



在全部分鐘4000標準毫升中之N₂流速
(每分鐘標準毫升)

圖3B

添加N₂對C₄F₈(每分鐘250標準毫升)系統之COF₂濃度的影響



在全部分鐘每分鐘4000標準毫升流中之N₂流速

(每分鐘標準毫升)

圖4

釋出氣體之FTIR測量

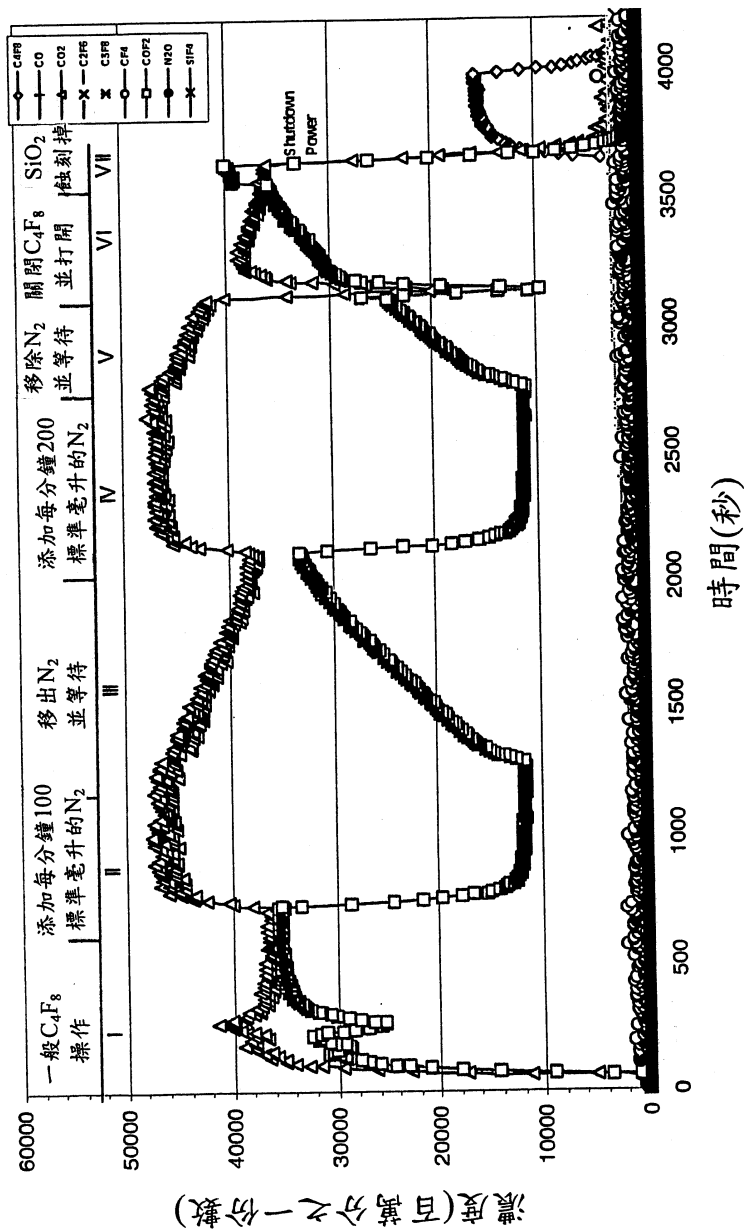


圖5

隨時間的蝕刻速率改變

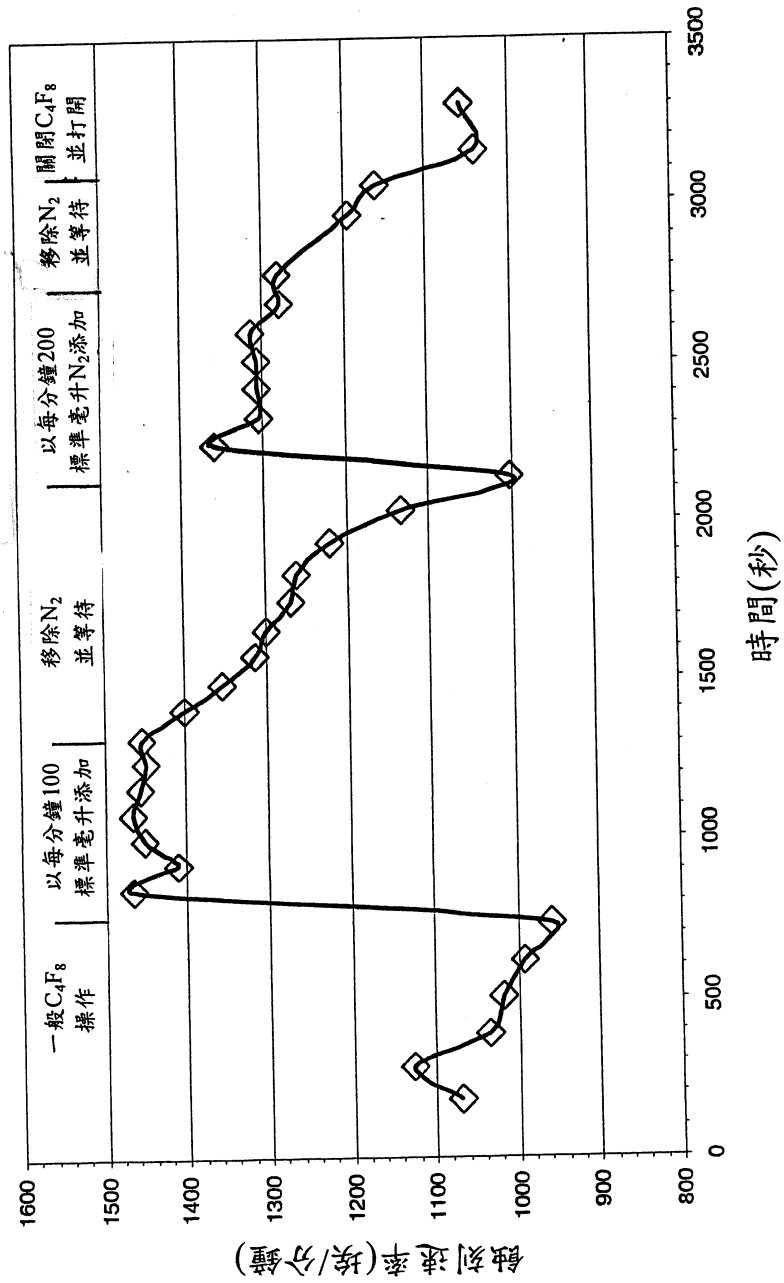


圖6

釋出氣體的FTIR測量

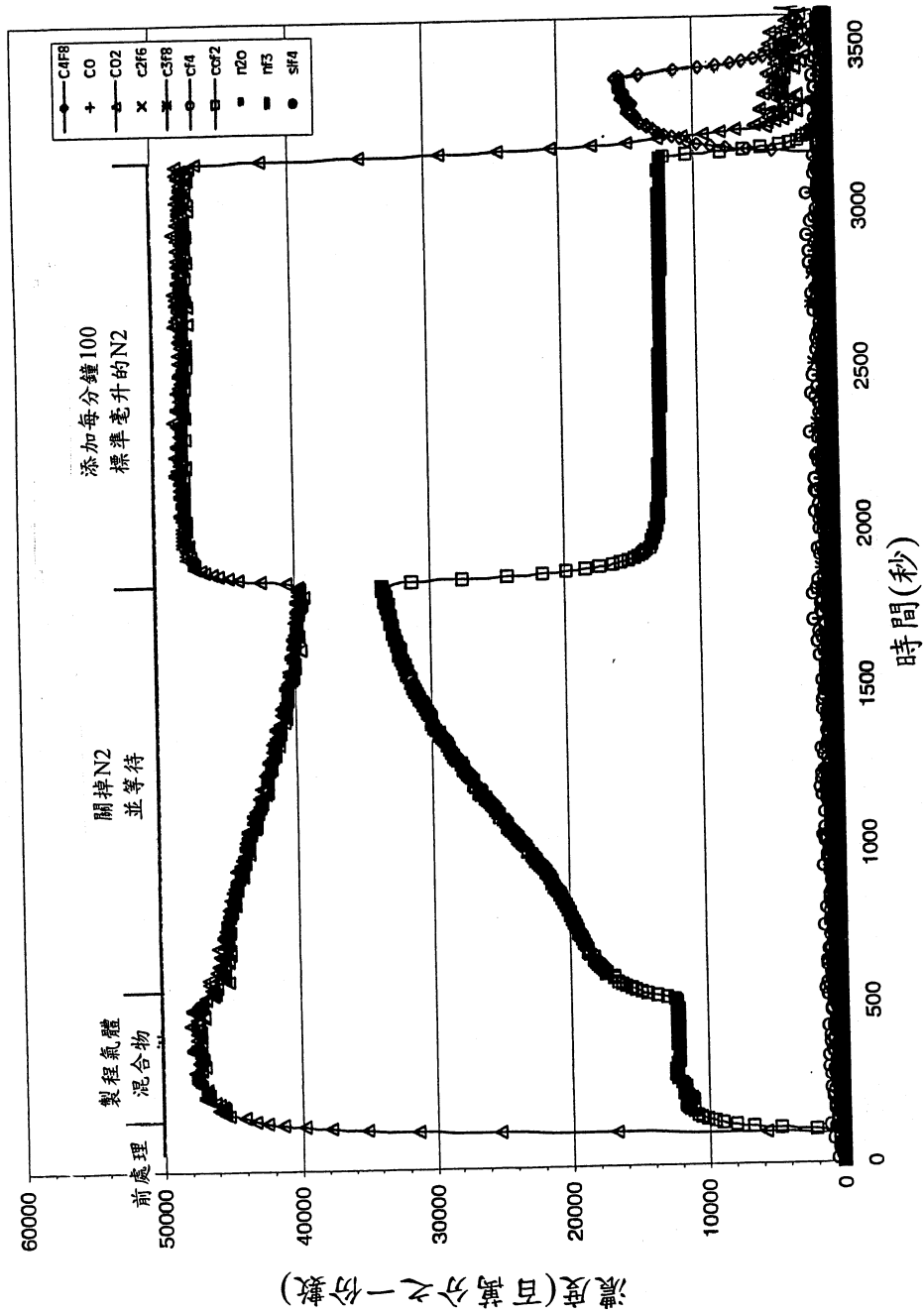


圖7A

隨時間的蝕刻速率改變

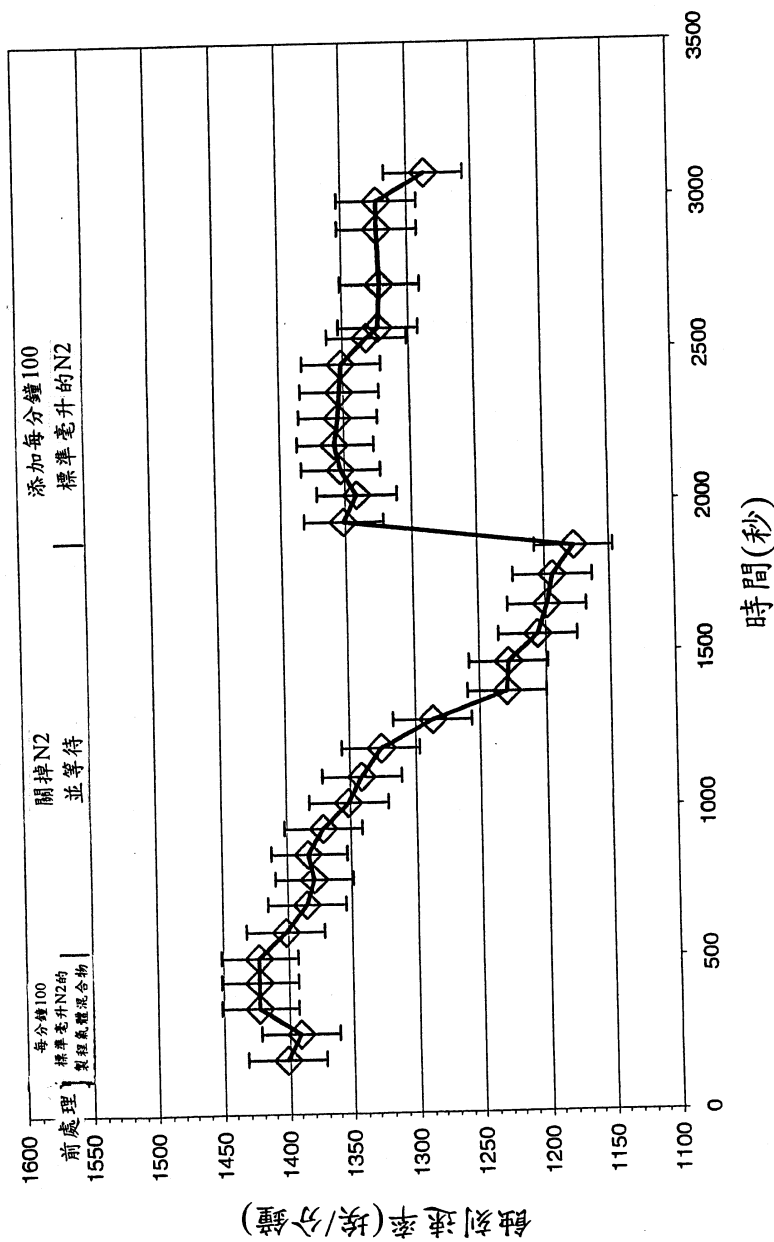


圖7B

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)