

(21)申請案號：099101690

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/314 (2006.01)

H01L21/324 (2006.01)

C23C14/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/22 美國 61/205,752

2009/02/17 美國 61/207,971

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：堀込正弘 HORIGOME, MASAHIRO (JP)；黑鳥託也 KUROTORI, TAKUYA (JP)；

小林保男 KOBAYASHI, YASUO (JP)；松岡孝明 MATSUOKA, TAKAAKI (JP)；

野澤俊久 NOZAWA, TOSHIHISA (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：46 項 圖式數：21 共 65 頁

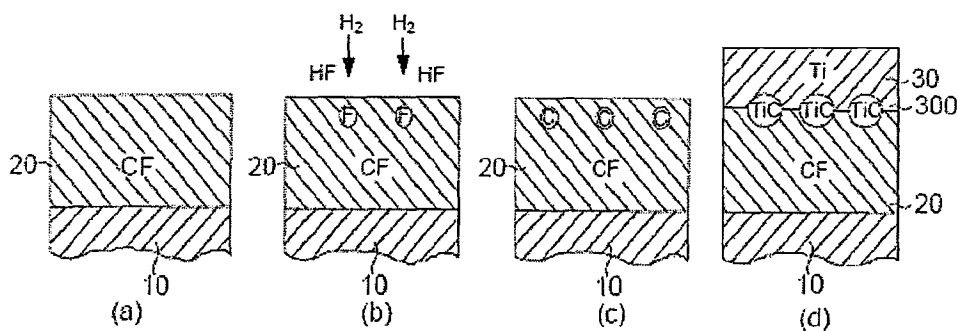
(54)名稱

氟碳膜之表面處理

SURFACE TREATMENT FOR A FLUOROCARBON FILM

(57)摘要

本發明係關於一種製造半導體裝置之方法，包括退火絕緣層及於該絕緣層上形成包含有金屬元素之阻隔層的步驟。該絕緣層包含有加氟碳(CF_x)膜。該阻隔層係於該退火步驟之後經由高溫濺鍍製程而形成。



10：基板

20：絕緣層

30：絕緣層

300：金屬元素碳化物



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201044462 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：099101690

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/314 (2006.01)

H01L21/324 (2006.01)

C23C14/06 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/22

美國

61/205,752

2009/02/17

美國

61/207,971

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：堀込正弘 HORIGOME, MASAHIRO (JP)；黑鳥託也 KUROTORI, TAKUYA (JP)；

小林保男 KOBAYASHI, YASUO (JP)；松岡孝明 MATSUOKA, TAKAAKI (JP)；

野澤俊久 NOZAWA, TOSHIHISA (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：46 項 圖式數：21 共 65 頁

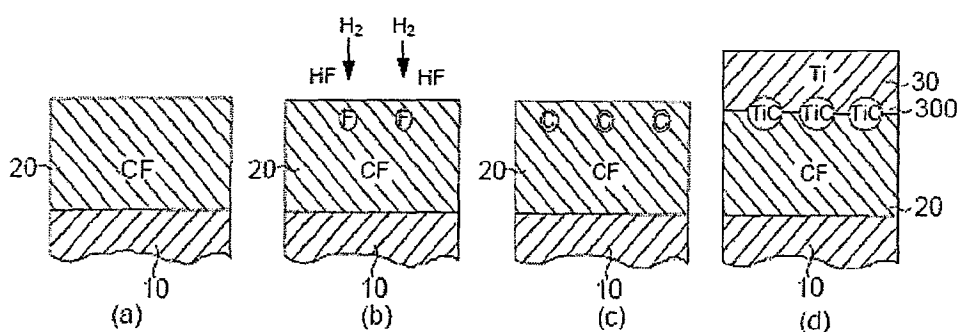
(54)名稱

氟碳膜之表面處理

SURFACE TREATMENT FOR A FLUOROCARBON FILM

(57)摘要

本發明係關於一種製造半導體裝置之方法，包括退火絕緣層及於該絕緣層上形成包含有金屬元素之阻隔層的步驟。該絕緣層包含有加氟碳(CF_x)膜。該阻隔層係於該退火步驟之後經由高溫濺鍍製程而形成。



10：基板

20：絕緣層

30：絕緣層

300：金屬元素碳化物

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於半導體裝置及其製造方法，更具體地，關於用以改善氟碳(CF_x)所構成的層間絕緣層與金屬所構成的阻隔層之間的黏著性之表面處理方法及阻隔層形成方法。

【先前技術】

近年來，已使用多層線路結構來達成半導體裝置之高速作業及小型化。然而，因線路層之整體線路阻抗及寄生電容的增加，該些結構已產生線路延遲的問題。

使用低阻抗線路材料(例如銅(Cu))作為連結體(interconnection body)可降低線路阻抗。另一方面，低介電常數或低k材料可用於降低寄生電容。特別是，加氟碳(氟碳： CF_x)可用做絕緣層來降低寄生電容，接著改善半導體裝置的作業速度。

為避免銅(Cu)擴散進入絕緣層，可於連結體與絕緣層之間形成阻隔層。半導體裝置之阻隔層係由鈦(Ti)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈳(Ru)或磷(P)所製成。

當氟碳(CF_x)被用做絕緣層之材料時， CF_x 層中所包含的氟會造成 CF_x 層與阻隔層之間的介面的氟化反應。其結果為，絕緣層與連結體之間的黏著性會因 CF_x 層與阻隔層之間黏著性的減少而惡化。

另一方面，氟碳(CF_x)材料與主要由金屬元素所構成的阻隔層必須具有充分的黏著性。由於用於半導體裝置的製

造之後續製程(例如化學機械研磨(CMP)製程或打線製程)會進一步對基板施予壓力，因此，若阻隔層與 CF_x 絕緣層之間的黏著性不良，阻隔層便可能從絕緣層剝落。

本發明有鑑於上述問題，係提供一種表面處理方法以抑制絕緣層與阻隔層之間的介面的氟化反應。此外，本發明提供一種阻隔層形成方法，以增加絕緣層與阻隔層之間的黏著性，同時抑制其間的氟化反應。

【發明內容】

本發明之一觀點係提供一種製造半導體裝置之方法。該方法包括下列步驟：使包含有加氟碳(CF_x)膜之絕緣層退火；及於該絕緣層上形成包含有金屬元素之阻隔層，其中該阻隔層係於該退火步驟之後經由高溫濺鍍製程而形成。

本發明之第二觀點係提供一種製造半導體裝置之方法。該方法包括於絕緣層上實施前處理製程之步驟，以形成碳對氟(C/F)成分比例為大於 1 之富含碳表面。該絕緣層在實施該前處理製程前包含有碳對氟為任意成分比例之氟碳(CF_x)。

本發明之第三觀點係提供一種製造半導體裝置之方法。該方法包括下列步驟：在預設條件下退火絕緣層，同時將該絕緣層表面暴露於惰性氣體；及在該退火步驟之後執行高溫濺鍍製程，以便形成包含有金屬元素之阻隔層，而於該絕緣層與該阻隔層之間的介面形成金屬-C 鍵，其中於該高溫濺鍍製程期間維持介於約 70°C 至 200°C 之基板

溫度。該退火步驟進一步包含移除該絕緣層表面的濕氣之步驟，且該絕緣層包含加氟碳(CF_x)膜。

【實施方式】

以下參照添附圖式描述本發明之實施例，其中顯示本發明之較佳示範實施例。隨後之描述並非用以限制所揭露之範圍、適用性或配置，而是該較佳示範實施例的隨後描述將提供熟悉本技藝之人士完成所揭露之較佳示範實施例的有利說明。應注意的是，本發明可在不偏離申請專利範圍中所揭示之本發明精神及範圍下，以不同的形式予以體現。

所揭露者大體關於半導體裝置及其製造過程。較具體地，係關於新表面處理製程及阻隔金屬層形成製程，以改善絕緣層與阻隔金屬層之間的黏著性。

本發明之實施例將朝向避免阻隔層從絕緣層剝落之處理，以及避免銅(Cu)從連結體滲透浸入絕緣層。此可經由兩獨立方法達成：(1)在形成阻隔層前對絕緣層表面施予前處理製程，及(2)利用高溫濺鍍製程來形成阻隔層。

經由對氟碳(CF_x)絕緣層表面施予前處理製程來使絕緣層表面的氟濃度降低。其結果為，CF_x絕緣層的表面會形成富含碳的表面，其有助於在絕緣層表面形成阻隔層時產生金屬-C鍵。

在形成主要由金屬元素所構成的阻隔層時，所使用的高溫會使 CF_x 層與阻隔層的介面產生氟化反應。藉此，具

有高蒸氣壓之氟化物會從 CF_x 絕緣層表面蒸發，而導致碳(C)濃度增加。其結果為，絕緣層之富含碳表面有助於在阻隔層與絕緣層的介面形成金屬-C 鍵。

本發明之半導體裝置的製造過程包含下列步驟：(1)形成 CF_x 絕緣層；(2)實施前處理製程以降低 CF_x 層表面之氟濃度；(3)前退火基板；(4)利用高溫濺鍍法來形成包含金屬元素之阻隔層；(5)後退火基板；(6)形成銅(Cu)種晶層；及(7)使用電解電鍍法形成銅(Cu)導線。

本發明一實施例之降低 CF_x 層表面之氟濃度的步驟，係經由於預設條件下退火絕緣層同時將絕緣層表面暴露於例如氬(Ar)之惰性氣體而予實施。

本發明另一實施例之降低 CF_x 層表面之氟濃度的步驟，係經由於預設條件下退火絕緣層同時將絕緣層表面暴露於例如氫(H_2)之活性氣體而予實施。

本發明又另一實施例之降低 CF_x 層表面之氟濃度的步驟，係經由對絕緣層施予電漿處理而予執行。在本實施例中，絕緣層係被暴露於電漿中，該電漿係經由在預設條件下激發包含氫(H_2)原子或碳(C)原子之氣體而予產生。

本發明又另一實施例之降低 CF_x 層表面之氟濃度的步驟，係經由將絕緣層浸入包含金屬元素氫氧化物之溶液，接著以純水清洗該絕緣層，最後將絕緣層乾燥而予執行。

本發明又另一實施例之乾燥絕緣層之步驟，係經由使用習知烘乾機而予執行，或經由於室溫下風乾絕緣層而予實施。

本發明又另一實施例之使用高溫濺鍍法形成包含有金屬元素之阻隔層的步驟，係經由在整個濺鍍製程期間維持介於約 70 °C 至約 200 °C 之基板溫度而予實施。

以下將分段個別詳述本發明之半導體裝置的製程過造：形成氟碳絕緣層；對絕緣層實施表面處理以降低 CF_x 層表面之氟濃度；前退火基板；形成阻隔層；後退火基板；形成銅(Cu)種晶層；及形成銅(Cu)導線層。首先描述形成氟碳(CF_x)絕緣層之製程。

(形成氟碳(CF_x)絕緣層之製程)

本發明之絕緣層係由碳及氟為任意比例之氟碳(CF_x ： $k \sim 2.2$)所形成。該氟碳(CF_x)絕緣層係形成於表面上形成有例如電晶體等微小結構之基板表面上。相較於其他低 k 材料絕緣層(例如多孔材料)，氟碳(CF_x)絕緣層係更加密集。因而，氟碳(CF_x)層的特色在於機械強度較高。能夠提供充分的連結所需之絕緣層厚度可為介於例如約 100~120nm。在本實施例中，目標為形成約 115nm 厚度之氟碳(CF_x)絕緣層。 CF_x 絕緣層係使用具預設條件之輻射狀槽孔天線(RLSA)微波電漿處理裝置而形成。例如，為形成厚度約 115nm 之氟碳(CF_x)絕緣層，係使用流速約 100 sccm 之氬氣(Ar)做為電漿激發氣體。形成氣體係使用流速約 200sccm 之 C_5F_8 氣體。將 RLSA 微波電漿處理裝置的內部調整及維持在輸入功率為約 1500W，壓力為約 25 mTorr。由於以較低溫所形成之 CF_x 層容易受到損傷，故晶圓溫度較佳係維持在介於 300~400 °C 之溫度。在本實施例中，晶圓狀態溫度係設定

為約 350 °C。此外，處理時間設定為 150 秒，且未對 RLSA 微波電漿處理裝置施予偏壓。

(降低 CF_x 層氟濃度之前處理製程)

在習知的半導體裝置製造過程中，阻隔層係形成於 CF_x 絕緣層上，且未執行任何前處理製程。因而， CF_x 絕緣層中所包含之氟會擴散進入阻隔層，而使得阻隔層與絕緣層的介面產生氟化反應，導致阻隔層受到侵蝕。藉此，來自連結體之銅(Cu)會擴散進入絕緣層，而造成阻隔層從絕緣層(CF_x)剝離。來自絕緣層之氟與來自阻隔層之金屬元素的反應，即氟化反應，可經由降低 CF_x 絕緣層表面之氟濃度而予抑制。此降低會導致 CF_x 絕緣層表面的碳(C)濃度增加，接著會造成阻隔層與絕緣層的介面之金屬元素與碳原子(金屬元素碳化物)之間的鍵結比例增加。因而，可改善 CF_x 層與阻隔層之間的黏著性，同時避免阻隔層因侵蝕而剝離。此外，經由於阻隔層與絕緣層的介面形成金屬元素碳化物，可避免銅(Cu)擴散進入 CF_x 絕緣層。

本發明有許多方法係使用上述機制來降低氟碳(CF_x)絕緣層表面之氟濃度。該些方法如下：(1)氫(H_2)退火；(2)氫(H_2)電漿處理；(3)在浸入金屬元素氫氧化物後，以水清洗；及(4)一氧化碳(CO)電漿處理。以下將個別詳細說明上述每一製程。

(1)氫(H_2)退火：

在本實施例中，降低 CF_x 層表面上氟濃度之步驟係經由在預設條件下退火絕緣層，同時將絕緣層表面暴露於例

如氫(H_2)之活性氣體而予實施。在本實施例中，退火絕緣層之步驟係經由將氫氣(H_2)導入處理裝置並在約 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或以上之溫度予以執行。氫(H_2)會與 CF_x 層表面的氟(F)反應而形成氟化氫(HF)。之後，氟化氫(HF)會從 CF_x 層表面脫附，而形成富含碳的表面。

(2) 氫(H_2)電漿處理：

氫(H_2)電漿處理製程為減少 CF_x 絕緣層表面之氟濃度的另一方法。首先參照圖 1，顯示使用氫電漿之 CF_x 前處理製程的實施例。該製程的第一部份始自於基板 10 上形成 CF_x 絕緣層 20。該 CF_x 層 20 可經由以上所說明之使用 RLSA 微波電漿處理裝置的相同製程而予形成。在下一步驟中，將氫氣(H_2)導入處理裝置，並經由使用習知方法及裝置來激發氫(H_2)原子而產生氫電漿。如此一來， CF_x 前處理製程係經由將基板 10 上所形成之氟碳(CF_x)絕緣層 20 暴露於氫電漿而予執行。如圖 1(b)中所示， CF_x 表面層中所包含之氟(F)係經由與氫電漿反應，而自該表面分離。除了氫氣(H_2)之外，一些實施例亦可使用包含氫原子之其他氣體。包含氫原子之其他氣體的範例可包括矽烷氣體(SiH_4)或甲烷氣體(CH_4)。接著，在 CF_x 層的表面上形成富含碳的表面(圖 1(c))。

圖 1(d)係顯示在實施使用氫電漿之 CF_x 前處理製程之後的半導體裝置製造過程的最後步驟。在最後步驟中，於絕緣層 20 之富含碳表面上形成阻隔層 30。該阻隔層 30 本質上係以例如鈦(Ti)之金屬元素來製造。該富含碳表面經由產生金屬元素碳化物 300 而有助於提升阻隔層 30 與絕緣層

20 之間的鍵結。在本實施例中，金屬元素碳化物 300 係以碳化鈦(TiC)來製造。此外，阻隔層 30 係使用例如濺鍍法或化學氣相沈積(CVD)法之習知方法而予形成。一些實施例可使用其他金屬元素來形成阻隔層 30。其他金屬元素之範例可包括鉭(Ta)、鈦(Ru)或鎢(W)。

接著參照圖 2，圖 2 係顯示使用氫電漿之 CF_x 前處理製程的替代實施例。在本實施例中，係使用單鑲嵌型導線結構。在於基板 10 上形成 CF_x 絕緣層 20 之後，經由蝕刻製程而在 CF_x 絕緣層 30 中形成開口 21。在下一步驟中，經由將氫氣(H_2)導入處理裝置並執行使用激發後的氫電漿之 CF_x 前處理製程，而將絕緣層 20 暴露於氫電漿。在本實施例中，除了氫氣之外，在處理裝置中亦添加有例如氬氣(Ar)之惰性氣體。在最後步驟中，於開口 21 內側及 CF_x 層 20 表面上形成阻隔層 30。該阻隔層 30 具有形成於 CF_x 層上的第一層 30a 及形成於第一層上的第二層 30b 之多層結構。用於多層結構 30 中之金屬元素的範例包括鈦/氮化鈦(Ti/TiN)、鈦/氮化鉭(Ti/TaN)及鉭/氮化鉭(Ta/TaN)。如具氫電漿處理之第一實施例的狀況，由於實施使用氫電漿之 CF_x 前處理製程後所產生之富含碳表面的存在，而使得 CF_x 絕緣層 20 與阻隔層之間的介面形成有金屬元素碳化物 300。

(3)在浸入金屬元素氫氧化物後，以水清洗：

在本實施例中，簡單地將 CF_x 絕緣層浸入包含有金屬元素氫氧化物之溶液中。金屬元素之範例可包括鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)、鈉(Na)、鉀(K)或鎂(Mg)。在將絕緣層浸入金

屬元素氫氧化物(例如氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$))之後，以純水清洗 CF_x 絕緣層，並以習知方法乾燥。在一實施例中，乾燥步驟可使用習知烘乾機予以執行。在另一實施例中，乾燥步驟可於室溫下風乾絕緣層而予實施。

(4)一氧化碳(CO)電漿處理

在此方法中，係使用一氧化碳(CO)電漿來執行 CF_x 前處理製程。一氧化碳(CO)電漿中所包含的碳(C)會與 CF_x 表面層中所包含之氟(F)形成 C-F 鍵。該 C-F 鍵的形成會造成氟(F)從 CF_x 表面層脫附。因而，該電漿處理除了一氧化碳(CO)氣以外，亦可使用包含有碳原子之其他氣體，例如甲烷氣體(CH_4)等，。

依據以電漿處理(2 及 4)為主之方法，經由將 CF_x 表面層暴露於將包含有氫(H_2)原子或碳(C)原子之氣體激發所產生的電漿，則 CF_x 表面層中所包含之氟(F)便會從該表面分離。因而，除了氫氣(H_2)或一氧化碳(CO)氣體以外，可在電漿處理裝置加入任何包含氫原子或碳原子之氣體。該些氣體之範例可包括矽烷氣體(SiH_4)、甲烷氣體(CH_4)等。

在預設條件下利用 RLSA 微波電漿處理裝置來產生氫(H_2)電漿或一氧化碳(CO)電漿。例如，較佳地將 RLSA 微波電漿處理裝置內部的壓力調整為介於 100~2000mTorr。在本實施例中，下列狀況被用做產生氫(H_2)電漿及一氧化碳(CO)電漿之預設條件：首先，將 RLSA 微波電漿處理裝置內部的壓力設定為約 1200mTorr；第二，對 RLSA 微波電漿處理裝置施予至少約 500W 的微波功率；及第三，處理時間設

定為約 5 秒期間。

如上述，上述所有方法所使用之機制係經由減少氟濃度來抑制來自 CF_x 絕緣層之氟(F)與來自阻隔層之金屬元素之間的氟化反應。經由抑制氟化反應， CF_x 層表面上的氟濃度會降低，藉此 CF_x 層表面上產生了富含碳表面。因此，當富含碳表面上形成有阻隔層時，阻隔層與絕緣層之間的介面，金屬元素與碳原子(金屬元素碳化物)之間的鍵結比例便會增加。

(5) 氬(Ar)退火處理：

在替代實施例中，可使用不同機制來降低 CF_x 絕緣層表面之氟濃度。在此替代實施例中，係使用氬(Ar)退火處理來移除氟碳(CF_x)絕緣層表面的濕氣。 CF_x 層表面的濕氣會產生具弱鍵之氟。具弱鍵之氟原子則會形成金屬元素四氟化物，例如在阻隔層與 CF_x 絕緣層之間的介面的四氟化鈦(TiF_4)。四氟化鈦(TiF_4)的特徵在於高蒸氣壓，其會導致 CF_x 絕緣層與金屬元素之間的黏著性惡化。因而，經由氬(Ar)退火處理來移除濕氣有助於降低來自於氟碳(CF_x)絕緣層表面之具弱鍵之氟，並因而藉此製造富含碳表面。在此替代實施例中，希望在惰性氣體的預設條件下執行退火步驟。惰性氣體之範例可包括氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)等。在本實施例中，從經濟效率觀點，氬氣(Ar)係被用做退火 CF_x 絕緣層之退火氣體。

本發明之氬(Ar)退火處理係利用濺鍍裝置而予執行。然而，亦可利用與濺鍍裝置相互分離之退火裝置。如上述，

係在預設條件進行氬(Ar)退火處理。例如，濺鍍裝置內部的壓力較佳地係調整為介於 100mTorr 至 1Torr。在本實施例中，濺鍍裝置內部的壓力係設定為約 10mTorr，同時狀態溫度係設定為約 200 °C。處理時間係設定為約 5 分鐘(300 秒)期間。

參照圖 3，圖 3 係顯示濺鍍裝置 100 之實施例示意圖。在此圖中，在濺鍍裝置的中央具有真空轉換室 102。在周圍區域，環繞著真空轉換室 102 則配置有退火室 104、阻隔層濺鍍室 106 及銅濺鍍室 108。在濺鍍裝置 100 下部，至少有一加載互鎖室(load lock chamber)110 連接至真空轉換室 102，並且轉換室 112 係連接至加載互鎖室 110，以便將晶圓從晶圓夾盒(未顯示)轉移至加載互鎖室 110。

實驗樣本：

為了評估經前處理之氟碳(CF_x)絕緣層上的阻隔層的阻隔特性及附著性，而製作了許多實驗樣本。接著，實驗樣本分別經歷了氣泡測試及膠帶測試。圖 4 係顯示每一個實驗樣本所使用之 CF_x 絕緣層的表面處理的結構及製程。此外，圖中顯示將透明膠帶黏貼於實驗樣本表面後之平面圖、氣泡測試及膠帶測試之結果。此評估所使用之結構包括了形成於體(Bulk)矽(Si)基板上之氟碳(CF_x)絕緣層。氟碳(CF_x)絕緣層的厚度約為 115nm，且係使用上述所說明之製程而形成於 RLSA 電漿處理裝置中。在每一實驗樣本中執行 CF_x 絕緣層表面的 CF_x 前處理製程後，利用濺鍍裝置 100 而在 CF_x 絕緣層上形成厚度約為 3nm 之主要由鈦(Ti)所構成

的阻隔層，其中濺鍍靶係使用鈦(Ti)。在最後步驟中，利用濺鍍裝置 100 而在阻隔層上形成厚度約為 150nm 的銅(Cu)導線層。實驗樣本之阻隔層可使用習知濺鍍法、化學氣相沈積(CVD)法或電解電鍍法而予形成。若需移除濕氣或有機物質，可在形成阻隔層前執行退火步驟。該退火步驟是在介於約 100 °C 至約 200 °C 之溫度下於濺鍍或 CVD 裝置的阻隔層形成室中實施。

為此評估製作了九件不同的實驗樣本。針對每一實驗樣本，在 CF_x 絕緣層表面上實施個別 CF_x 前處理製程以降低該表面的氟濃度，從而提高碳的相對濃度。如圖 4 中所示，處理列總結了在每一實驗樣本中施予在 CF_x 絕緣層表面上的表面處理製程。

(實驗樣本 1)：在 CF_x 絕緣層表面上未實施前處理製程。如圖 4 中所示，將標示有“wo”符號之本樣本判斷為通過氣泡測試及膠帶測試。在本實施例中，碳對氟對氧之比例如下： $C:F:O = 47:53:0$ 。

(實驗樣本 2)：此實驗樣本之氟碳(CF_x)絕緣層係被施以一氧化碳(CO)退火製程處理。在本實施例中，將一氧化碳氣(CO)導入處理裝置，並以約 200 °C 的溫度執行退火達約 60 秒期間。類似於先前的例子，此樣本(2)通過了氣泡測試及膠帶測試。

(實驗樣本 3)：對氟碳(CF_x)絕緣層表面施予一氧化碳(CO)電漿處理。該一氧化碳(CO)電漿處理係利用 RLSA 微波電漿處理裝置而予執行。在本實施例中，RLSA 微波電漿

處理裝置係施加約 3kW 之微波功率且處理時間係設定為約 10 秒期間。如上所述，RLSA 微波電漿處理裝置內部的壓力係設定為約 1200mTorr。類似於先前的例子，此樣本 3 通過了氣泡測試及膠帶測試。在本實施例中，碳對氟對氧之比例如下： $C:F:O = 48:46:6$ 。

(實驗樣本 4)：在本實驗樣本中，降低 CF_x 層表面之氟濃度的步驟係經由退火絕緣層同時將絕緣層表面暴露於乙矽烷氣體(Si_2H_6)而予實施。在本實施例中，將乙矽烷氣體(Si_2H_6)導入處理裝置，並在約 200 °C 溫度下執行退火步驟達約 60 秒期間。本實驗樣本通過了氣泡測試及膠帶測試。

(實驗樣本 5)：使用氬(Ar)退火處理來進行 CF_x 絕緣層表面之前處理。如上所述，氬(Ar)退火處理係於濺鍍裝置 100 中執行，其中可於同一處理裝置中執行退火步驟及濺鍍步驟。然而，本實施例亦可使用與濺鍍裝置相互分離之退火裝置。濺鍍裝置內部的壓力係設定為約 10mTorr，且基板溫度係維持在約 200 °C。本實驗樣本之處理時間係設定為約 60 秒。類似於先前的例子，實驗樣本 5 通過了氣泡測試及膠帶測試。

(實驗樣本 6)：經由氬(H_2)退火製程來實施 CF_x 絕緣層表面之前處理。本實驗樣本之退火步驟係在約 300 °C 的溫度下執行達約 900 秒期間。實驗樣本 6 通過了氣泡測試及膠帶測試。在本實施例中，碳對氟對氧之比例如下： $C:F:O = 50:50:0$ 。

(實驗樣本 7)：對氟碳(CF_x)絕緣層表面施予氬(H_2)電漿

處理。類似於實驗樣本 3 的例子，氫(H_2)電漿處理係利用 RLSA 微波電漿處理裝置而予執行。在本實施例中，係使用至少約 500W 之微波功率，且處理時間係設定為約 5 秒期間。如先前所述，RLSA 微波電漿處理裝置內部的壓力係設定為約 1200mTorr。如圖 4 中所示，本實驗樣本 7 中觀察到一些剝片。在本例中，進一步的研究顯示該些剝片係由於一些環境狀況，因此類似於先前的例子，而將本樣本判斷為通過氣泡測試及膠帶測試。在本實施例中，碳對氟對氧的比例如下： $C:F:O = 55:45:0$ 。

(實驗樣本 8)：首先將 CF_x 絕緣層浸入氫氧化鈣($Ca(OH)_2$)溶液。在浸入步驟之後，以純水清洗 CF_x 絕緣層，並在室溫下風乾。實驗樣本 8 通過了氣泡測試及膠帶測試。在金屬元素氫氧化物的清潔處理中無有關碳對氟對氧之比例的數據。

(實驗樣本 9)：經由氟鍵結處理來實施 CF_x 絕緣層之前處理。如圖 4 中所示，本實驗樣本通過氣泡測試，然而卻未通過膠帶測試，故驗證阻隔層與 CF_x 絕緣層之間的低附著鍵結。

依據圖 4 中所示的上述實驗結果，除了氟鍵結處理的樣本外，所有的實驗樣本均驗證阻隔層與 CF_x 絕緣層之間的高附著鍵結。然而，由於低附著鍵結，以氟碳處理之實驗樣本 9 中便可能出現阻隔層剝落的情況。

參照圖 5~圖 6，每一實驗樣本 1 至 9 之截面圖及上表面圖係顯示利用掃描式電子顯微鏡(SEM)所攝得的影像。該

SEM 影像係於以約 360 °C 溫度退火所有實驗樣本達約 1 小時期間之後拍攝。如圖 5 及圖 6 中所示， CF_x 絕緣層未施予前處理製程之實驗樣本 1 顯示了無阻隔層從 CF_x 層剝落。然而，本樣本顯示了有關阻隔特性的一些問題。如截面圖所示， CF_x 絕緣層與矽(Si)基板之介面出現的明亮顆粒係顯示來自銅連結體之銅(Cu)分別通過了阻隔層及 CF_x 絕緣層。因而，銅(Cu)會與矽(Si)基板鍵結而產生 SiCu。有關於實驗樣本 1 之上表面圖，更多凹痕及突起的出現係顯示有更多的銅(Cu)滲透浸入結構底層。

除了對 CF_x 絕緣層表面施予氫(H_2)退火處理之實驗樣本 6 的例子以外，幾乎所有的實驗樣本均顯示了明亮顆粒。此外，銅(Cu)表面未出現有凹痕。而且，以氟鍵結處理之實驗樣本 9 的截面圖及表面圖，在矽(Si)基板與 CF_x 絕緣層之介面出現有明亮顆粒方面，以及銅(Cu)表面存在有凹痕方面，看起來狀況均不錯。然而，氣泡測試及膠帶測試中顯示，對於實驗樣本 9 而言， CF_x /金屬介面的黏著性不良。

應注意的是，儘管 Si/ CF_x 介面出現有明亮顆粒且銅(Cu)表面出現有凹痕，所有經降低氟處理之實驗樣本在有關銅(Cu)擴散進入矽(Si)基板層方面均有充分的阻隔特性。

(前退火基板)

在下文中，將說明依據本發明之用以製造半導體裝置之製程的第三步驟。在對氟碳(CF_x)絕緣層施予前處理製程後，利用濺鍍裝置 100 而於基板上進行前加熱步驟。本加熱處理可在介於約 50 °C 至約 200 °C 之基板溫度下而於阻

隔層濺鍍室 106 中執行。處理時間可設定為 180 秒或以下。

(主要由金屬元素所構成之阻隔層的形成製程)

在習知的阻隔層形成製程中，存在著 CF_x 絕緣層與主要包含金屬元素(例如鈦(Ti))之阻隔層之間黏著性不良的問題。為改善黏著性，提出雙(多)阻隔層結構，其中係於絕緣層上形成氮化鈦(TiN)製成的第一層，並於面對銅導線的第一層上形成鈦(Ti)製成的第二層。然而，於阻隔層中使用氮化鈦(TiN)會因其之高電阻而增加信號延遲。

本發明主要由金屬元素所構成的阻隔層係利用高溫濺鍍法而予形成。在本製程中，在整個濺鍍製程係將基板溫度保持在較高溫度。在較佳實施例中，係將基板溫度加熱並保持介於約 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至約 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。藉由加熱來使基板達上述溫度範圍，並於整個濺鍍製程中保持相同程度的基板溫度，此係因為氟原子會因來自氟碳(CF_x)絕緣層表面的高蒸氣壓而被吹除(scavenged)成例如 TiF_4 。

較佳溫度範圍的下限選擇為 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的原因，是因為氟碳(CF_x)絕緣層表面的濕氣於此溫度開始蒸發。另一方面，溫度範圍的上限設定為 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是因為當基板溫度超過 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，其下導電層的銅(Cu)會開始聚集。主要是因為暴露在介層(via)底部的銅(Cu)會直接受到基板溫度影響。因而，當基板溫度超過上限範圍時，來自導電層之銅(Cu)便會開始聚集。聚集的銅屬性並不均勻，而使其難以用於半導體裝置。

接著參照圖 7，圖 7 係顯示雙鑲嵌型銅導線結構之實施

例的製造過程示意圖。雙鑲嵌技術包含下列步驟：

- (1)形成絕緣層
- (2)形成介層/導線圖形
- (3)蝕刻介層/導線槽
- (4)形成阻隔金屬/銅種晶層
- (5)經由電解電鍍法來埋藏銅(Cu)
- (6)Cu/阻隔金屬層的化學機械研磨(CMP)

請注意，係簡化省略前處理製程、前退火及後退火步驟。

圖 8 係顯示利用雙鑲嵌技術之前半製造過程。圖 8(a) 中顯示具多層結構 80 之 CF_x 絕緣層的截面圖。如本圖中所示，多層結構係包含有氟碳絕緣層 82、覆層(cap layer)84(亦稱為硬遮罩或蝕刻停止層)、阻隔層 86 及銅(Cu)導線層 88。在本實施例中，覆層 84 可包含非晶碳或氮碳化矽(SiCN)。而且，阻隔層 86 係由鈦(Ti)所形成。應注意的是，當形成 CF_x 絕緣層 82 時，底下多層結構的銅(Cu)導線層 88 並未露出。然而，當形成阻隔金屬/銅種晶層時，在蝕刻介層/導線溝槽之後，銅(Cu)導線層 88 便暴露於大氣中，並直接受到基板溫度的影響(請參照圖 8(b))。

高溫濺鍍製程中用以降低氟濃度之機制如下：在濺鍍製程初期階段，在 CF_x 絕緣層表面上形成例如四氟化鈦(TiF_4)之金屬氟化物溶液。藉由將基板溫度保持在相同程度，四氟化鈦(TiF_4)會因其高度蒸氣壓而蒸發。其結果為， CF_x 絕緣層表面的氟濃度便會降低，同時碳濃度便會增加，

而使得 CF_x 層表面形成富含碳表面。

富含碳表面會有效地於氟碳(CF_x)絕緣層與鈦(Ti)阻隔層之間的介面產生複數金屬-碳鍵，例如 Ti-C 鍵。由於鈦(Ti)阻隔層係形成於 Ti-C 鍵的形成之後，故阻隔層非常穩定；藉此 CF_x 層與阻隔層之間的黏著性亦非常牢固。因而，鈦(Ti)阻隔層與 CF_x 絕緣層之間不需置入具高電阻率的氮化鈦(TiN)層來穩定其黏著性。藉此，本發明之高溫濺鍍製程相較於習知阻隔層形成製程可提供具低電阻率及低損耗之阻隔層。

在剩餘氟(F)仍出現於 CF_x 絕緣層表面的例子中，因為金屬-氟鍵相較於金屬-碳鍵具有較低的共價能量鍵，所以極不可能形成金屬-碳鍵。因而，氟碳(CF_x)絕緣層與阻隔金屬層之間的介面會形成金屬-氟鍵。

主要由金屬元素所構成的阻隔層係使用濺鍍裝置 100 而在預設條件下形成。阻隔層可於約 200°C 的基板溫度下而於阻隔層濺鍍室 106 中而形成。處理時間可設定為 50 秒以形成厚度為 18nm 之鈦(Ti)阻隔層。流速為約 70sccm 之氬氣(Ar)亦用於輸入功率為約 300W 之阻隔層濺鍍室 106 內部。

在本實施例中，主要由金屬元素所構成的阻隔層係由鈦(Ti)所構成。此主要係因為：第一，鈦(Ti)為當與氟原子結合以形成四氟化鈦溶液時具備高蒸氣壓之材料；及第二，鈦(Ti)相對於銅(Cu)具有良好的阻隔特性。在其他的實施例中可使用其他的金屬元素而以高溫濺鍍製程來形成阻

隔層。具有上述相同屬性的其他金屬元素可包括鉭(Ta)、鈦(Ru)、錳(Mn)或鈷(Co)。圖 9 係顯示氟化物(F)的蒸汽壓力與溫度的函數。如本圖中所示，鉭(Ta)及鈦(Ru)代表具有高蒸氣壓之材料。請參照圖 9 中的氟化鉭(TaF_5)及氟化鈦(RuF_5)曲線。另一方面，鎢(W)為具有高蒸氣壓之材料，然而圖 9 中的 WF_6 曲線並未被選作本發明之金屬阻隔層的選項。此係因為鎢(W)相對於銅(Cu)不具良好阻隔特性的緣故。

在本實施例中，主要由金屬元素所構成的阻隔層係具有單層結構。因而，可直接在例如鈦(Ti)之阻隔層頂部形成銅(Cu)連結體。其他實施例可形成具多層結構之阻隔層。具多層結構之阻隔層可包括主要由第一金屬元素(例如鈦(Ti))所構成的第一層，以及主要由第一金屬元素以外之金屬元素所構成的第二層。除了鈦(Ti)以外之金屬元素的範例亦可包括鉭(Ta)、鈦(Ru)、鈷(Co)、鎳(Ni)及錳(Mn)。在替代實施例中，多層結構之第二層可由第一金屬元素的氮化物(例如氮化鈦(TiN))，或第一金屬元素以外的金屬元素氮化物(例如氮化鉭(TaN))等所構成。

如以下將討論者，本發明係提供在例如鈦(Ti)層之第一層的頂部形成多層結構的第二層之機會，其直接置於銅連結體下方。如此一來，經由形成具多層結構之阻隔層，則製程選擇之自由度便會增加。這是因為可於鈦(Ti)阻隔層的頂部形成任意層，而無習知製程之限制，其中因 Ti 阻隔層與 CF_x 絕緣層的不良附著屬性，而將第二層置於二者之間。

接著參照圖 10，以各種濺鍍溫度及濺鍍時間來顯示用

於測量鈦(Ti)阻隔層厚度之實驗樣本的目標結構。利用 X 射線螢光(XRF)分析來測量主要由鈦(Ti)所構成的阻隔層厚度。圖 10 中亦顯示每一實驗樣本之阻隔層厚度的 XRF 強度曲線。如本圖中所示，對以相同的濺鍍溫度所形成之相同結構的實驗樣本而言，濺鍍期間愈長則鈦(Ti)阻隔層的厚度便愈厚。然而，對相同濺鍍期間內以不同的濺鍍溫度所形成之相同結構的實驗樣本而言，依目標結構而觀察到兩種不同的傾向。若鈦(Ti)阻隔層係直接形成於矽(Si)基板上，則阻隔層厚度便不會隨著濺鍍溫度函數而改變。XRF 分析顯示了實驗樣本 1 及 3 (請參照表中 XRF 厚度列的第一及第三行)的厚度值(3nm 及 2.7nm)幾乎相同。

若鈦(Ti)阻隔層係形成於氟碳(CF_x)阻隔層上，則阻隔層的厚度便不會隨著濺鍍溫度函數而改變。例如，實驗樣本 4 及 6 之 XRF 厚度分別為 2.8nm 及 1.1nm。厚度值的 1.7nm 差距被認為係因首先會形成四氟化鈦(TiF_4)溶液，但接著在高溫濺鍍製程期間會蒸發。在本實施例中，濺鍍時間係設定為 9 秒。實驗樣本 5 及 7 之 XRF 厚度分別測量為以下值：6.0nm 及 4.8nm。同樣地，厚度值的 1.2nm 差距係歸因於四氟化鈦(TiF_4)溶液的蒸發。在本實施例中，濺鍍時間係設定為 18 秒。實驗樣本 8 之 XRF 厚度測量為約 17.7nm。在本實施例中，濺鍍溫度係設定為 200 °C，同時濺鍍時間係設定為 50 秒。應理解的是，在上述所有的測量中，XRF 分析是在約 350 °C 溫度下退火基板達 12 小時之後執行。

依據該些結果，於例如 200 °C 之較高濺鍍溫度下所形

成的鈦(Ti)阻隔層厚度，會較於室溫下所形成的鈦(Ti)阻隔層厚度要小約 1.2~1.7nm。圖 11 係顯示針對兩濺鍍溫度：200 °C 及室溫(R.T.)而言，實驗樣本 4 至 8 之 XRF 強度與濺鍍時間的函數。

由於在最初階段鈦(Ti)會被消耗以移除氟碳(CF_x)絕緣層表面之氟(F)，所以首先形成四氟化鈦(TiF₄)溶液並使其蒸發，則經由將阻隔層厚度設定為較習知製程所獲得的阻隔層厚度值要大上約 1.2~1.7nm 之值，可獲得阻隔層厚度之目標值。

(後退火基板)

在使用高溫濺鍍製程形成阻隔層後，利用同一濺鍍裝置 100 來對基板實施後退火步驟。本加熱處理可以介於 50 °C 至約 200 °C 之基板溫度而於阻隔層濺鍍室 106 中執行。處理時間可設定為 180 秒或更少。

(形成銅(Cu)種晶層之製程)

下列將說明本發明之半導體裝置製造過程的第五步驟。在形成主要由金屬元素所構成的阻隔層後，利用同一濺鍍裝置 100 而於阻隔層上形成銅(Cu)種晶層。銅(Cu)種晶層可在室溫下形成於銅濺鍍室 108 中，其不同於阻隔層濺鍍室 106。在本實施例中，銅(Cu)種晶層係經由物理氣相沈積(PVD)製程而予形成。只要有足夠空間將銅導線埋藏於介層或導線溝槽內，則任何厚度的銅種晶層均可。所需的銅(Cu)種晶層厚度為約 5nm。

(形成銅導線之製程)

在製造過程的最後步驟中，於形成厚度約為 4~5nm 的銅(Cu)種晶層之後，利用習知電解電鍍製程來形成厚度約為 120~130nm 的銅導線。

實驗樣本：

為評估經由高溫濺鍍製程而於經前處理之氟碳(CF_x)絕緣層上所形成之阻隔層的阻隔特性及附著性，而利用上述製造過程來製造許多實驗樣本。為評估該些實驗樣本，便以下列設定條件而於銅濺鍍室 108 中在阻隔層上形成厚度約為 150nm 之銅層：流速為 100sccm 之氬氣(Ar)、500W 之輸入功率及 100 秒之處理時間。下列將詳細說明該些評估的結果。

(實驗樣本 10)：本實驗樣本係依據本發明之製程而予製造，以評估阻隔層之阻隔特性及其對於 CF_x 絕緣層之附著。在本實驗樣本中，係對 CF_x 絕緣層表面上施予氬退火處理。此氬(Ar)退火處理係用做本發明之半導體製造過程中之步驟(2)的前處理製程。

接著參照圖 12，圖 12 係顯示實施氬退火處理後之實驗樣本製造過程的示意圖。其中亦顯示使用透射電子顯微鏡(TEM)影像之實驗樣本的截面圖及平面圖。如本圖所示，對 CF_x 絕緣層表面施予約 200 °C 溫度之前退火處理。接著，使用高溫濺鍍製程形成厚度約為 3nm 之鈦(Ti)阻隔層。鈦(Ti)阻隔層係於約 200°C 的基板溫度下，從濺鍍裝置 100 形成於阻隔層濺鍍室 106 中。接著在 200 °C 於包含有鈦(Ti)阻隔層之基板上實施後退火步驟。前退火及後退火步驟亦於

阻隔層濺鍍室 106 中執行。在最後步驟中，在室溫下使用習知濺鍍製程而於銅濺鍍室 108 中形成厚度 150nm 的銅(Cu)層。在銅層上形成厚度 20nm 之附加鈦(Ti)層，以避免銅氧化。在約 350 °C 溫度下執行前評估退火達 12 小時之後，接著評估實驗樣本。該前評估退火係於濺鍍裝置之退火室 104 中執行。

如圖 12 中所示，實施膠帶測試以評估鈦阻隔層對於 CF_x 絕緣層之附著。其結果為，本樣本中並未發現阻隔層之分層(delamination)或剝落(peeling)。此外，本實驗樣本之截面圖及平面圖有關鈦(Ti)層之阻隔特性是極佳的。如截面圖之放大部分所示， CF_x 層與矽(Si)基板之介面未出現明亮顆粒。這表示銅未從連結體滲透浸入氟碳(CF_x)絕緣層。實驗樣本之平面圖可確認實驗樣本表面未觀察到凹痕及突起。本實驗樣本顯示鈦(Ti)阻隔層與 CF_x 絕緣層之間極佳的阻隔特性及強力附著鍵。此與先前從實驗樣本獲得的結果相反，其中係針對具有在室溫下以習知濺鍍製程所形成之阻隔層的氟碳(CF_x)絕緣層表面上僅施予前處理製程。請回頭參照圖 5-6，特別是實驗樣本 5。

(實驗樣本 11-12)：下列評估實驗樣本之阻隔特性，其中形成有具約 18nm 之高厚度值的鈦(Ti)阻隔層。圖 13 係顯示用於製造實驗樣本 11 之目標結構及製成流程。如該圖所示，係對 CF_x 絕緣層表面上施予氫(H_2)退火處理，以降低 CF_x 絕緣層表面之氟濃度。接著，以氫氣(H_2)實施前退火處理達 180 秒。在前退火步驟之後，在約 200 °C 之基板溫度

下使用高溫濺鍍製程形成鈦(Ti)阻隔層。高溫濺鍍製程之濺鍍時間設定為 50 秒，會導致形成厚度 18nm 的鈦阻隔層。在 200 °C 下以氫(H₂)對基板實施後退火處理達 180 秒後進行銅(Cu)層形成步驟，而於室溫下形成具 150nm 厚度之銅(Cu)層。本實驗樣本 11 接著實施氣泡測試及膠帶測試。圖 13 中亦顯示將透明膠帶黏貼於表面後之結構的平面圖。在評估整個晶圓之後，發現在附著膠帶周圍並未觀察到變色。再者，本實驗樣本通過了氣泡測試及膠帶測試。此外，圖 13 係顯示實驗樣本 11 之截面圖及上表面圖。如圖所示，未觀察到銅(Cu)擴散，結果造成鈦(Ti)阻隔層的高厚度值。

圖 14 中顯示用於製造實驗樣本 12 之目標結構及製作流程。使用圖 14 中所示之製作流程來形成兩實驗樣本：在第一樣本中，對 CF_x 絕緣層表面上施予氫(H₂)退火處理，以降低氟濃度，但在第二樣本中，針對 CF_x 絕緣層未施予氫(H₂)退火。此外，針對該些兩實驗樣本均未實施前退火步驟。在約 200 °C 的基板溫度下形成厚度 18nm 之鈦(Ti)阻隔層後，分別對基板施予軟蝕刻(soft etch)處理及氫冷卻處理。軟蝕刻處理為移除鈦(Ti)阻隔層表面之氧化物膜的製程，其係將 400 kHz 之射頻(RF)施予基板以吸引氫(Ar)離子。軟蝕刻製程係以 200 °C 溫度於氫氣中執行達 360 秒期間。由於本製程係在 200 °C 溫度下執行，可視為後退火及氧化物膜移除處理。再者，氫(Ar)冷卻處理為冷卻基板之製程，其係將基板置於維持在 20°C 至 30 °C 之冷卻板上達 600 秒。執行氫(Ar)冷卻處理係為了在室溫下沈積銅(Cu)層。請注意，

本製程在未具體指明之實驗樣本中並未執行。在最後步驟中，於室溫下在鈦(Ti)阻隔層上形成厚度 150nm 之銅(Cu)層。該些兩實驗樣本均歷經氣泡測試及膠帶測試。圖 14 中亦顯示在其表面黏貼透明膠帶後的二結構之平面圖。對於施予氫(H₂)退火處理之第一實驗樣本而言，在銅(Cu)表面附著膠帶四周觀察到一些變色。如圖 14 中所示，類似於實驗樣本 11 的例子，二實驗樣本 12 通過了氣泡測試及膠帶測試。圖 14 亦顯示了二實驗樣本之截面圖及上表面圖。類似於先前的例子(樣本 11)，由於鈦(Ti)阻隔層之厚度，並未觀察到銅(Cu)擴散。氣泡測試、膠帶測試及 SEM 影像係於以 350 °C 退火基板達 12 小時之後拍攝。實驗樣本 11-12 之製作係為了確認在例如 18nm 之高厚度值狀況下鈦阻隔層的阻隔特性。然而，金屬阻隔層厚度必需要薄以避免導線寬度縮短。例如，為了形成所需之穿透寬度 20nm 的介層之銅導線，則必需形成厚度約為 3nm 的阻隔層。如此一來，則能提供所需之寬度 14nm 的銅(Cu)導線。

(實驗樣本 13-15)：圖 15 係顯示用於製造實驗樣本 13-15 之目標結構及製作流程。如本圖中所示，於所有三件實驗樣本中，針對 CF_x 絕緣層表面均施予氫(H₂)退火處理，以降低 CF_x 絕緣層表面之氟濃度。該氫(H₂)退火處理係於約 300 °C 溫度下實施達 900 秒期間。接著，在氫氣(H₂)中以約 200 °C 溫度實施達 180 秒期間。在前退火步驟之後，使用高溫濺鍍製程以約 200 °C 之基板溫度形成鈦(Ti)阻隔層。實驗樣本 13-15 之濺鍍時間分別設定為 9、17 及 25 秒。上

述濺鍍時間係分別形成厚度 1nm、4nm 及 7nm 之鈦阻隔層。對基板施予 200 °C 下以氫(H₂)退火達 180 秒的後退火處理後，接著進行在室溫下形成厚度 150nm 之銅(Cu)層的銅(Cu)層形成步驟。

實驗樣本 13-15 在約 350 °C 溫度退火基板達 12 小時之後，便進行氣泡測試及膠帶測試。圖 15 中亦顯示在表面黏貼透明膠帶後之三結構的平面圖。如本圖所示，厚度僅 7nm 之鈦(Ti)阻隔層的實驗樣本 15 通過了氣泡測試及膠帶測試。關於另兩件樣本，厚度 4nm 之鈦(Ti)阻隔層的實驗樣本 14 僅通過氣泡測試，同時厚度 1nm 之鈦(Ti)阻隔層的實驗樣本 13 僅通過膠帶測試。

參照圖 16，使用 SEM 影像顯示實驗樣本 13-15 之截面圖及上表面圖。SEM 影像係於以約 350 °C 溫度退火基板達 12 小時之後拍攝。如本圖所示，在所有三件樣本(13-15)中，CF_x 絕緣層與矽(Si)基板之介面均出現了明亮顆粒。然而，厚度較厚之阻隔層的實驗樣本則顯示較少的銅(Cu)滲透。在阻隔層厚度(7nm)較厚之實驗樣本 15 的例子中，在銅表面亦觀察到較少的凹痕。

以下調查有關氟碳(CF_x)絕緣層相對於阻隔層之阻隔特性及附著性。為此目的而製造了三套實驗樣本。在每一套樣本中則形成具不同氟碳(CF_x 及 CF_{x2})絕緣層的兩件實驗樣本。CF_x 及 CF_{x2} 二絕緣層均係以兩不同設定條件而使用 RLSA 裝置所形成。表 I 總結每一 CF_x 及 CF_{x2} 層的設定條件。

表 I：用於形成 CF_x 及 CF_{x2} 絕緣層之設定條件

	CF_{x2}	CF_{x2}
微波功率(W)	3000	1500
壓力(mTorr)	56	28
C_5F_8 流速 (sccm)	250	130
氬(Ar)流速 (sccm)	200	120

CF_{x2} 層為脫氟量低於 CF_x 層之狀況下所形成之氟碳(CF)絕緣層。如表 I 中所示，用於形成 CF_{x2} 層之設定條件，例如微波功率、壓力及氣體流速，均約為形成習知 CF_x 層所使用的一半。然而，形成 CF_{x2} 層的處理時間則較 CF_x 層的狀況要長三倍(40 秒 → 120 秒)。類似於 CF_x 層的例子，當形成 CF_{x2} 絕緣層時，晶圓狀態溫度係設定為約 350 °C。因而，在此延長期間可達成有關脫氟處理的相同動作。目前 CF_x 層的發展方向接近於 CF_{x2} 的發展方向。

參照圖 17，圖 17 係顯示用於製造每一套實驗樣本的目標結構及流程。每一套實驗樣本中均使用氫(H_2)退火、前退火及後退火處理。用以降低氟濃度之氫退火係在 200 °C 溫度下執行達 900 秒期間。鈦(Ti)阻隔層係在 200 °C 之基板溫度下使用高溫濺鍍製程而形成。在第一套實驗樣本中，

後退火處理之處理時間係設定為 360 秒，而在第二及第三套實驗樣本中處理時間為 180 秒。在第一套實驗樣本中，基板未施予其他後處理，然而，在第二及第三套實驗樣本中，則對基板分別施予氧(O_2)退火達 300 秒，及氬(Ar)退火達 600 秒。

在以約 350°C 之溫度退火基板達 12 小時之後，接著對每套實驗樣本實施氣泡測試及膠帶測試。圖 17 亦顯示於表面黏貼透明膠帶後，每套實驗樣本的平面圖。具 CF_{x2} 絕緣層的所有樣本均通過了氣泡測試及膠帶測試。此顯示 CF_{x2} 絕緣層相較於 CF_x 絕緣層針對阻隔層剝落具有較高抗性。

接著參照圖 18，使用 SEM 影像顯示每套實驗樣本之截面圖及上表面圖。SEM 影像係於以約 350°C 溫度退火基板達 12 小時之後拍攝。如本圖所示，相較於 CF_x 絕緣層與矽(Si)基板之介面， CF_{x2} 絕緣層與矽(Si)基板之介面則出現較少的明亮顆粒。此外，具 CF_{x2} 絕緣層之實驗樣本的銅(Cu)表面上凹痕較少。

以下將詳細說明每一製造步驟(例如做為溫度函數之前退火步驟、後退火步驟及阻隔層形成步驟)對於阻隔層與 CF_x 絕緣層之間的阻隔特性及黏著性之效果。為此目的，針對具有以不同的基板溫度及製程步驟所形成之氮化鈦(TiN)阻隔層的各實驗樣本進行評估。

圖 19 係顯示用以製造實驗樣本之目標結構及製作流程。用以製造實驗樣本之製程如下：(1)於矽(Si)基板上形成 CF_{x2} 絕緣層，(2)於約 200°C 之溫度下進行前退火處理，(3)

於室溫下使用習知濺鍍法形成氮化鈦(TiN)層，(4)於室溫下使用習知濺鍍法形成銅(Cu)層，及(5)形成鈦覆層以避免銅(Cu)氧化。請注意，相較於鈦(Ti)阻隔層，氮化鈦(TiN)阻隔層的阻隔特性較低，此係因為氮(N)原子的存在而使得其包含較低量的鈦。以下將進一步討論於形成阻隔層(例如氮化鈦(TiN)層)後，追加實施後退火步驟有助於進一步降低 CF_x 絕緣層(包括 CF_x 絕緣層表面附近)上的氟(F)濃度，並改善氮化鈦(TiN)層的阻隔特性。

在以約 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溫度執行前評估退火達 12 小時之後，對實驗樣本實施膠帶測試及 SEM 分析。圖 19 中亦顯示黏貼透明膠帶後的實驗樣本之平面圖，以及實驗樣本的截面圖及上表面圖。依據該些結果，本樣本中未觀察到阻隔層剝落。然而，於 CF_{x2} 絕緣層與矽(Si)基板之間的介面則顯示有銅(Cu)滲透。未出現阻隔層剝落被認為係直接與本實驗樣本中發生許多銅(Cu)滲透有關。

在下一步驟中，以個別製造過程來形成二個實驗樣本。用以製造第一實驗樣本之製程如下：(1)於矽(Si)基板上形成 CF_{x2} 絕緣層，(2)於約 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之基板溫度下使用高溫濺鍍製程形成氮化鈦(TiN)層，(3)於室溫下使用習知濺鍍法形成銅(Cu)層，及(4)形成鈦覆層。

用以製造第二實驗樣本之製程如下：(1)於矽(Si)基板上形成 CF_{x2} 絕緣層，(2)於約 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 溫度下進行前退火處理，(3)以約 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之基板溫度使用高溫濺鍍製程形成氮化鈦(TiN)層，(4)於室溫下使用習知濺鍍法形成銅(Cu)層，及(5)

形成鈦覆層以避免銅(Cu)氧化。本製程不同於在形成阻隔層前執行前退火步驟且該阻隔層係在較高溫度(200 °C)下所形成之第一實驗樣本的製程。在上述二實驗樣本中，於形成氮化鈦(TiN)阻隔層後均未執行後退火處理。

圖 20 中顯示用以製造二實驗樣本之目標結構及製程。以約 350 °C 溫度執行前評估退火達 12 小時。接著，對二實驗樣本實施膠帶測試及 SEM 分析。圖 20 中亦顯示黏貼透明膠帶後的實驗樣本之平面圖，以及二實驗樣本的截面圖及上表面圖。發現具有以 100 °C 所形成之阻隔層的第一實驗樣本顯示了阻隔層剝落及銅滲透。阻隔層形成溫度(200 °C)較高的第二實驗樣本則未觀察到脫落。然而，在 CF_{x2} 絕緣層與矽(Si)基板之間的介面顯示有些微銅(Cu)滲透。

參照圖 21，顯示用以製造另一實驗樣本之目標結構及製作流程。用以製造本實驗樣本之製程如下：(1)於矽(Si)基板上形成 CF_{x2} 絕緣層，(2)於約 200 °C 溫度下進行前退火處理，(3)於約 200 °C 之基板溫度下使用高溫濺鍍製程形成氮化鈦(TiN)層，(4)於約 200 °C 溫度下進行後退火處理，(5)於室溫下使用習知濺鍍法形成銅(Cu)層，及(6)形成鈦覆層以避免銅(Cu)氧化。為求方便，本圖中亦顯示以下所說明之用以製造第二實驗樣本之目標結構及製程。本製程不同於在以高溫濺鍍製程形成阻隔層後執行後退火步驟之第二實驗樣本的製程。

類似於先前的例子，以約 350 °C 溫度執行前評估退火達 12 小時。接著對實驗樣本實施膠帶測試及 SEM 分析。

圖 21 中亦顯示黏貼透明膠帶後之實驗樣本的平面圖，以及實驗樣本的截面圖及上表面圖。為求方便，本圖中亦顯示第二實驗樣本之結果。如本圖所示，具有追加後退火步驟之實驗樣本顯示 CF_{x2} 絕緣層與矽(Si)基板之介面並無銅(Cu)滲透。此係由於後退火步驟降低了 CF_x 絕緣層中的氟(F)濃度。如此一來，改善了氮化鈦(TiN)層的阻隔特性，而使得矽(Si)基板與 CF_{x2} 絕緣層之介面未觀察到銅滲透。此外本樣本中亦未觀察到阻隔層剝落。

總之，在整個製造過程期間，亦即在 CF_x 形成製程、前處理表面製程、前退火製程、阻隔層形成製程及後退火製程期間，係將本發明之基板溫度調整並維持在約 200 °C 之溫度。換言之，在整個製造過程期間均對 CF_x 絕緣層執行氟降低。

雖然上述已結合特定裝置及方法來描述所揭露之原理，但應清楚理解的是其僅為範例說明，而並非侷限本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1(a)~(d)係顯示使用氫電漿之 CF_x 前處理製程的實施例示意圖。

圖 2(a)~(d)係顯示使用氫電漿之 CF_x 前處理製程的替代實施例示意圖。

圖 3 係顯示濺鍍裝置的實施例示意圖。

圖 4 係顯示在表面使用膠帶之後，實驗樣本之平面圖，

及其氣泡和膠帶測試結果。

圖 5 係顯示圖 4 中所示實驗樣本之上半部的截面圖及表面圖。

圖 6 係顯示圖 4 中所示實驗樣本之下半部的截面圖及表面圖。

圖 7 係顯示雙鑲嵌型銅連結結構之實施例的製造過程示意圖。

圖 8(a)、(b)係顯示具多層結構之 CF_x 絕緣層的截面圖。

圖 9 係顯示做為溫度函數之氟化物的蒸氣壓曲線。

圖 10 係顯示各式實驗樣本的目標結構及其用於測量阻隔層厚度之 XRF 強度。

圖 11 係顯示做為濺鍍時間之函數的實驗樣本的 XRF 強度。

圖 12 係顯示實驗樣本之範例的截面圖和表面圖及其製作流程。

圖 13 係顯示替代實驗樣本之範例的截面圖和表面圖及其製作流程、氣泡測試結果及膠帶測試結果。

圖 14 係顯示替代實驗樣本之範例的截面圖和表面圖及其製作流程、氣泡測試結果及膠帶測試結果。

圖 15 係顯示實驗樣本之另一實施例的目標結構和製作流程及其氣泡結果、膠帶測試結果。

圖 16 係顯示圖 15 中所示實驗樣本的截面圖及表面圖。

圖 17 係顯示實驗樣本之另一實施例的目標結構和製作流程，及其使用膠帶後之平面圖、其氣泡測試結果和膠帶

測試結果。

圖 18 係顯示圖 17 中所示實驗樣本的截面圖及表面圖。

圖 19 係顯示實驗樣本之實施例的截面圖和表面圖及其製作流程。

圖 20 係顯示實驗樣本之另一實施例的截面圖和表面圖及其製作流程。

圖 21 係顯示實驗樣本之又另一實施例的截面圖和表面圖及其製作流程。

【主要元件符號說明】

10	基板
20、30	絕緣層
21	開口
30a	第一層
30b	第二層
80	多層結構
82	氟碳絕緣層
84	覆層
86	阻隔層
88	銅(Cu)導線層
100	濺鍍裝置
102	真空轉換室
104	退火室
106	阻隔層濺鍍室
108	銅濺鍍室
110	加載互鎖室
112	轉換室
300	金屬元素碳化物

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99101690

※申請日：99.1.21

※IPC 分類：H01L 21/314 (2006.01)

H01L 21/324 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造半導體裝置之方法

A METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR
DEVICES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造半導體裝置之方法，包括退火絕緣層及於該絕緣層上形成包含有金屬元素之阻隔層的步驟。該絕緣層包含有加氟碳(CF_x)膜。該阻隔層係於該退火步驟之後經由高溫濺鍍製程而形成。

三、英文發明摘要：

A method for manufacturing semiconductor devices includes the steps of annealing an insulating layer and forming a barrier layer including a metal element over the insulating layer. The insulating layer includes a fluorine added carbon (CF_x) film. The barrier layer is formed by a high-temperature sputtering process after the annealing step.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造半導體裝置之方法，該方法包含下列步驟：
退火絕緣層，其中該絕緣層包含氟碳(CF_x)膜；
於該絕緣層上形成包含有金屬元素之阻隔層，其中該阻隔層係於該退火步驟之後經由高溫濺鍍製程而形成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該退火步驟係在預設條件下執行，同時將該絕緣層的表面暴露於惰性氣體。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該退火步驟進一步包含移除該絕緣層表面的濕氣之步驟，以排除具弱鍵之氟的濃度。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該預設條件包括介於 180 °C 至 220 °C 之溫度，其應用介於 3 至 5 分鐘之期間。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該惰性氣體包含氬氣(Ar)。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該退火步驟係在預設條件下執行，同時將該絕緣層的表面暴露於活性氣體。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該退火步驟具有降低該絕緣層表面的氟濃度同時因而增加碳濃度之效果。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該活性氣體包含

氫氣(H₂)。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氟濃度係經由形成從該絕緣層表面分離之氟化氫(HF)而予降低。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該預設條件包括至少 100 °C 之溫度應用於達不少於 5 分鐘之期間。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中基板溫度於該高溫濺鍍製程期間係保持介於約 70 °C 至 200 °C。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該高溫濺鍍製程具有從該絕緣層表面移除氟同時因而形成富含碳的表面之效果。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該移除步驟進一步包含下列步驟：
形成金屬氟化物溶液，及
使該金屬氟化物溶液從該絕緣層表面蒸發。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬元素包含鈦(Ti)、鉭(Ta)、鈳(Ru)、錳(Mn)或鈷(Co)。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該阻隔層是在約 200 °C 基板溫度、約 300W 功率位準及約 50 秒處理時間下於約 70 sccm 流速的氬氣(Ar)中而形成。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該阻隔層具有多層結構。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，在該形成步驟之後進一步包含執行後退火處理之步驟，其中該後退火處理係在介於約 50 °C 至 200 °C 之溫度下執行達不超過 180

秒的期間。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該絕緣層係使用具預設條件之輻射狀槽孔天線(RLSA)微波電漿處理裝置而形成。
19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該預設條件包括微波功率的範圍為 1500W 至 2000W，壓力的範圍為 25 mTorr 至 30mTorr。
20. 一種製造半導體裝置之方法，該方法包含下列步驟：
於絕緣層上實施前處理製程，以形成碳對氟(C/F)成分比例為大於 1 之富含碳表面，其中該絕緣層在實施前處理製程前包含有碳對氟為任意成分比例之氟碳(CF_x)。
21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中實施該前處理製程之步驟包含在預設條件下退火該絕緣層，同時使該絕緣層表面暴露於惰性氣體。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該退火步驟具有使該絕緣層表面的濕氣蒸發之效果，以排除具弱鍵之氟的濃度。
23. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該預設條件包括介於 180 °C 至 220 °C 之溫度，其應用介於 3 至 5 分鐘之期間。
24. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該惰性氣體包含氬氣(Ar)。
25. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該實施前處理製

程之步驟包含在預設條件下退火該絕緣層，同時使該絕緣層的表面暴露於活性氣體之步驟。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該退火步驟具有降低該絕緣層表面之氟濃度同時因而增加碳濃度之效果。
27. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該活性氣體包含氫氣(H_2)。
28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該氟濃度係經由形成從該絕緣層表面分離之氟化氫(HF)而予降低。
29. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該預設條件包括至少 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之溫度應用於達不少於 5 分鐘之期間。
30. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中實施該前處理製程之步驟包含藉由使該絕緣層表面暴露於電漿來對該絕緣層進行電漿處理之步驟，該電漿係經由在預設條件下激發包含有氫原子或碳原子之氣體而予產生。
31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該電漿處理步驟具有降低該絕緣層表面的氟濃度同時因而增加碳濃度之效果。
32. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該含有氫原子之氣體包括氫氣(H_2)、甲烷氣體(CH_4)或矽烷氣體(SiH_4)，且其中該氟濃度係經由形成從該絕緣層表面脫附之氟化氫(HF)而予降低。
33. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該含有碳原子之氣體包括一氧化碳氣體(CO)或甲烷氣體(CH_4)，且其中

該氟濃度係經由使氟(F)從該絕緣層表面脫附而形成C-F鍵而予降低。

34. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該電漿係使用輻射狀槽孔天線(RLSA)微波電漿處理裝置而予產生。

35. 如申請專利範圍第30項之方法，其中實施該前處理製程之步驟包含下列步驟：

將該絕緣層浸入包含有金屬元素氫氧化物之溶液；

在該浸入步驟之後，以純水清洗該絕緣層；及

在該清洗步驟之後，將該絕緣層乾燥。

36. 如申請專利範圍第35項之方法，其中該金屬元素係選自包含鈣(Ca)、鋇(Sr)、鋇(Ba)、鈉(Na)、鉀(K)及鎂(Mg)之群組。

37. 一種製造半導體裝置之方法，包含下列步驟：

在預設條件下退火絕緣層，同時將該絕緣層表面暴露於惰性氣體；

在該退火步驟之後執行高溫濺鍍製程，以便形成包含有金屬元素之阻隔層，而於該絕緣層與該阻隔層之間的介面形成金屬-C鍵，其中於該高溫濺鍍製程期間維持介於約70°C至200°C之基板溫度；且其中：

該退火步驟進一步包含移除該絕緣層表面的濕氣之步驟，且該絕緣層包含加氟碳(CFx)膜。

38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中該預設條件包括介於180°C至220°C之溫度，其應用介於3至5分鐘之期間。

39. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該惰性氣體包含氬氣(Ar)。
40. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該阻隔層是在約 200 °C 基板溫度、約 300W 功率位準及約 50 秒處理時間下於約 70 sccm 流速的氬氣(Ar)中而形成。
41. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該金屬元素包含鈦(Ti)、鉭(Ta)、鈳(Ru)、錳(Mn)或鈷(Co)。
42. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該高溫濺鍍製程具有從該絕緣層表面移除氟同時因而形成富含碳的表面之效果。
43. 如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該移除步驟進一步包含下列步驟：
於該高溫濺鍍製程初期階段形成金屬氟化物溶液；及
於該初期階段之後，使該金屬氟化物溶液從該絕緣層表面蒸發。
44. 如申請專利範圍第 37 項之方法，在該形成步驟之後進一步包含執行後退火處理之步驟，其中該後退火處理係在介於約 50 °C 至 200 °C 之溫度下執行達不超過 180 秒的期間。
45. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中該絕緣層係使用具預設條件之輻射狀槽孔天線(RLSA)微波電漿處理裝置而形成。
46. 如申請專利範圍第 45 項之方法，其中該預設條件包括微波功率的範圍為 1500W 至 2000W，壓力的範圍為 25

201044462

mTorr 至 30mTorr。

八、圖式：

圖 1

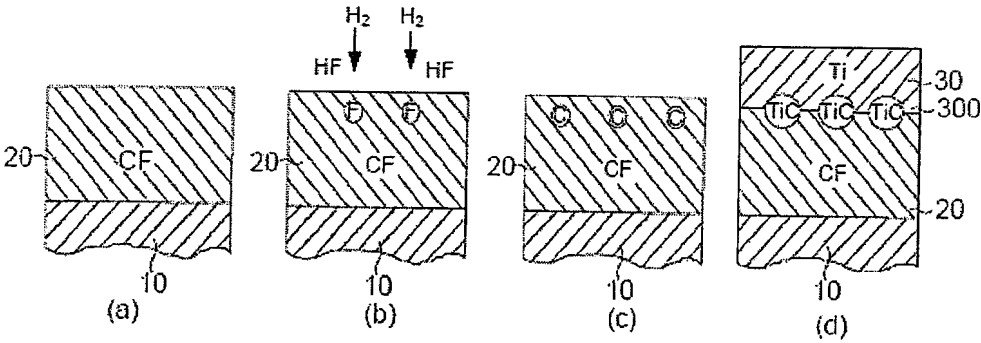


圖 2

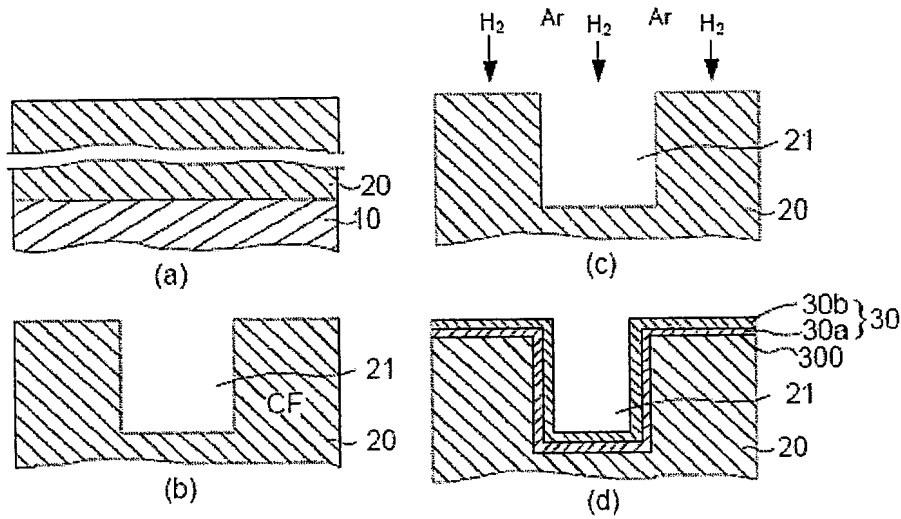


圖 3

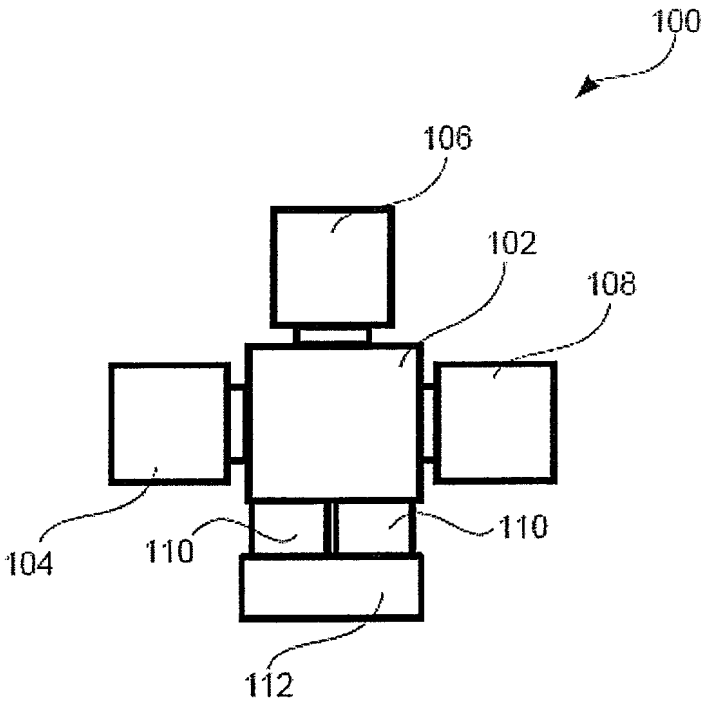


圖 4 以 360 °C 退火 1 小時後進行氣泡、膠帶測試

[illegible]

圖 5
以 360 °C 退火 1 小時後進行 SEM(1)

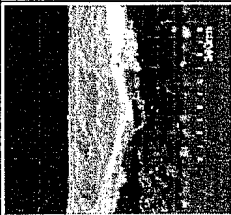
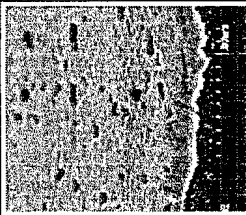
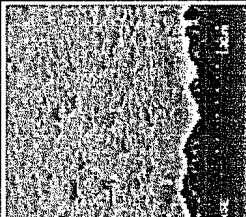
結構	<table><tr><td>Cu150nm</td></tr><tr><td>Ti3nm</td></tr><tr><td>CFx115nm</td></tr><tr><td>Si sub</td></tr></table>					Cu150nm	Ti3nm	CFx115nm	Si sub
	Cu150nm								
	Ti3nm								
	CFx115nm								
Si sub									
處理	WO	CO 退火 60 秒	CO 電漿 3kW 10 秒	Si2H6 退火 60 秒	H2 退火 900 秒				
截面 ×150									
									
表面 ×50K									
									

圖 6
以 360°C 退火 1 小時後進行 SEM(2)

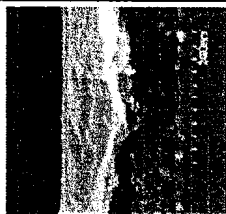
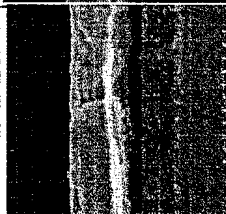
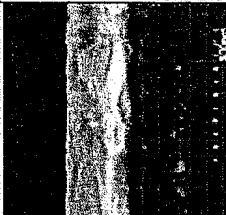
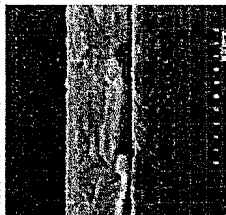
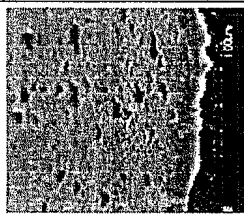
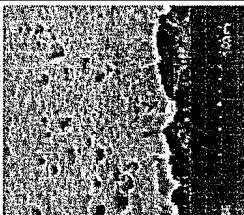
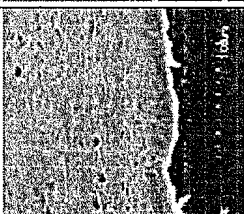
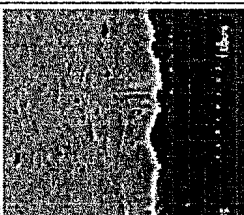
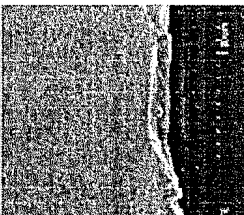
結構	<table><tr><td>Cu150nm</td></tr><tr><td>Ti3nm</td></tr><tr><td>CFx115nm</td></tr><tr><td>Si sub</td></tr></table>					Cu150nm	Ti3nm	CFx115nm	Si sub
	Cu150nm								
Ti3nm									
CFx115nm									
Si sub									
處理	WO	Ar 退火 60 秒	H2 電漿 5 秒	Ca (OH)2 10s	氟鍵結處理				
截面 X 150									
									
表面 X 50K									

圖 7

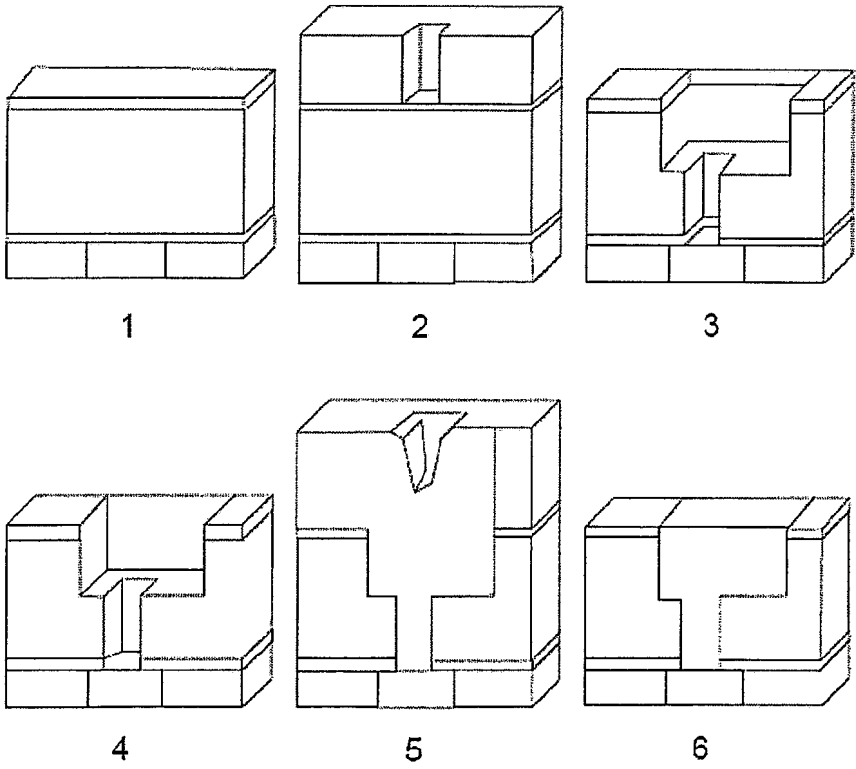
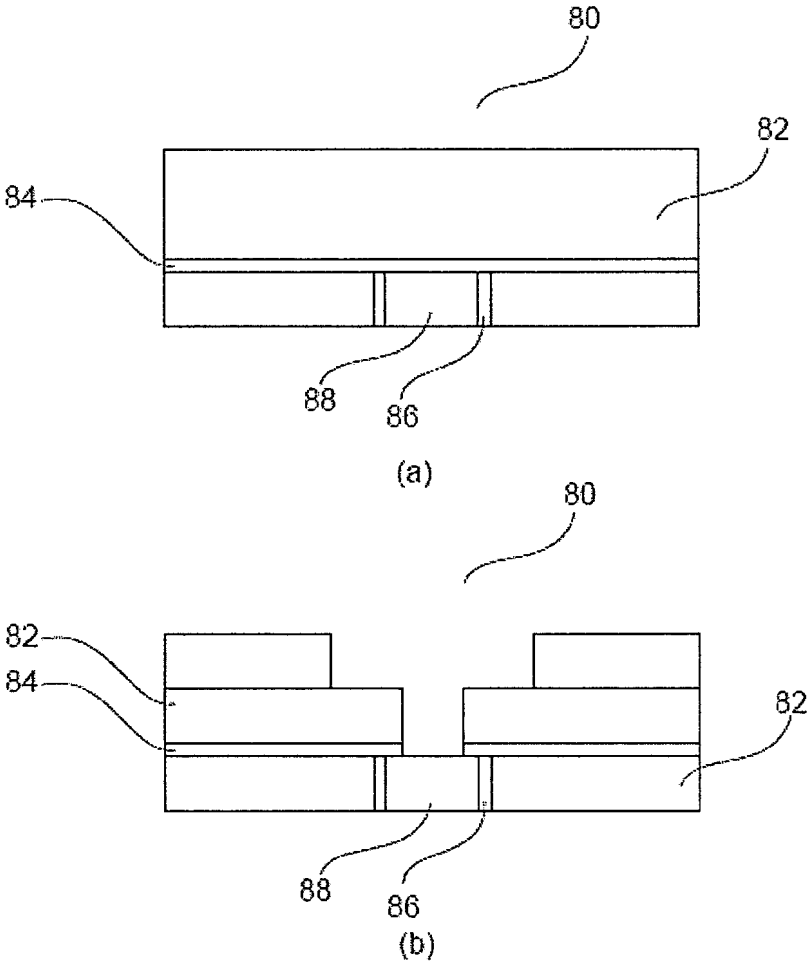


圖 8



氟化物蒸氣壓力曲線

圖 9

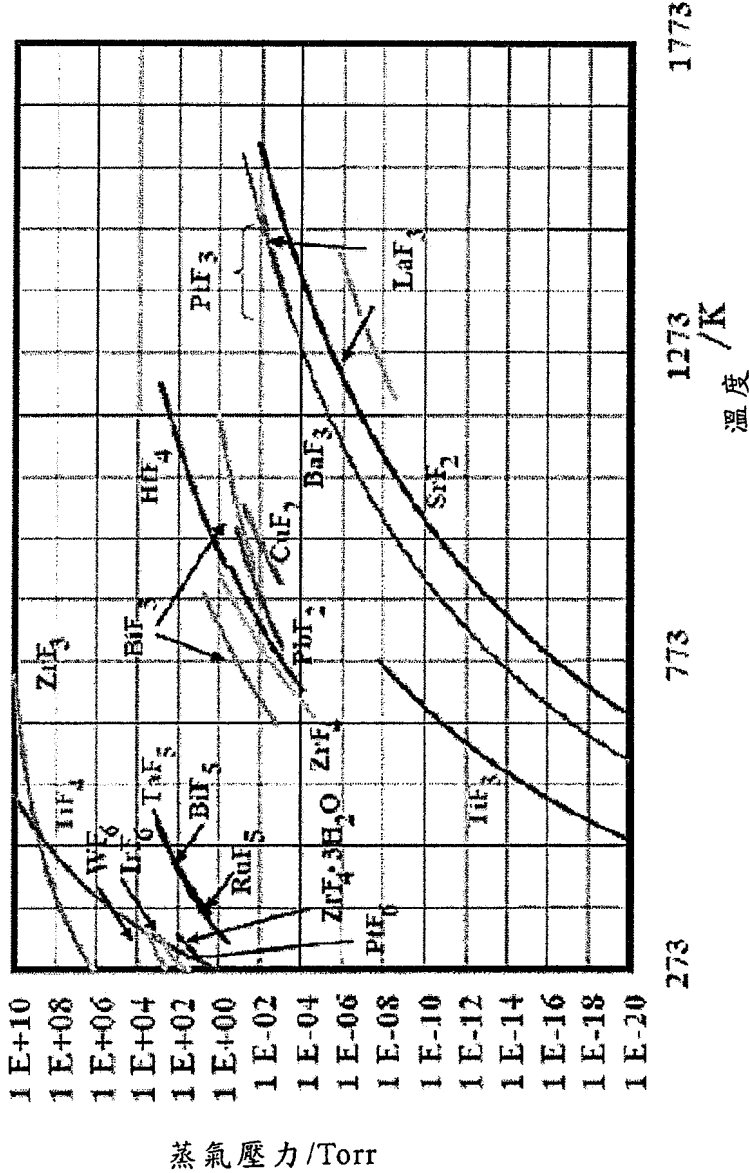
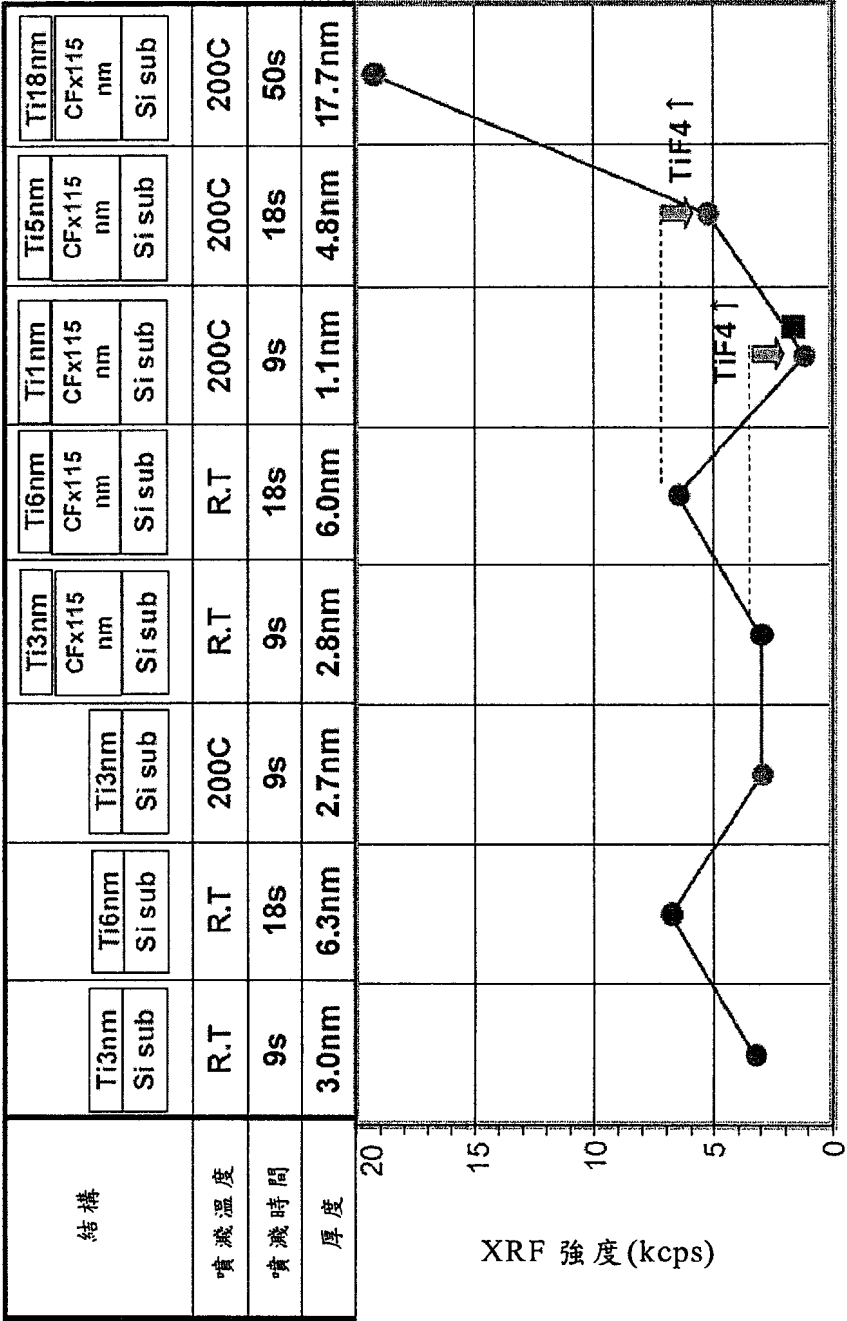
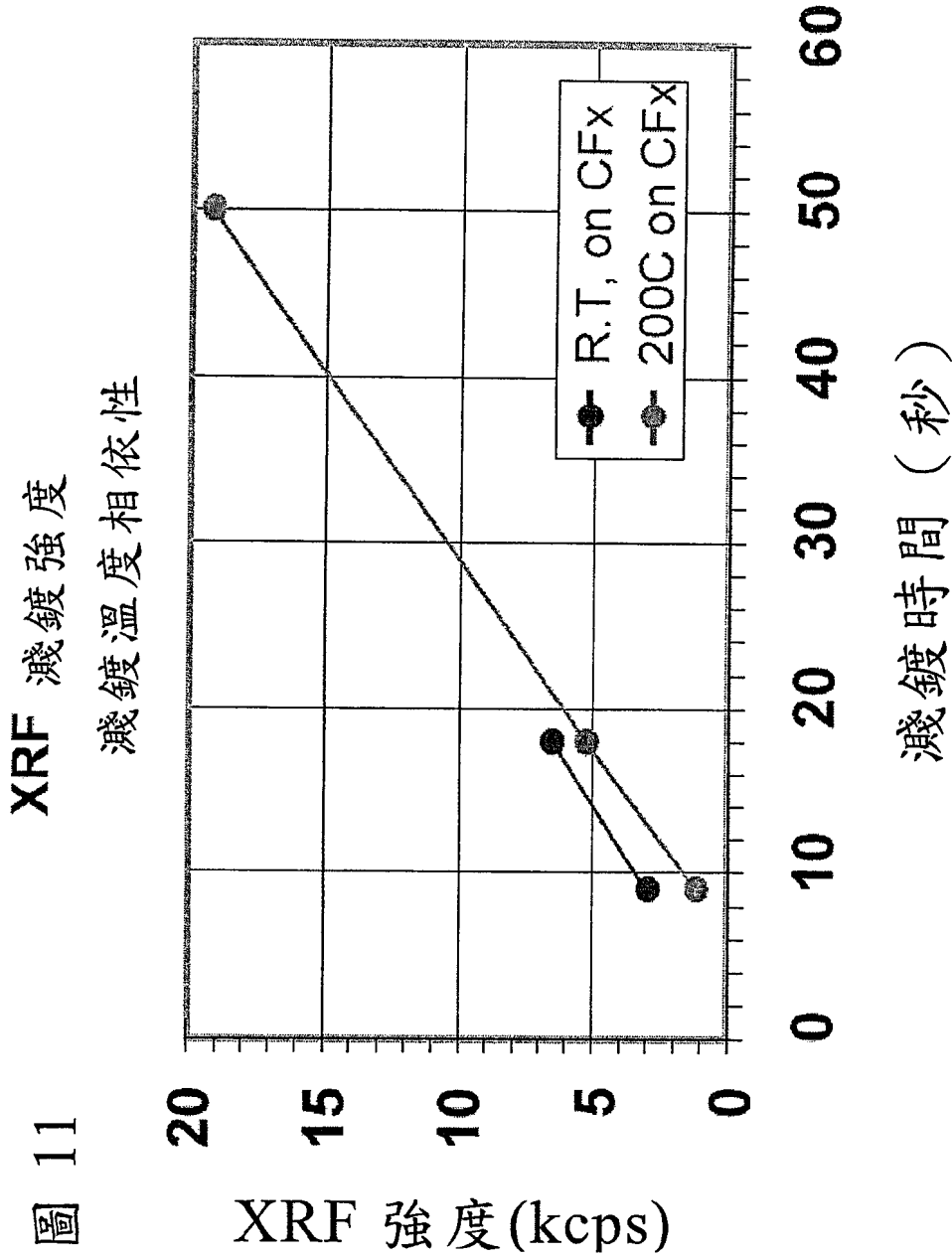


圖 10 XRF 濺鍍強度



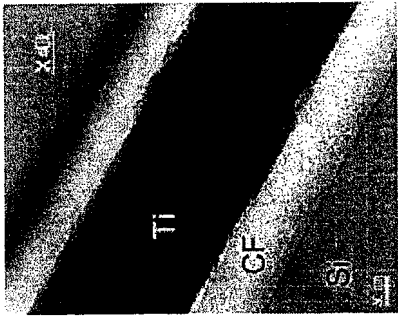


Si/CF/Ti/Cu 之 TEM 結果

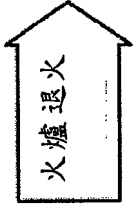
圖 12

350 °C 退火 12 小時

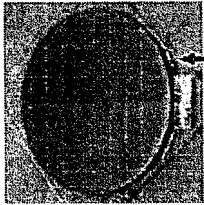
TEM



Ti 20nm
Cu150nm
TiN3nm
CFx2 115nm
Si 基板



無脫層



已退火

200 °C	200 °C
PVD 預烘	PVD 預烘
TiN3nm	CFx2 115nm
Si 基板	

Ti 減鍍
晶圓溫度 . 200 °C

Cu 減鍍
室溫

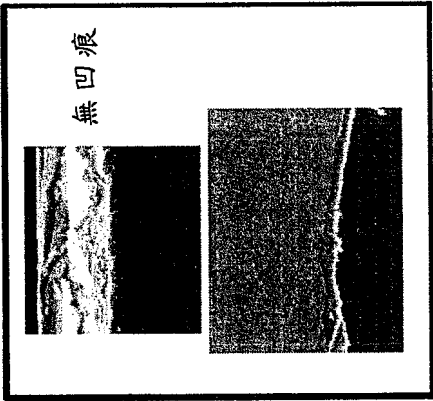


圖 13 以 350°C 退火 12 小時後進行氣泡、膠帶測試及 SEM

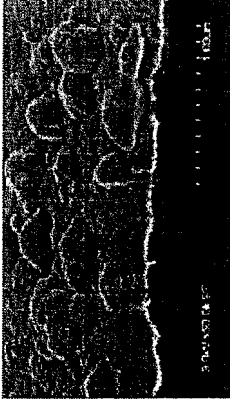
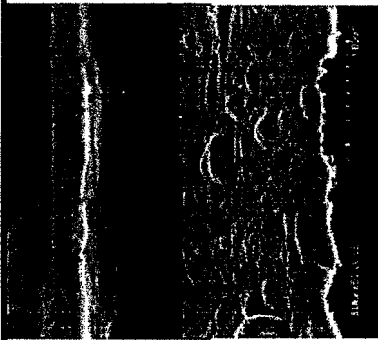
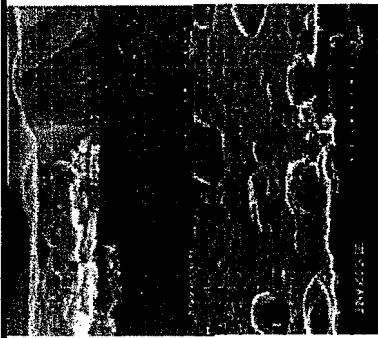
結構及 製作流程	H2 退火 300C,900s CF2 Si 基板 後加熱 180s Ti18nm CF2 Si 基板 後加熱 180 s Cu150nm Ti18nm CF2 Si 基板 Cu 室溫
H2 退火	實施
後加熱	180s
Ar 冷卻	WO
檢視	
氣泡	OK
膠帶測試	OK
SEM (截面 ×150k /表面 ×50k)	

圖 14 以 350°C 退火 12 小時後進行氣泡、膠帶測試及 SEM

結構及 製作流程	H2 退火 300C,900s		Ti.R.T.,50s		Ar 冷卻 600s		Cu150nm	Cu 室溫
	CF2		Ti18nm		Ti18nm		Ti18nm	
	Si 基板		CF2		CF2		CF2	
			Si 基板		Si 基板		Si 基板	
H2 退火	WO		實施					
檢視								
氣泡	OK		OK					
膠帶測試	OK		OK					
SEM (截面 ×150k / 表面 ×50k)								
		ESCA (2/11-12)						

ESCA
(2/11-12)

圖 15 以 350°C 退火 12 小時後進行氣泡、膠帶測試

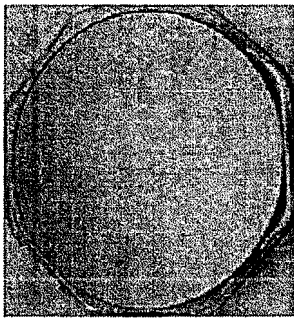
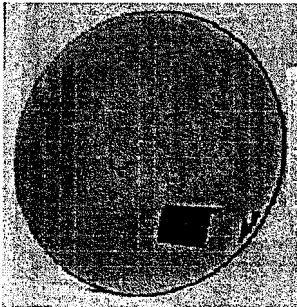
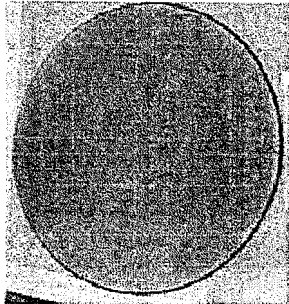
層	CFx		Ti		Cu
程序	CFx	H2 退火	前加熱	Ti200C,Xs	後加熱
製作流程		STG. 溫度 300C,900s ec	200C,180 sec		200C,180s ec
	CFx			TiXnm	Cu150nm
	Si 基板			CFx	TiXnm
				Si 基板	CFx
Ti 時間	9 sec(1nm)		17sec(4nm)		25sec(7nm)
退火後檢視					
氣泡	少		OK		OK
膠帶測試	OK		不良		OK

圖 16 以 350°C 退火 12 小時後進行 SEM

層	CFx		Ti		Cu
製程	CFx	H2,退火	前加熱	Ti200C,Xs	Cu R.T,94s
製作流程		STG, 溫度 300C,900s ec	200C,180 sec	TiXnm CFx Si 基板	Cu150nm
	CFx				TiXnm
	Si 基板				CFx Si 基板
Ti 時間	9sec(1nm)		17sec(4nm)		25sec(7nm)
截面 (×150k)					
表面 (×50k)					

圖 17 以 350°C 退火 12 小時後進行氣泡、膠帶測試

結構	CF115 Si 基板 H2 退火 900sec 前加熱 180sec Ti3nm CF115 Si 基板 後加熱 XX sec Cu150nm Ti3nm CF115 Si 基板 Ti PVD 溫度 :200°C					
CFx 膜	CFx	CFx2	CFx	CFx2	CFx	CFx2
Ti 後加熱時間	360sec			180sec		
Ti 後處理	TEM			MEP2 O2 退火 300sec	MEP2 Ar 退火 600sec	
檢視						
	OK	OK	OK	OK	OK	OK
氣泡	OK	OK	OK	OK	OK	OK
膠帶測試	NG	OK	NG	OK	NG	OK

圖 18 以 350°C 退火 12 小時後進行 SEM

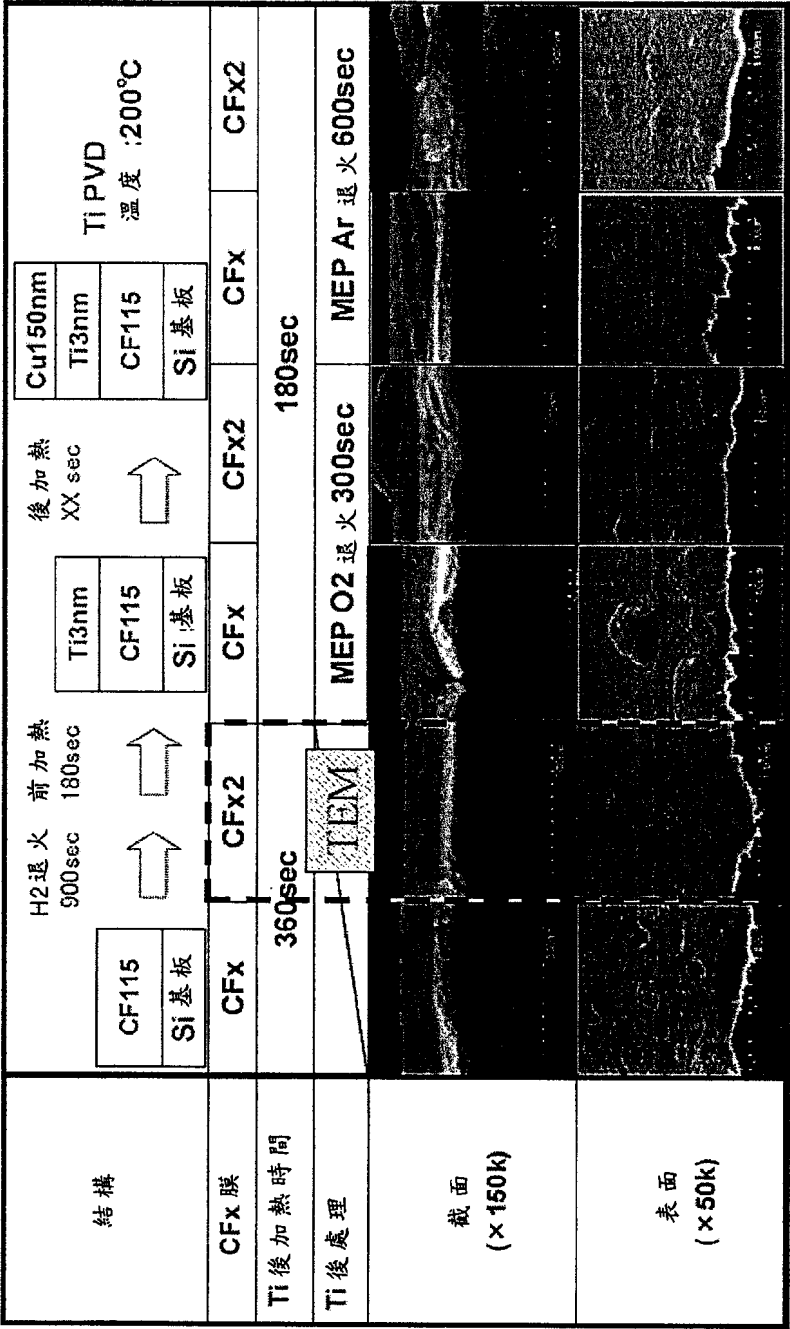


圖 19
以 350°C 退火 12 小時後之退火步驟比較

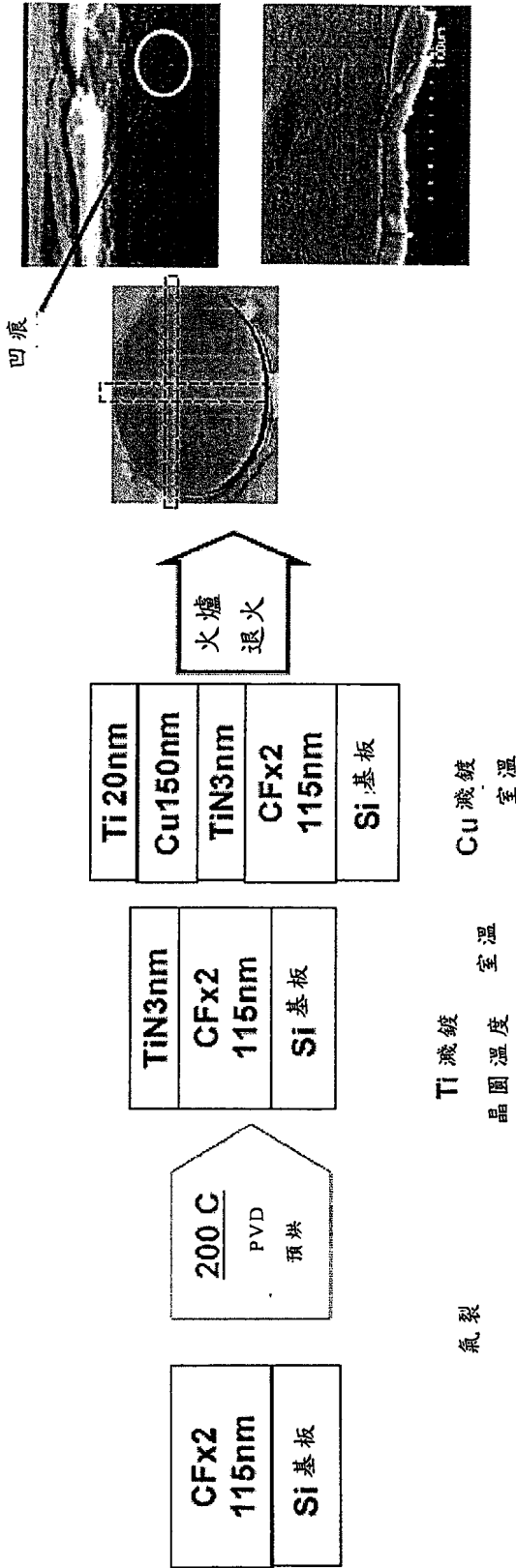
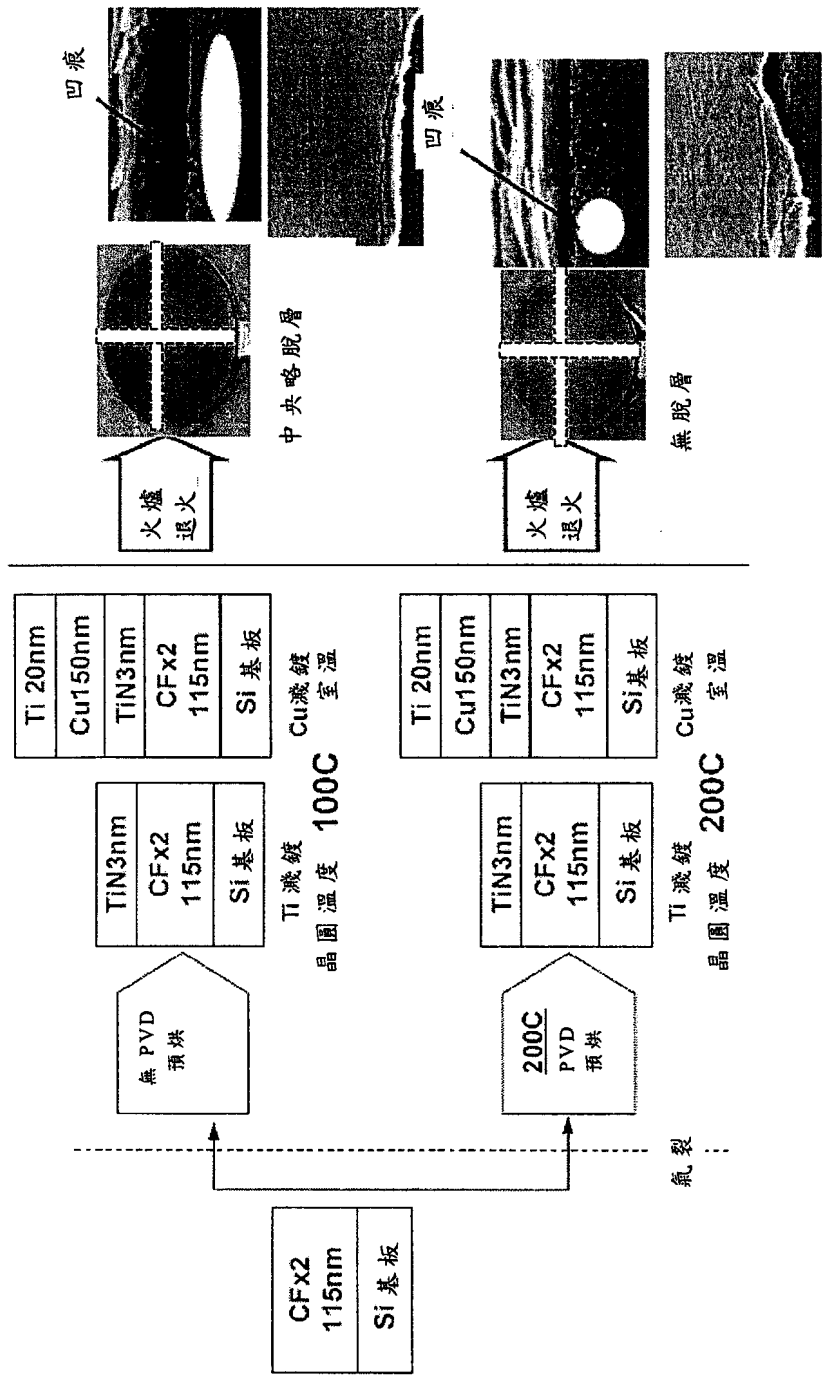
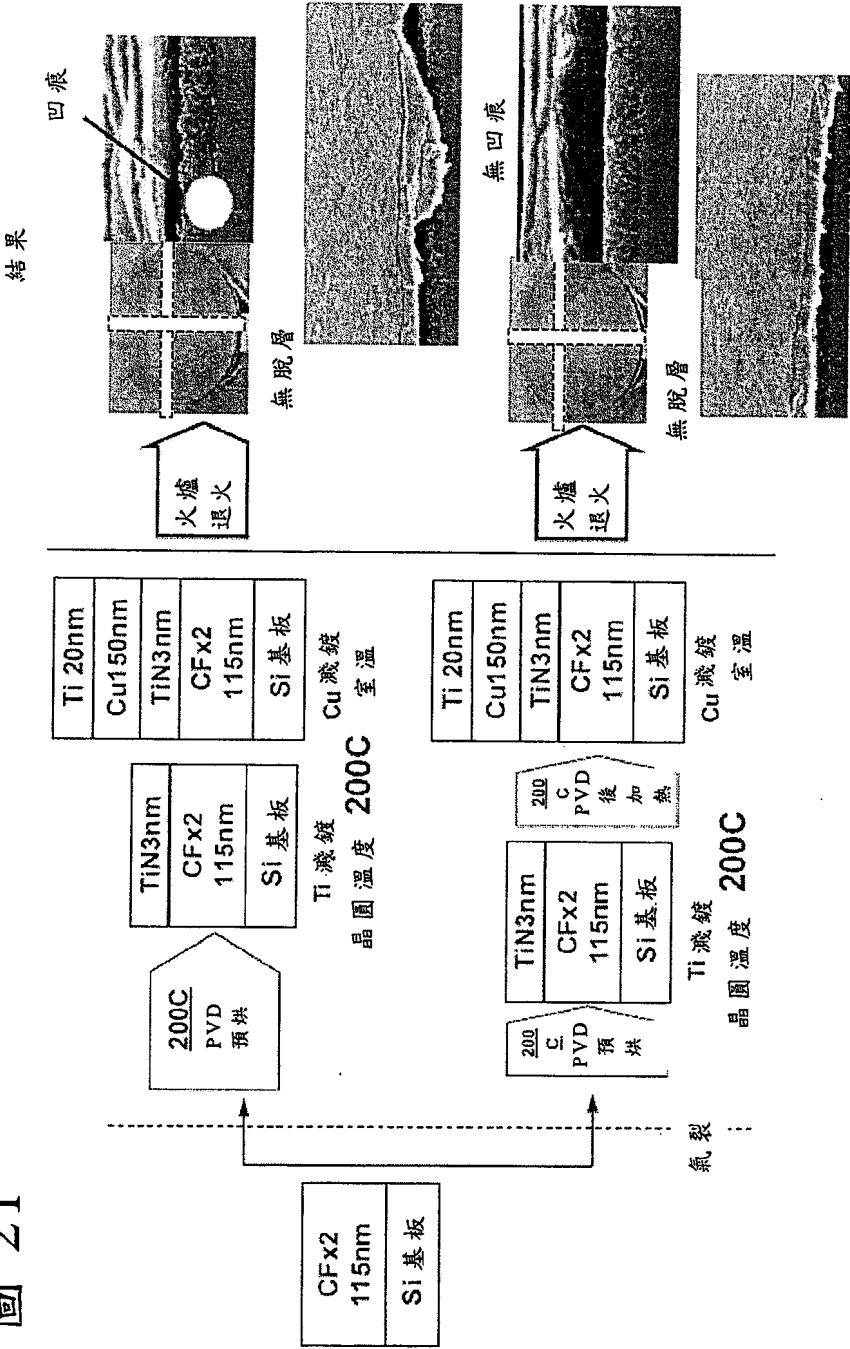


圖 20 以 350°C 退火 12 小時後之 PVD 步驟比較結果



以 350°C 退火 12 小時後之 PVD 後退火比較

圖 21



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	基板
20、30	絕緣層
300	金屬元素碳化物

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