



(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 I416626 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：099144758

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/3065(2006.01)**

(30)優先權：2010/10/07 日本

2010-227640

(71)申請人：日立全球先端科技股份有限公司 (日本) HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：廣田侯然 HIROTA, KOUSA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 特開 2002-47565A

JP 特開 2003-64476A

JP 特開 2006-274322A

JP 特開 2007-173558A

JP 特開 2008-239422A

JP 特開 2009-117373A

JP 特開 2009-159111A

JP 特開 2010-129626A

JP 特開 2010-153776A

JP 特開 2010-198659A

審查人員：黃鼎富

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：11 共 0 頁

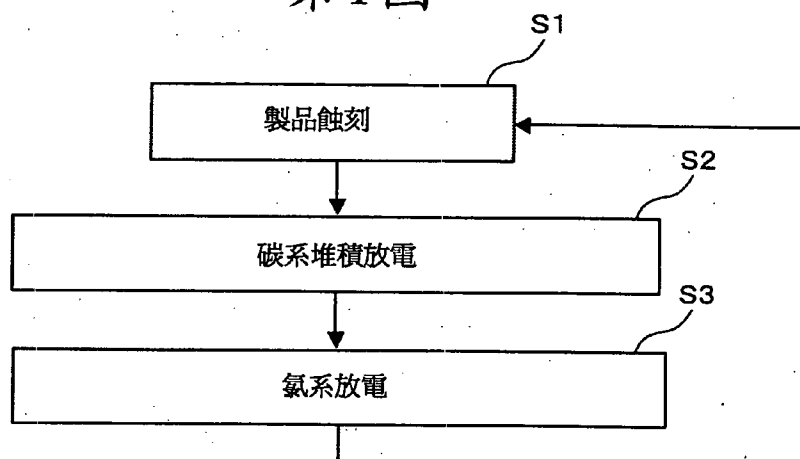
(54)名稱

電漿的處理方法及電漿處理裝置

(57)摘要

提供一種不會使硼氧化物等異物產生，而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法。本發明之電漿的處理方法係包含：在製品蝕刻(工程 S1：含有 Ti 材料的試料的處理)後，對堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電(工程 S2)、及在之後去除堆積在處理室表面的碳系膜與 Ti 的氯系放電(工程 S3)。

第1圖



公告本**發明專利說明書**

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099144758

※申請日：099 年 12 月 20 日

※IPC 分類：H01L 21/3065 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電漿的處理方法及電漿處理裝置

二、中文發明摘要：

[課題]提供一種不會使硼氧化物等異物產生，而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法。

[解決手段]本發明之電漿的處理方法係包含：在製品蝕刻(工程 S1：含有 Ti 材料的試料的處理)後，對堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電(工程 S2)、及在之後去除堆積在處理室表面的碳系膜與 Ti 的氮系放電(工程 S3)。

三、英文發明摘要：

四、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

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在製造半導體裝置時所使用的電漿處理裝置及電漿處理方法。

【先前技術】

伴隨著近年來的半導體積體電路的高積體化及高速化，被要求閘極電極的更加微細化。根據國際半導體藍圖 2008，2011 年 40nm 節點的高速邏輯元件的閘極尺寸係達及 22nm，被要求加工尺寸精度 1.33nm (3σ) 以下。據此，在 45nm 節點以後的世代中，爲了抑制閘極洩漏電流，由習知的 SiON/Poly Si 閘極電極至 High-k/金屬閘極電極的置換不斷在進行。但是，些微閘極電極的尺寸變動使源極/汲極電流或待機時的洩漏電流值大幅變動，因此閘極電極的尺寸 (CD: Critical Dimension, 臨界尺寸) 精度或加工形狀的安定化係用以提升良率的重要要件。

以對加工形狀造成影響的要因而言，爲經蝕刻的反應生成物堆積在處理室表面的情形。此時，即使以相同條件生成電漿，亦在處理室表面，自由基的消耗量或自由基的再鍵結機率會改變。電漿中的自由基密度改變，加工形狀亦會改變。

爲了提升良率，必須亦抑制圖案缺陷的發生。以因蝕刻處理裝置起因而發生圖案缺陷的原因之一而言，有處理

室表面的堆積物。成長後的堆積物會在某個時期剝離而掉落在晶圓上。掉落的堆積物係形成爲遮罩而阻礙晶圓下層蝕刻，因此產生圖案缺陷而導致製品良率降低。阻礙如上所示之蝕刻的物質係被稱爲異物。

因此，爲了兼顧圖案缺陷的減低與加工形狀的安定化而使良率提升，必須進行處理室表面的適當乾式清淨。

以往，爲了去除處理室表面的金屬系堆積物，進行以下所示之乾式清淨。在專利文獻 1 係揭示一種在氧與甲醇的混合氣體添加氯來將處理室內的 Ti 堆積物進行清淨的方法。此外，在專利文獻 2 係揭示出實施：使用氧與四氟化碳的混合氣體來去除碳系物質的工程；及使用 BCl_3 與 Cl_2 的混合氣體來去除金屬膜的工程，來進行處理室內的清淨。在專利文獻 3 係在使用 BCl_3 與 Cl_2 的混合氣體來進行鋁成分的清淨處理之後，使氟碳化合物膜附著而達成異物減低的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開平 11-140675 號公報

[專利文獻 2]日本特願 2005-52434 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2001-176843 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

但是，專利文獻 1 所示之裝置中，係積極地使 OH 自

由基大量發生。OH 自由基係具有強力的氧化能力，造成使含有金屬的腔室構件的腐蝕進行的原因。在專利文獻 2 與 3 所示之裝置中，雖可去除堆積在處理室內的反應生成物，但會在處理室內殘留硼氧化物。硼氧化物及伴隨其之金屬膜的殘存或腔室構件的些微腐蝕係造成隨著微細化而產生加工形狀變化或圖案缺陷的原因。

針對硼氧化物的生成加以檢討的結果，可知藉由使用 2 分子間的鍵結能量與 Melting Point (M.P.) 可以定性說明如下。其中，表 1 顯示 2 原子分子間的鍵結能量，表 2 顯示 Ti 化合物在大氣壓下的 Melting Point (M.P.)。

表1

	2原子分子間的鍵結能量 (Kcal/mol)
Ti-O	157
Ti-N	111
Ti-F	136
Ti-Cl	26
B-O	173
B-N	152
B-F	186
H-O	102
H-F	153
C-O	257
C-N	174
C-F	107

表 2

	熔點 (°C)
TiF ₃	1200
TiF ₄	284
TiCl ₄	-25
TiO ₂	1870
B ₂ O ₃	480

如表 2 所示，TiO₂ 的熔點高如 1870°C，TiF₃ 為 1200°C，TiF₄ 為 284°C。另一方面，TiCl₄ 的熔點較低，為 -25°C，因此 TiCl₄ 容易揮發。由此可知，為了去除處理室表面的 Ti，Ti 的氯化反應的利用極為有效。此外，如表 1 所示，可知相較於 Ti-O、Ti-F，B-O、B-F 的鍵結能量較高，因此例如與 Ti 相鍵結的 O 係與 BCl₃ 中的 B 相鍵結，殘留的 Ti 係與 BCl₃ 中的 Cl 相鍵結，亦即 BCl₃ 係使 Ti 的還原與氯化反應同時發生，適於生成 TiCl₄ 的氣體。但是，由於利用 B-O 的鍵結，因此在該過程中生成硼氧化物。此外，在腔室構件使用含氧部分時，亦會有與該氧相鍵結而生成硼氧化物之情形。如表 2 所示，由於 B₂O₃ 為 480°C 的高熔點物質，因此若一旦生成，即不易清淨 B₂O₃。此外，在未設置 BCl₃ 氣體管線的量產工廠，為了重新設置 BCl₃ 氣體管線，會在設備投資耗費成本。

因此，圖求可利用具通用性的氣體系統來去除 Ti 反應生成物，而且可未殘留硼氧化物而減低異物的清淨效果。

本發明係著重在該等問題點而研創者，其目的在提供不會有發生硼氧化物等異物之情形而可去除電漿處理裝置

之處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法及電漿處理裝置。

（解決課題之手段）

以用以解決上述課題的一實施形態而言，形成爲一種電漿處理方法，係使用具備有：設有處理室的真空處理容器、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、及供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的手段的電漿處理裝置，將 Ti 材料進行電漿處理，該電漿處理方法之特徵爲：在含有 Ti 材料的試料的電漿處理後，包含：對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電工程；及之後，去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氮系放電工程。

此外，形成爲一種電漿處理裝置，係具備有：真空處理容器、配置在前述真空處理容器內的處理室、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的能量供給手段、及控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段的控制裝置，該電漿處理裝置之特徵爲：前述控制裝置係在將含有 Ti 材料的試料作電漿處理後，以進行：對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電；及之後去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氮系放電的方式，控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

(發明之效果)

藉由本發明，可提供藉由進行碳系堆積放電及其後的氮系放電，不會產生硼氧化物等異物，而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法及電漿處理裝置。

【實施方式】

以下藉由實施例加以說明。

[實施例 1]

關於本發明之第 1 實施例，使用第 1 圖～第 5 圖、第 10 圖加以說明。第 10 圖係在本實施例中所使用的電漿處理裝置的概略構成圖。

首先，針對在本實施例中所使用的電漿處理裝置來加以說明。第 10 圖所示之電漿處理裝置（蝕刻裝置）係具有：在處理容器內載置晶圓 1010 的電極 1011；氣體供給裝置 1032；頂板 1040；淋洗板 1041；電磁石 1042；使電漿發生的高頻導波管 1050；RF 偏壓電源 1061；整合器 1062；處理室的真空排氣閥 1071；發光分光器 1080；蓄積由發光分光器 1080 所得之發光頻譜或資料的裝置（例如 SUB PC1081）；及控制蝕刻裝置的 MAIN PC1082。MAIN PC1082 係可與 SUB PC1081 作資料的傳送接收。

接著，包含關於 Ti 反應生成物之去除（清淨）的檢

討內容，針對本實施例之電漿處理方法加以說明。第 1 圖係顯示本實施例之電漿處理方法之順序的流程圖。首先，在工程 S1 中，若進行含有 Ti 材料的製品蝕刻時，在第 10 圖所示之處理室表面 1020 等堆積 Ti 反應生成物 1021。調查該堆積物是否可利用 BCl_3 放電以外的氣體放電來進行清淨。由表 1 所示之 2 原子分子的鍵結能量可知，相對於 Ti-O、Ti-N、Ti-F 之各個，C-O、C-N、H-F 的鍵結能量較高。亦即，有由 Ti 反應生成物 1021 拉入 O、N、F 的可能性。經檢討可作如上所示之拉入的碳系堆積性氣體的結果，以其一而言，列舉 CHF_3 氣體作為候補。其中，以構成 Ti 反應生成物的元素而言，係以在 Si 系反應生成物的去除中所被使用的氣體所含有的 F（氟）、形成在被加工物（半導體晶圓等）的薄膜所含有的 N（氮）、構成電漿處理裝置的材料所含有的 O（氧）為主，考慮藉由從 Ti 反應生成物中將該等去除，而主要留下 Ti。Ti 應該可藉由含氮氣體來去除。因此，以去除 Ti 反應生成物的工程而言，除了附著該等碳系堆積膜而從 Ti 反應生成物中拉入 O、N、F 的碳系堆積放電工程 S2 以外，考慮可藉由導入在其後立即使 Ti 氮化的氮系放電工程 S3 而將 Ti 的反應生成物進行清淨。其中，碳系堆積放電（工程 S2）、氮系放電（工程 S3）係在由電漿處理裝置取出經蝕刻的製品（被加工物）後再實施。進行碳系堆積放電（工程 S2）、氮系放電（工程 S3）時，亦可在載置被加工物的試料台之上載置虛擬試料（Si 晶圓

等)。

第 3 圖係在假定製品蝕刻 (工程 S1) 後堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物未含有 O、N、F，而為 $TiCl_x$ 時，Ti 變化為 $TiCl_4$ 的反應機制的模式圖，(a)係顯示製品蝕刻 (工程 S1) 後的狀態，(b)係顯示 Cl_2 放電中的狀態。其中， $TiCl_x$ 中的 Cl 係被包含在 Ti 加工時的蝕刻氣體中者，符號 301 係表示 Cl，符號 302 係表示 Ti，符號 303 係表示 Cl 自由基。第 4 圖係在假定在製品蝕刻 (工程 S1) 後堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物含有 O、N、F 時，Ti 變化為 $TiCl_4$ 的反應機制的模式圖，(a)係顯示製品蝕刻後的狀態，(b)係顯示 CHF_3 放電後的狀態，(c)係顯示 Cl_2 放電中 (前半) 的狀態，(d)係顯示 Cl_2 放電中 (後半) 的狀態。其中，符號 401 係表示 F，符號 402 係表示 N，符號 403 係表示 O，符號 404 係表示 H，符號 405 係表示 C。

因此，在包含 Ti 材料的製品蝕刻 (工程 S1) 後，實施任意時間的 CHF_3 放電 (工程 S2) 及 90 秒的 Cl_2 放電 (工程 S3)。 CHF_3 放電的條件為壓力 0.4Pa、功率 500W， Cl_2 放電的條件為壓力 0.4Pa、功率 800W。 CHF_3 放電時間係設為 0 秒 (無放電)、5 秒、10 秒及 20 秒。處理室表面的 Ti 反應生成物的氯化反應進行時，在 Cl_2 放電中的電漿發光會出現 $TiCl$ 的發光。第 2A 圖係顯示進行清淨 (工程 S3) 時的 $TiCl$ 發光強度 (波長 419nm) 與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖。未實施 CHF_3 放電 (0 秒)

時（相當於未進行工程 S2 時）並無法確認表示化學清淨的進行程度的 TiCl 發光強度的增加。此係與在第 3 圖 (a)(b) 所示之未發生變化成 TiCl_4 的反應機制的情形相對應。亦即，Ti 反應生成物並非為即使未實施碳系堆積放電（工程 S2）亦可去除的 TiCl_x ，如第 4 圖 (a) 所示，Ti 係在製品蝕刻中與 O（氧）403 或 N（氮）402 或 F（氟）401 的任一者相鍵結的可能性較高。

另一方面，在有 CHF_3 放電（5 秒以上）的條件下， TiCl 發光強度暫時增加後即減少。亦即，如第 4 圖 (b) 所示，產生因以 CHF_3 放電所附著的 CF_x 、 CH_x 膜的 C（碳）405 或 H（氫）404 所造成的來自 Ti 反應生成物的 O（氧）403 或 F（氟）401 或 N（氮）402 的拉攏，如第 4 圖 (c) 與 (d) 所示，在 Cl_2 放電中，C 會變化為 CCl_x 而揮發，Ti 係變化為 TiCl_4 而揮發者。如上所示，可確認出將堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物除了 CHF_3 放電的前處理以外，在瞬後立即實施 Cl_2 放電，藉此可有效率地進行清淨（去除）。在 CHF_3 放電的前處理所堆積的 C 系堆積物係藉由 Cl_2 放電而作為 CCl_4 氣體予以清淨。因此，如 BCl_3 放電般不會殘留硼氧化物的非揮發性物質。

此外， CHF_3 放電時間愈長， TiCl 發光強度的增加開始時間愈長。在第 2B 圖中顯示 Cl_2 放電中的 CCl 發光強度的時間變化。可知 CHF_3 放電時間愈長，在 Cl_2 放電中 CCl 的發光強度愈大，衰減時間亦愈長。由以上可知， CHF_3 放電時間愈長，覆蓋第 4 圖 (b) 所示 Ti 層的 C 系膜

的堆積愈厚，在 Cl_2 放電中至 Cl 到達 Ti （鈦）302 爲止的時間愈長。由第 2A 圖中的 CHF_3 放電 5 秒與 10 秒後的 TiCl 發光強度的比較，5 秒時的 TiCl 發光強度並未充分取得。亦即，若在處理室堆積表面一層份的碳，可將 Ti 化合物充分還原。

因此，嘗試利用按每 0.1 秒所取得的發光來檢測 CHF_3 放電的電漿發火，與發火同時結束 CHF_3 放電的實驗。第 5 圖係顯示氬系放電（工程 S3）中的 TiCl 發光強度與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖，顯示 CHF_3 放電的發火後立即放電停止時的 Cl_2 放電中的 TiCl 發光強度變化。其中，關於 CHF_3 放電 0 秒與 5 秒的情形，亦爲了作比較而一併顯示。可知 CHF_3 放電的發火後立即放電停止時，與 CHF_3 放電 5 秒時相比較，發光強度的上升時間較快，發光強度亦十分大。因此，可在極短時間內供給表面一層份的碳堆積膜，因此可在放電的發火檢測後立即使其放電停止來加以運用。不僅碳系堆積放電的工程 S2 的時間短縮，亦造成氬放電工程 S3 中的碳堆積膜的去除時間短縮。此由產出量提升的觀點來看極爲有效。

因此，按照第 1 圖所示順序，進行包含以電子或電洞爲載子的 MOS（Metal Oxide Semiconductor，金氧半導體）電晶體的半導體裝置的閘極加工。在工程 S1 中，在電漿處理裝置的處理室搬入形成有 TiN 膜的 Si 晶圓，進行形成在 Si 晶圓上的 TiN 膜的圖案蝕刻。在取出經蝕刻的 Si 晶圓之後，實施 1 秒鐘的 CHF_3 放電（工程 S2）、

及 90 秒的 Cl_2 放電（工程 S3）。結果，即使在反覆該處理 1000 次之後，亦未發現 TiN 膜的加工精度劣化或因異物所造成的圖案不良，可推測出可穩定量產半導體裝置。其中，上述工程 S1～S3 係藉由 MAIN PC1082 予以控制、執行。

在本實施例中，係在 CHF_3 放電的發火後立即的放電停止使用發光檢測，但是可利用壓力的上升或源極功率的反射電力降低來進行檢測。此外，不論碳系堆積放電工程 S2 與氮系放電工程 S3 之間有無持續放電，均可期待以持續放電而更加提升產出量。

此外，在碳系堆積放電工程 S2 中，此次係使用 CHF_3 氣體為例，但是以可得同樣效果的氣體而言，有 CH_4 或 CH_3F 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CHF_2 。尤其， CH_4 係與 O 與 N 的鍵結能量較大的 C、及與 F 的鍵結能量較大的 H 的化合物，較為理想。該等係可單獨使用，亦可混合使用。同樣地，在氮系放電工程 S3 中，此次係使用 Cl_2 氣體，但是亦可使用 HCl 。該等係可單獨使用，亦可混合使用。

其中，堆積在處理室下部的 Ti 系反應生成物 1022 的去除，由於非為電漿發生領域，因此以上述工程 S2 及工程 S3 的處理係極為困難。處理室下部的 Ti 系反應生成物 1022 不久即飛揚而返回至處理室上部，可能造成異物的原因。為了避免該情形，以設置由處理室側或電極側供給氣體而可吹跑處理室下部的堆積物的吹洩管 1070 為宜。在碳系堆積放電工程 S2 與氮系放電工程 S3 中，從吹洩管

1070 以 500sccm 以上的流速供給氣體，藉此可使 Ti 系反應生成物 1021 飛散。該 Ti 系反應生成物之中的一部分係被排氣，一部分係飛散至處理室上部。在碳系堆積放電工程 S2 中，在電漿中飛散至處理室上部的 Ti 係被還原，在 Cl_2 放電工程中，Ti 被氯化而予以去除。來自吹洩管 1070 的放出氣體種類係除了與碳系堆積放電工程 S2 為相同種類、與氮放電工程 S3 為相同種類以外，可代用屬於惰性氣體的 Ar 或 He。

如以上所述，可提供在製品蝕刻後進行碳系堆積放電與氮系放電，藉此不會產生硼氧化物等異物，而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法及電漿處理裝置。此外，由於具備有吹洩管，因此可有效率地去除堆積在電漿發生領域以外的 Ti 反應生成物。

[實施例 2]

使用第 6 圖、第 7 圖、第 9 圖，說明本發明之第 2 實施例。其中，實施例 1 所記載、本實施例未記載的事項只要不是特殊情形，則亦可適用在本實施例。

在實施例 1 中顯示在碳系堆積放電工程 S2 後立即實施氮系放電工程 S3，藉此可將堆積在處理室表面的 Ti 進行清淨。但是，在製品蝕刻（工程 S1）中，在處理室表面堆積較厚的 Ti 反應生成物時、或由於已經反覆複數次製品蝕刻而堆積較厚的 Ti 反應生成物時，僅以一次的碳系堆積放電工程 S2 與氮系放電工程 S3，並無法充分清淨

Ti 反應生成物的堆積物。此係基於在碳系堆積放電工程 S2 中堆積在處理室表面的碳系膜無法充分進入至 Ti 堆積膜的深度方向之故。因此，在如上所示之情形下，藉由反覆數次的碳系堆積放電工程 S2 與氮系放電工程 S3 的周期，可階段性去除 Ti 反應生成物的堆積物。如上所示將碳系堆積放電工程 S2 與氮系放電工程 S3 彙整為一個，而稱為周期清淨。

使用周期清淨時的 Ti 去除的判定係可在每次進行清淨時，檢測 Cl_2 放電中的 TiCl 的發光，而以發光強度是否超過基準值來進行。第 6 圖係顯示本實施例之電漿處理方法之順序的流程圖。亦即，如第 6 圖所示，在氮系放電（工程 S3）之後，除了判定處理室內的 Ti 殘量是否在基準以下的工程 S4 以外，若 Ti 殘量在基準值以下時即結束周期清淨。在處理室內的 Ti 殘量判定係以使用 TiCl 的發光為較適當。

第 7 圖係顯示第 6 圖所示流程圖的氮系放電（工程 S3）中的 TiCl 發光強度與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖。在第 7 圖中顯示在製品蝕刻後，反覆 3 次 CHF_3 放電 5 秒鐘與 Cl_2 放電時的 Cl_2 放電中的 TiCl 發光強度變化。在第 1 次、第 2 次的周期中顯示 TiCl 發光強度增加，在第 3 次並未增加。因此，以第 3 次 Cl_2 放電所可去除的 Ti 未殘留在處理室內。例如，以第 6 圖所示周期清淨的結束判定方法之一而言，若 Cl_2 放電中的最大發光強度為 130 以下，則結束周期清淨即可。

第 9 圖係顯示量產運用時的周期清淨結束判定的設定畫面例圖。在畫面係有：顯示氬系放電工程中的發光強度時間變化的履歷的顯示部 901；及決定周期放電停止的基準值的輸入部 902。在設定基準值後，在每個氬系放電工程 S3 自動判定是否從發光強度變化持續進行周期清淨。第 9 圖所示量產運用時的周期清淨結束判定的設定畫面係在 MAIN PC 予以顯示。

因此，按照第 6 圖所示順序，進行包含 MOS 電晶體的半導體裝置的閘極加工。在工程 S1 中，在電漿處理裝置的處理室搬入形成有 TiN 膜的 Si 晶圓，進行形成在 Si 晶圓上的 TiN 膜的圖案蝕刻。在取出經蝕刻的 Si 晶圓之後，實施 1 秒鐘的 CHF₃ 放電（工程 S2）、及 90 秒的 Cl₂ 放電（工程 S3）的周期清淨。結果，即使在反覆該處理 1000 次之後，亦未發現 TiN 膜的加工精度劣化或因異物所造成的圖案不良，可推測出可穩定量產半導體裝置。其中，上述工程 S1～S4 係藉由 MAIN PC1082 予以控制、執行。

以上係使用 TiCl 發光強度，但是同樣地可使用 TiCl 更加解離後的 Ti 的發光強度變化。

此外，亦可固定周期清淨的 Cl₂ 放電時間，但是亦可在 Cl₂ 放電中即時判定周期清淨的 TiCl 發光強度極大點（第 1 次 40 秒附近），將迎接極大點的時間 + 對迎接極大點的時間乘上某比例（例如 50%）所得的時間作為 Cl₂ 放電的終點。此係基於相較於未被觀測 TiCl 發光強度為

止持續 Cl_2 放電而去除些微 Ti，將 Cl_2 放電中斷而以存在可容易去除之經還原後的 Ti 的方式，加快周期清淨的周期者會有有效於 Ti 去除短時間化的情形之故。

如以上所述，可提供在製品蝕刻後進行碳系堆積放電與氮系放電，藉此不會產生硼氧化物等異物，而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法及視電漿處理裝置。此外，藉由進行周期清淨，可確實去除 Ti 反應生成物的堆積物。此外，藉由設定用以決定周期放電停止的基準值，可自動進行 Ti 去除的判定。

[實施例 3]

使用第 8 圖，說明本發明之第 3 實施例。其中，實施例 1 或實施例 2 所記載、本實施例未記載的事項只要不是特殊情形，則亦可適用在本實施例。

第 8 圖係顯示本實施例之電漿處理方法之順序的流程圖。在本實施例中，在實施例 1 中所說明的第 1 圖所示製品蝕刻（工程 S1）與碳系堆積放電（工程 S2）之間追加氧放電工程 S2'。將氧放電效果說明如下。

根據表 1，由 Ti-N、Ti-Cl、Ti-F、Ti-O 之鍵結能量的比較，Ti-O 的鍵結能量為最高。亦即，Ti 係具有易成為氧化物的傾向。此外，由 C-F、C-N、C-O 的鍵結能量，C-O 的鍵結能量為最高。在 Ti-O 與 C-O 中，C-O 的鍵結能量較高。亦即，將含有 Ti 的製品進行蝕刻而堆積在處理室表面的組成不明的反應生成物藉由氧放電工程

S2'而暫時生成 Ti 氧化物，藉由碳系堆積放電工程 S2 來還原 Ti-O，可使清淨的 Ti 藉由氯系放電工程 S3 形成爲 TiCl_4 而揮發。以在氧放電工程 S2'中所使用的氣體而言，係有 O_2 氣體。

因此，按照第 8 圖所示順序，進行包含 MOS 電晶體的半導體裝置的閘極加工。在工程 S1 中，在電漿處理裝置的處理室搬入形成有 TiN 膜的 Si 晶圓，進行形成在 Si 晶圓上的 TiN 膜的圖案蝕刻。在取出經蝕刻的 Si 晶圓之後，實施 1 秒的 O_2 放電（工程 S2'）、1 秒鐘的 CHF_3 放電（工程 S2）、及 90 秒的 Cl_2 放電（工程 S3）。結果，即使在反覆該處理 1000 次之後，亦未發現 TiN 膜的加工精度劣化或因異物所造成的圖案不良，可推測出可穩定量產半導體裝置。其中，上述工程 S1~S3 係藉由 MAIN PC1082 予以控制、執行。

如以上所述，提供在製品蝕刻後進行碳系堆積放電與氯系放電，藉此不會產生硼氧化物等異物而可去除電漿處理裝置的處理室表面中的 Ti 系堆積物的電漿處理方法及電漿處理裝置。此外，由於施加氧系放電，可將 Ti 反應生成物所含有元素主要形成爲 O，在碳系堆積放電中由於會將 Ti-O 還原，因此可提升清淨的重現性。

在本發明之第 1 圖、第 6 圖、第 8 圖所示之流程中，在氯系放電工程 S3 之後繼續進行製品蝕刻工程 S1。但是，平均每 1 枚製品蝕刻，堆積在處理室表面的 Ti 爲些微時，並不需要每次都實施碳系堆積放電工程 S2 與氯系

放電工程 S3。例如即使為 1 批量 1 次、2 批量 1 次的運用亦為有效。

其中，本發明係包含各種變形例，而非限定於上述實施例。例如，上述實施例係為了容易瞭解本發明而詳加說明者，並非限定為具備有所說明的全部構成者。此外，亦可將某實施例的構成的一部分置換成其他實施例的構成，此外，亦可在某實施例的構成添加其他實施例的構成。此外，關於各實施例之構成的一部分，可作其他構成的追加、削除、置換。

以上詳加說明本案發明，列舉主要發明形態如下。

(1) 一種電漿處理方法，係使用具備有：設有處理室的真空處理容器、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、及供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的手段的電漿處理裝置，將 Ti 材料進行電漿處理，該電漿處理方法之特徵為：

在含有 Ti 材料的試料的電漿處理後，包含：

對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電工程；及

之後，去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氮系放電工程。

(2) 在上述 (1) 之電漿處理方法中，

在即將前述碳系堆積放電工程之前，導入對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，變化為 Ti 氧化物的氧化放電工程。

(3) 在上述 (1) 或 (2) 之電漿處理方法中，

在前述使碳系膜堆積的工程中所使用的氣體係 CHF_3 、 CH_4 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CH_3F 、 CHF_2 氣體之中的至少一者，

在前述去除碳系膜與 Ti 的工程中所使用的氣體係 Cl_2 、 HCl 氣體的至少一者。

(4) 在上述 (2) 之電漿處理方法中，

在前述氧系放電工程中所使用的氣體為 O_2 氣體。

(5) 在上述 (1) 或 (2) 之電漿處理方法中，

碳系堆積放電工程係包含：使用發光或源極功率的反射電力變化或壓力變化來檢測電漿發火的檢測工程；及使用前述檢測工程中的檢測資訊而在電漿發火後立即使放電結束的工程。

(6) 在上述 (1) 至 (5) 中任一項之電漿處理方法中，

反覆進行前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程。

(7) 在上述 (6) 之電漿處理方法中，

具有確認前述處理室內的 Ti 殘量的工程，

若可推定前述處理室表面的 Ti 殘留量的氮系放電工程中的 TiCl 或 Ti 的最大發光強度為基準值以下時，停止反覆進行前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程。

(8) 在上述 (1) 至 (6) 之任一項之電漿處理方法中，

持續進行前述碳系堆積放電工程與氮系放電工程之間的放電。

(9) 在上述(2)或(4)之電漿處理方法中，

持續進行前述氧放電工程與前述碳系堆積放電工程之間的放電。

(10) 在上述(1)至(9)中任一項之電漿處理方法中，

在前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程進行中，在前述處理室內放出吹洩氣體，使堆積在電漿發生領域以外的 Ti 系反應生成物在前述電漿發生領域飛散而去除。

(11) 在上述(1)至(10)中任一項之電漿處理方法中，

前述氮系放電工程係在前述碳系堆積放電工程後立即實施。

(12) 一種電漿處理裝置，係具備有：真空處理容器、配置在前述真空處理容器內的處理室、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、及供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的能量供給手段，該電漿處理裝置之特徵為：

前述處理室係將含有 Ti 材料的試料作電漿處理者，在前述處理室內部另外具有使用以使堆積在電漿發生領域以外的領域的 Ti 反應生成物飛散的氣體放出的吹洩管。

(13) 一種電漿處理裝置，係具備有：真空處理容

器、配置在前述真空處理容器內的處理室、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的能量供給手段、及控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段的控制裝置，該電漿處理裝置之特徵為：

前述控制裝置係在將含有 Ti 材料的試料作電漿處理後，以進行：對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電；及之後去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氮系放電的方式，控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

(14) 在上述 (13) 之電漿處理裝置中，

前述控制裝置係以反覆複數次前述碳系堆積放電與前述氮系放電的方式來控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

(15) 在上述 (14) 之電漿處理裝置中，

前述控制裝置係具備有顯示畫面，

前述顯示畫面係顯示：Ti 或 TiCl 之發光強度之時間變化履歷、及前述碳系堆積放電與前述氮系放電的反覆結束判定的設定畫面者。

(16) 在上述 (13) 之電漿處理裝置中，

前述控制裝置係在將含有 Ti 材料的試料作電漿處理之後、碳系堆積放電之前，以進行氧系放電的方式來控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明之第 1 實施例之電漿處理方法之順序的流程圖。

第 2A 圖係顯示第 1 圖所示流程圖之氬系放電（工程 S3）中的 TiCl 發光強度（波長 419nm ）與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖。

第 2B 圖係顯示第 1 圖所示流程圖之氬系放電（工程 S3）中的 CCl 發光強度與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖。

第 3 圖係顯示當假定堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物為 TiCl_x 時，處理室表面的 Ti 變化為 TiCl_4 的反應機制的模式圖，(a)係顯示製品蝕刻（工程 S1）後的狀態，(b)係顯示 Cl_2 放電（工程 S3）中的狀態。

第 4 圖係顯示當假定堆積在處理室表面的 Ti 反應生成物為 TiCl_x 時，處理室表面的 Ti 變化為 TiCl_4 的反應機制的模式圖，(a)係顯示製品蝕刻（工程 S1）後的狀態，(b)係顯示 CHF_3 放電（工程 S2）後的狀態，(c)係顯示 Cl_2 放電（工程 S3）中前半的狀態，(d)係顯示 Cl_2 放電（工程 S3）中後半的狀態。

第 5 圖係顯示第 1 圖所示流程圖之氬系放電（工程 S3）中的 TiCl 發光強度與 Cl_2 放電時間之關係的其他曲線圖。

第 6 圖係顯示本發明之第 2 實施例（周期清淨）之電漿處理方法之順序的流程圖。

第 7 圖係顯示第 6 圖所示流程圖之氬系放電（工程

S3) 中的 TiCl 發光強度與 Cl_2 放電時間之關係的曲線圖。

第 8 圖係顯示本發明之第 3 實施例 (氧系放電) 之電漿處理方法之順序的流程圖。

第 9 圖係顯示第 6 圖所示工程 S4 中的周期清淨結束判定的設定畫面例圖。

第 10 圖係在本發明之第 1 實施例中所使用之電漿處理裝置 (蝕刻裝置) 的概略構成圖。

【主要元件符號說明】

301 : Cl

302 : Ti

303 : Cl 自由基

401 : F

402 : N

403 : O

404 : H

405 : C

901 : 顯示氯系放電工程中的發光強度的時間變化履歷的顯示部

902 : 決定周期放電停止的基準值輸入部

1010 : 晶圓

1011 : 電極

1020 : 處理室表面

- 1021 : Ti 反應生成物
- 1022 : Ti 系反應生成物
- 1032 : 氣體供給裝置
- 1040 : 頂板
- 1041 : 淋洗板
- 1042 : 電磁石
- 1050 : 高頻波導波管
- 1061 : RF 偏壓電源
- 1062 : RF 整合器
- 1070 : 吹洩管
- 1071 : 真空排氣閥
- 1080 : 發光分光器
- 1081 : 蓄積發光頻譜的裝置 (Sub PC)
- 1082 : 控制蝕刻裝置的 MAIN PC

七、申請專利範圍

1.一種電漿處理方法，係使用具備有：設有處理室的真空處理容器、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、及供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的手段的電漿處理裝置，將含有含 Ti 材料的試料進行電漿處理，該電漿處理方法之特徵為包含：

在前述含有含 Ti 材料的試料的電漿處理後，對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電工程；及

之後，去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氮系放電工程。

2.如申請專利範圍第 1 項之電漿處理方法，其中，在即將前述碳系堆積放電工程之前，導入對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，變化為 Ti 氧化物的氧化放電工程。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電漿處理方法，其中，在前述使碳系膜堆積的工程中所使用的氣體係 CHF_3 、 CH_4 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CH_3F 、 CHF_2 氣體之中的至少一者，

在前述去除碳系膜與 Ti 的工程中所使用的氣體係 Cl_2 、 HCl 氣體的至少一者。

4.如申請專利範圍第 2 項之電漿處理方法，其中，在前述氮系放電工程中所使用的氣體為 O_2 氣體。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之電漿處理方法，

其中，碳系堆積放電工程係包含：使用發光或源極功率的反射電力變化或壓力變化來檢測電漿發火的檢測工程；及使用前述檢測工程中的檢測資訊而在電漿發火後立即使放電結束的工程。

6.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 4 項中任一項之電漿處理方法，其中，反覆進行前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程。

7.如申請專利範圍第 6 項之電漿處理方法，其中，具有確認前述處理室內的 Ti 殘量的工程，

若可推定前述處理室表面的 Ti 殘留量的氮系放電工程中的 $TiCl$ 或 Ti 的最大發光強度為基準值以下時，停止反覆進行前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程。

8.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 4 項中任一項之電漿處理方法，其中，持續進行前述碳系堆積放電工程與氮系放電工程之間的放電。

9.如申請專利範圍第 2 項或第 4 項之電漿處理方法，其中，持續進行前述氧放電工程與前述碳系堆積放電工程之間的放電。

10.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 4 項中任一項之電漿處理方法，其中，在前述碳系堆積放電工程與前述氮系放電工程進行中，在前述處理室內放出吹洩氣體，使堆積在電漿發生領域以外的 Ti 系反應生成物在前述電漿發生領域飛散而去除。

11.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 4 項中任一

項之電漿處理方法，其中，前述氬系放電工程係在前述碳系堆積放電工程後立即實施。

12.一種電漿處理裝置，係具備有：真空處理容器、配置在前述真空處理容器內的處理室、對前述真空處理容器內供給氣體的氣體供給裝置、供給用以將前述氣體解離而生成電漿的電磁能量的能量供給手段、及控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段的控制裝置，該電漿處理裝置之特徵為：

前述控制裝置係在將含有含 Ti 材料的試料作電漿處理後，以進行：對堆積在前述處理室表面的 Ti 反應生成物，使碳系膜堆積的碳系堆積放電；及之後，去除堆積在前述處理室表面的前述碳系膜與 Ti 的氬系放電的方式，控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

13.如申請專利範圍第 12 項之電漿處理裝置，其中，前述處理室係將含有含 Ti 材料的試料作電漿處理者，在前述處理室內部另外具有使用以使堆積在電漿發生領域以外的領域的 Ti 反應生成物飛散的氣體放出的吹洩管。

14.如申請專利範圍第 12 項之電漿處理裝置，其中，前述控制裝置係以反覆複數次前述碳系堆積放電與前述氬系放電的方式來控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

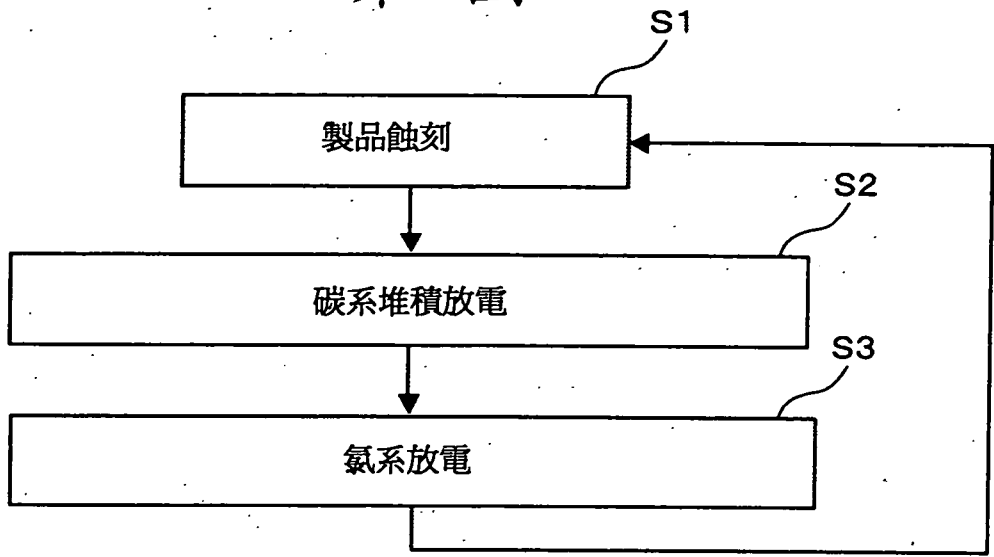
15.如申請專利範圍第 14 項之電漿處理裝置，其中，前述控制裝置係具備有顯示畫面，

前述顯示畫面係顯示：Ti 或 TiCl 之發光強度之時間

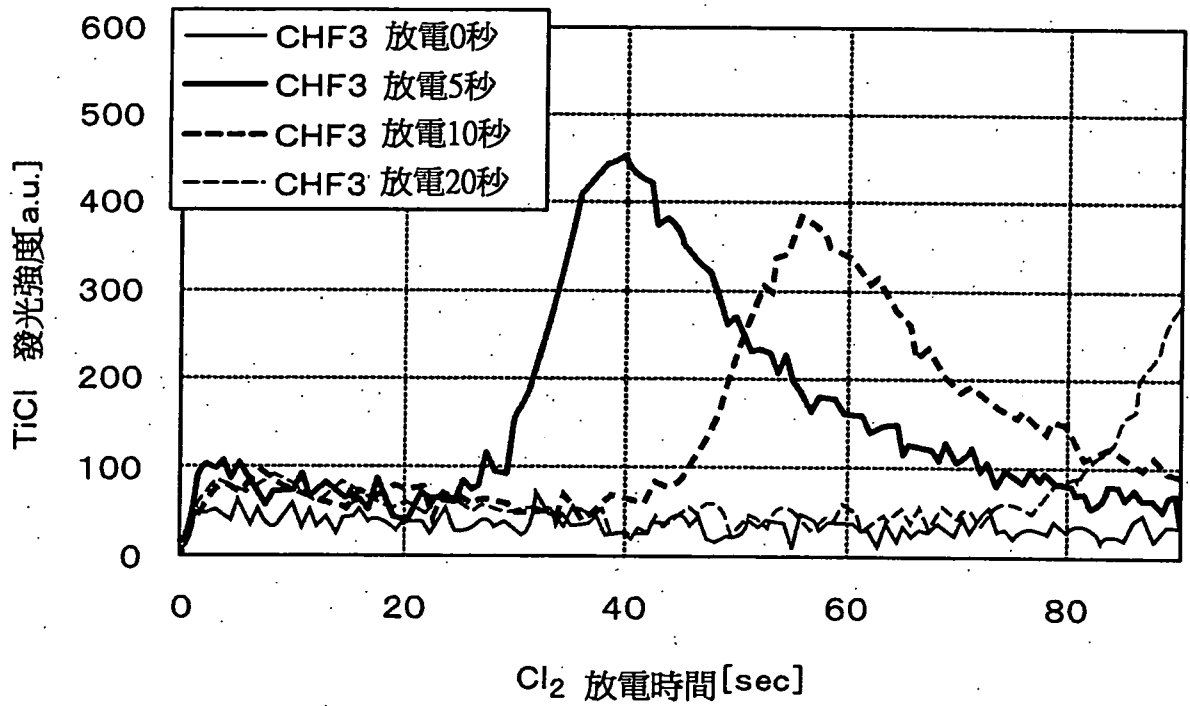
變化履歷、及前述碳系堆積放電與前述氮系放電的反覆結束判定的設定畫面者。

16.如申請專利範圍第 12 項之電漿處理裝置，其中，前述控制裝置係在將含有含 Ti 材料的試料作電漿處理之後、碳系堆積放電之前，以進行氧系放電的方式來控制前述氣體供給裝置及前述能量供給手段者。

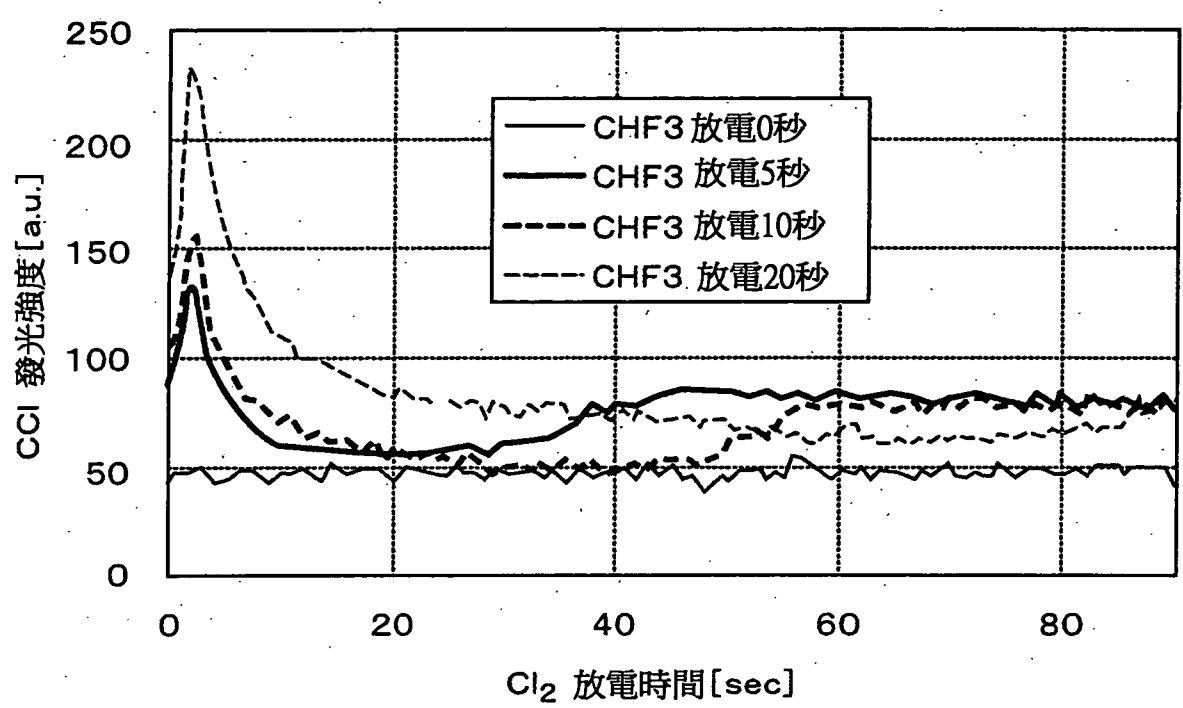
第1圖



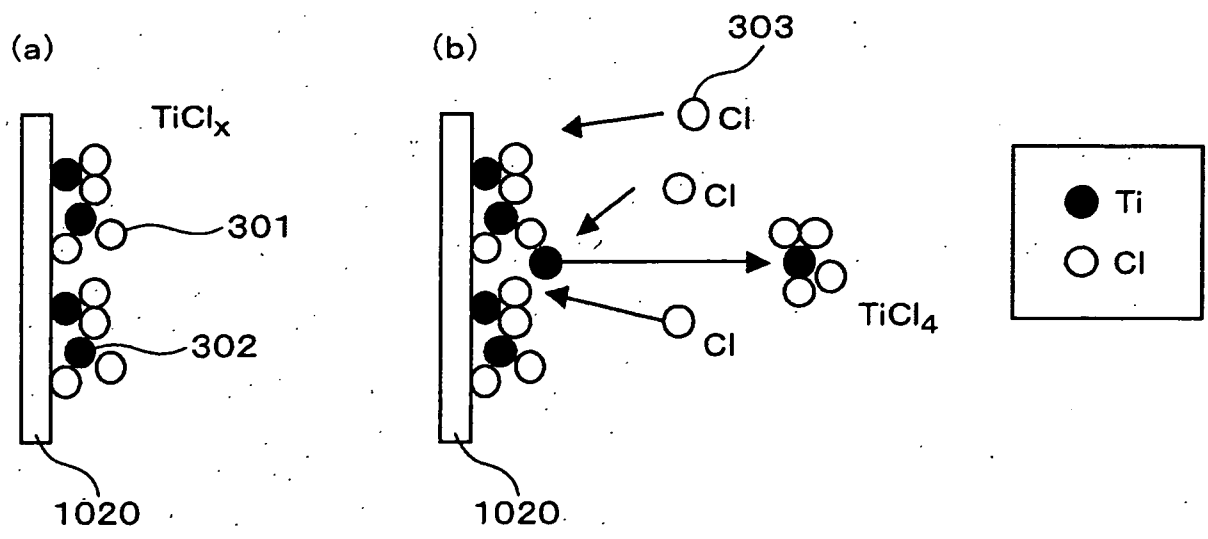
第2A圖



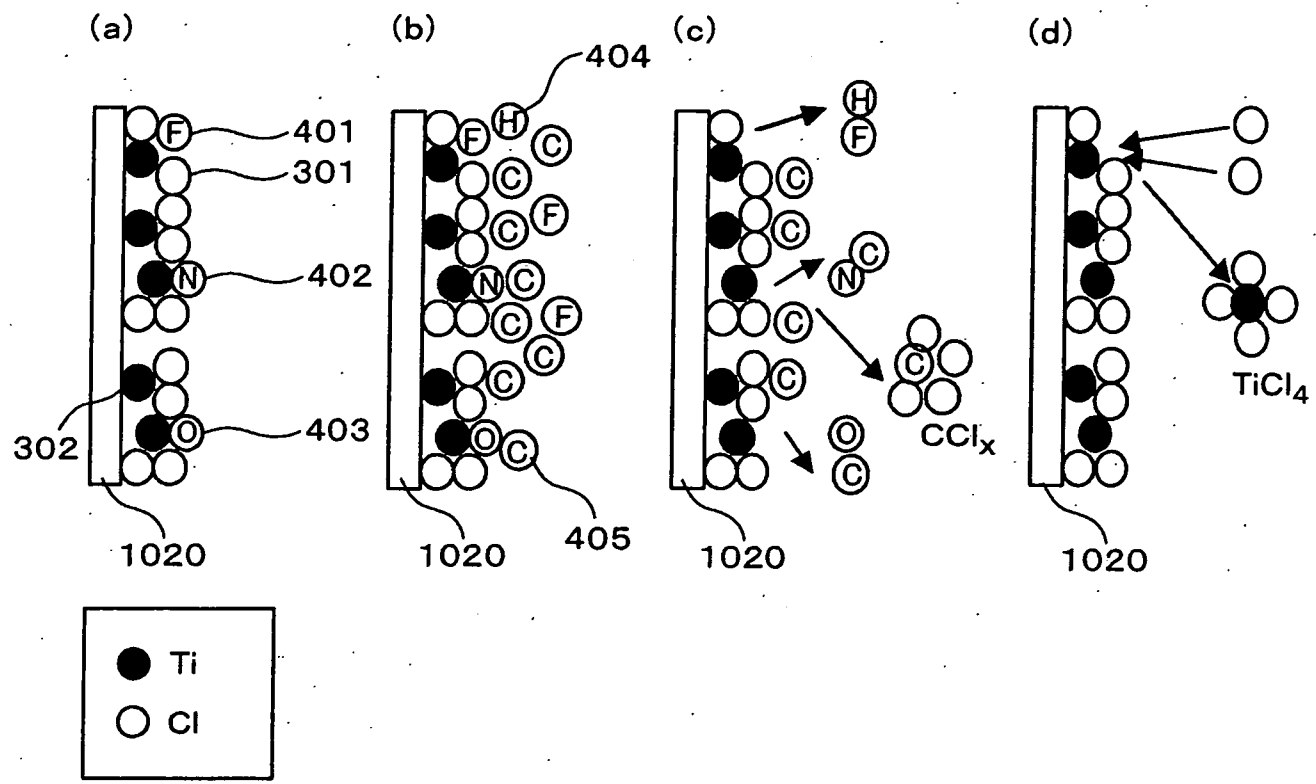
第2B圖



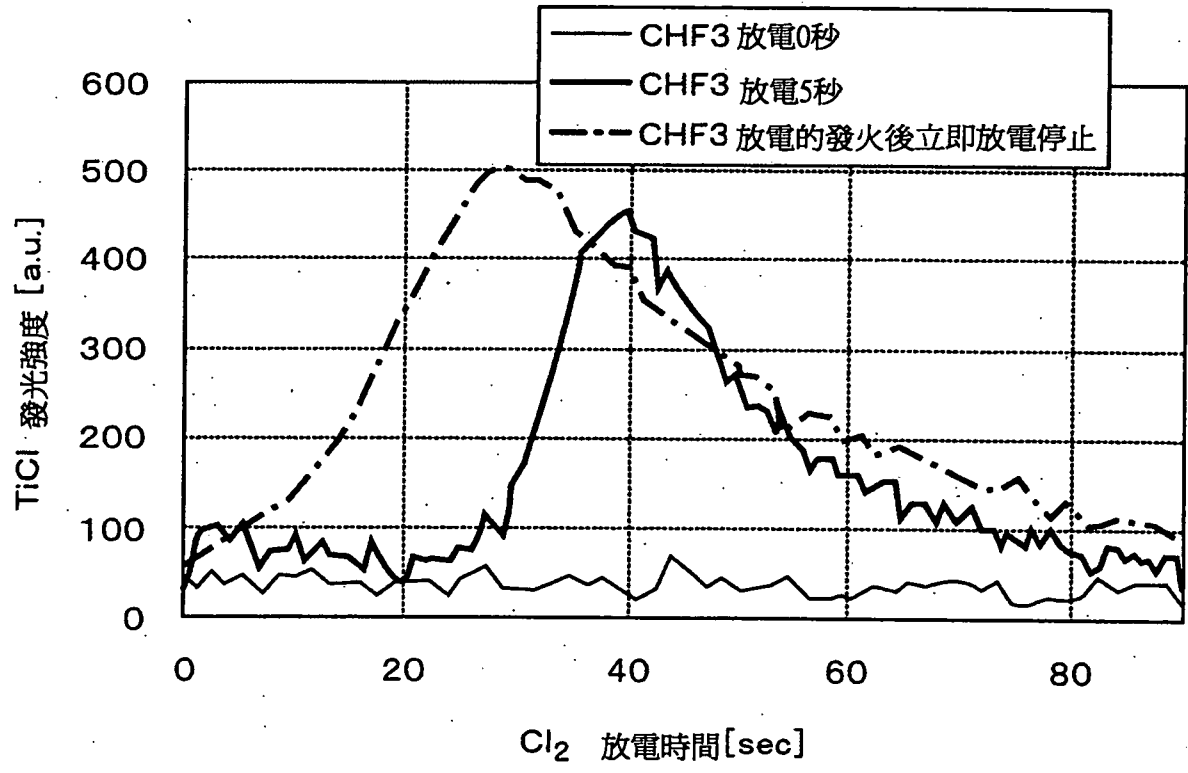
第3圖



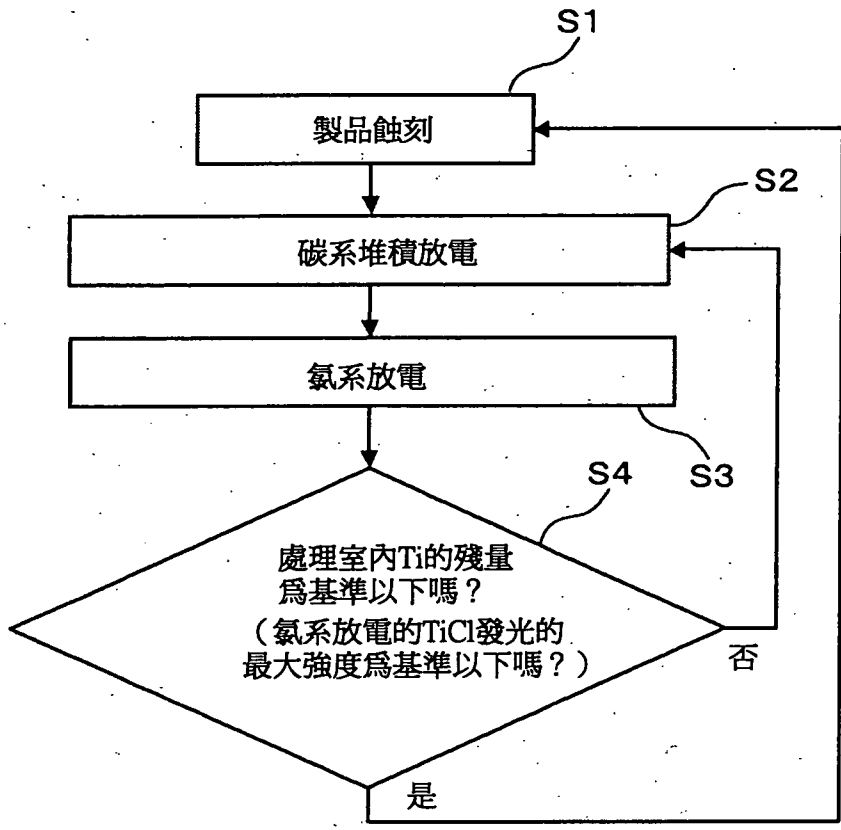
第4圖



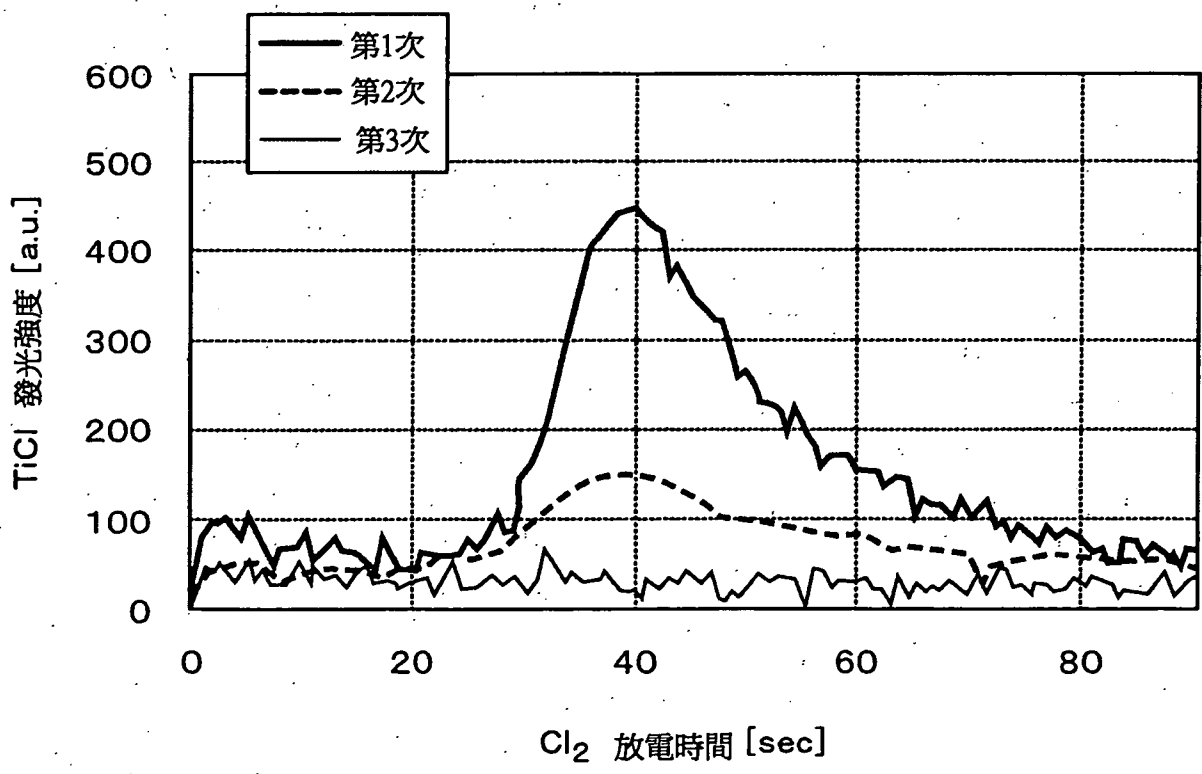
第5圖



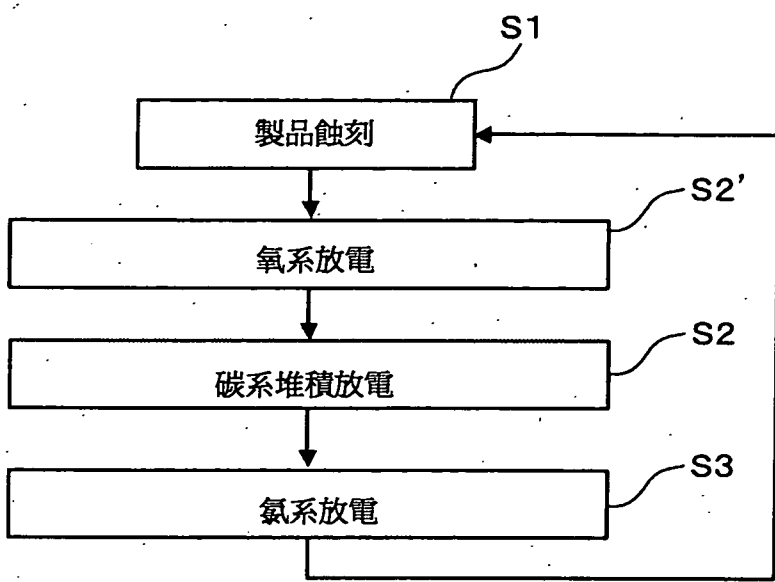
第6圖



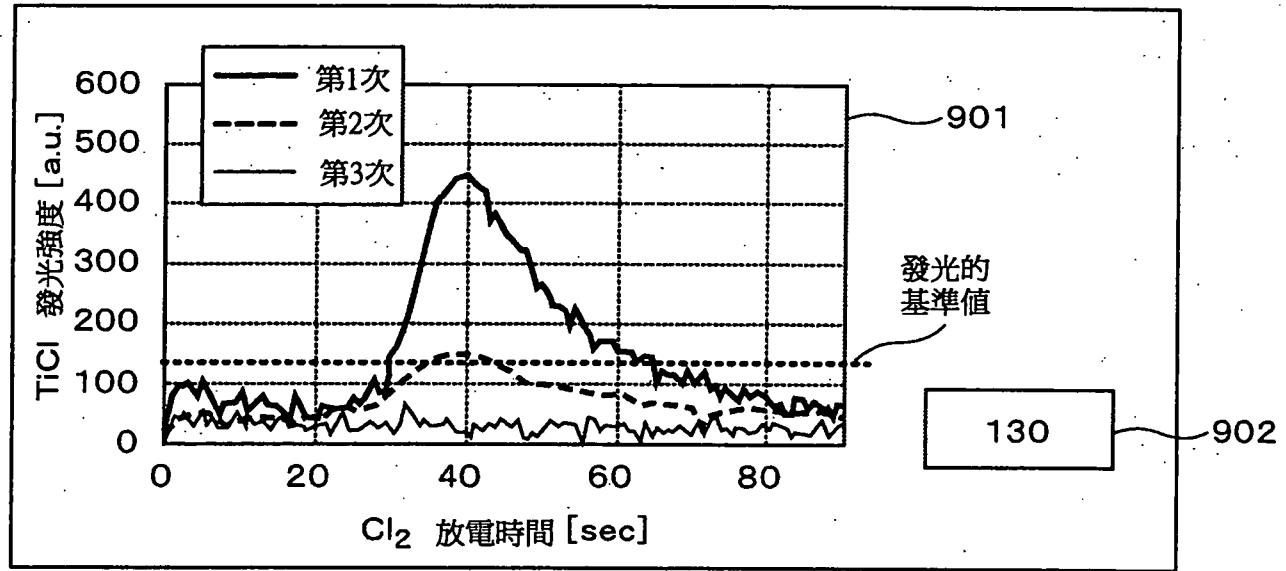
第7圖



第8圖



第9圖



第10圖

