公告本 414945

申請日期	87.10.30
案號	87118062
類別	H01L 21/205

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 專利說明書

414945

一、發明名稱	中文	電漿處理方法
	英文	PLASMA TREATMENT METHOD
二、發明人	姓名	吹上紀明
	國籍	日本
	住、居所	日本國東京都多摩市櫻丘1-56-1-103
三、申請人	姓名（名稱）	日商・東京威力科創有限公司
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	日本國東京都港區赤坂5丁目3番6號
	代表人姓名	東哲郎

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

A6
B6

本案已向：

日本　國（地區）　申請專利，申請日期：1997,10,30　案號：特願平9-316589，☑有　☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

〔技術領域〕

本發明，係關於一種例如可用於半導體裝置之層間絕緣膜的、用來提高氟添加碳膜之熱穩定性的電漿處理方法。

〔技術背景〕

為了謀求半導體裝置之高積體化，而已開發有圖案之微細化、電路之多層化等之方法，其中之一即有使配線多層化之技術。為了採取多層配線構造，而以導電層連接第n層之配線層與第(n+1)層之配線層間，同時在導電層以外之領域形成叫做層間絕緣膜之薄膜。

用做此層間絕緣膜之代表性者有SiO_2膜，所近年來為了就裝置之動作謀求進一步之高速度化而要求降低層間絕緣膜之電容率，進行關於層間絕緣膜之材質的檢討。即，SiO_2膜之電容率大致為4，為發掘比此電容率更小之材質而出力。其中之一就是促進電容率為3.5之SiO_2膜之實現化，但本發明人乃注目於電容率為更小之氟添加碳膜(以下稱為「CF膜」)。在此CF膜之成膜時，使用例如熱CVD(Chemical Vapor Deposition)或電漿CVD。

於是本發明人，謀求實現：使用一種藉電子回旋加速器諧振來產生電漿之電漿裝置，將含有例如碳(C)及氟(F)之化合物氣體及烴氣體之氣體作為成膜氣體，縮減各種製程條件，具高黏合性及硬度的CF膜之製造。

然而，CF膜卻尚有以下之課題。第8圖係形成在晶片之電路部分的一部分。11，12為CF膜；13，14係由W(鎢)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2）

所成之導電層；15係由Al(鋁)所成之導電層；16係摻雜P、B之SiO_2膜；17為n型半導體領域。且說，形成W層13時之過程溫度為400～450℃；此時CF膜11，12被加熱至過程溫度。然而，CF膜被加熱至這種高溫時，一部分之C-F結合則鬆斷，多半導致F系氣體脫離。就此F系氣體而言，可舉出F、CF、CF_2等。

若像這樣造成F系氣脫離的話，將產生以下之問題。

(a) 鋁或鎢等之金屬配線會腐轉。

(b) 絕緣膜雖具有按住鋁配線以防止鋁之彎曲的機能，但因脫氣而藉助絕緣膜之按住變弱，結果鋁配線產生起伏，而變成易產生叫做電子遷移之電缺陷。

(c) 絕緣膜產生裂縫，致使配線間之絕緣性劣化，且若其程度大的話，便無法形成下一段之配線層。

(d) 若F之脫落多的話，電容率則升高。

〔發明之揭露〕

本發明係在此情況下創作者，其目的係在於提供一種電漿處理方法，以便具有堅固之結合，可形成由高穩定性之CF膜所成之絕緣膜，例如，半導體裝置之層間絕緣膜。

本發明，係把氫電漿生成用氣體加以電漿化，將氫電漿照射於被處理基板上所形成之氟添加碳膜，為特徵。

又，本發明，包含有：

成膜工程——將含有碳及氟之化合物氣體之成膜氣體分解，藉化學氣相體反應將氟添加碳膜成膜於被處理基板

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3）

上；及

照射工程——接著，將氫電漿生成用氣體電漿化，把氫之電漿照射於被處理基板上所形成的前述氟添加碳膜。在此，前述成膜氣體係以含有烴氣體為理想。

又，前述氫電漿生成用氣體，係以H_2氣體或NH_3氣體為理想。

如依以上之本發明，可獲得熱穩定性大，且F系氣體之脫離小的CF膜。因此，只要將此CF膜用於例如半導體裝置之層間絕緣膜，即沒有腐蝕金屬配線之虞，可防止鋁配線之彎曲和裂縫之產生。由於在要求半導體裝置之微細化、高速度化中，CF膜被咸認為電容率小的有效絕緣膜，所以本發明在CF膜之作為絕緣膜之實用化上，為一有效之方法者。

〔圖式之簡單說明〕

第1圖為一縱斷側面圖，係顯示用以實施本發明方法之電漿處理裝置的一例；

第2圖係用以說明本發明實施形態之工程圖；

第3圖係用以說明本發明實施形態之作用的工程圖；

第4圖為一模式圖，係顯示H進入CF膜之狀態；

第5圖為一特性圖，係顯示CF膜之深度與氫濃度之關係；

第6圖為一略解斷面圖，係顯示用以調查薄膜之重要變化的測定裝置；

第7圖為一特性圖，係顯示H之電漿照射與CF膜之重

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4）

量變化的關係；

第8圖為一構造圖，係顯示半導體裝置之構造的一例。

〔用以實施本發明之最佳形態〕

首先，將用於本發明之實施的電漿處理裝置之一例，示於第1圖。此裝置，例如，具有由鋁所形成之真空容器2。此真空容器2係由筒形第一真空室21及筒形第二真空室22所構成；其中，第一真空室21係位置於上方以用來產生電漿者，而第二真空室則連通且連結於該下方，其口徑大於第一真空室21。又，該真空容器2被接地而成為零電位。

此真空容器2之上端係開口著，且氣密地設有一由向此部分穿透微波之構件例如石英等材料所形成之穿透窗23，以便維持真空容器2內之真空狀態。在此穿透窗23之外側，設有一連接至例如用來產生2.5GHz微波之高頻電源部24的導波管25，俾藉由TE模式由導波管25來引導高頻電源部24所產生之微波，或藉由導波管25將由TE模式所引導之微波變換成TM模式，從穿透窗23導入第一真空室21內。

在用來劃區第一真空室21之側壁，設有例如沿其周方向均勻地配置的氣體噴嘴31，同時，在此氣體噴嘴31連接未圖示之電漿生成用氣體源(例如Ar氣體源)及氫電漿生成用氣體源(例如H_2氣體源)，以便可向第一真空室21內之上部，深淺均勻地供給電漿生成用氣體，例如Ar氣體或H_2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5 ）

氣體。

在第二真空室22內，設有半導體晶片(以下稱為「晶片」)10之載置台4，以便與前述第一真空室21對向。此載置台4，係於表面部備有靜電卡盤41；在此靜電卡盤41之電極，除了連接有用來吸附晶片之直流電源(未圖示)以外，更連接有高頻電源部42，以便外加用來引進離子於晶片之偏壓。

一方面，在第二真空室22之上部即與第一真空室21連通之部分設有環形成膜氣體供給部5；此成膜氣體供給部5係構成：從例如氣體供給管51，52供給二種類之成膜氣體、例如C_4F_8氣體(C與F之化合物氣體)及C_2H_4氣體(烴氣體)，進而將其混合氣從內周面之氣體孔53供給真空容器2內。

在用來劃區第一真空室21之側壁的外周，配置有一接近該外周的例如環形之主電磁線圈26以作為磁場形成機構；同時在第二真空室22之下方側形成有環形之輔助電磁線圈27。又，在第二真空室22底部的例如與真空室22之中心對稱的兩個位置，分別設有排氣管28。

其次，利用第2圖來說明一種使用上述裝置來形成由CF膜所成之層間絕緣膜於晶片10(被處理基板)上之方法。首先，如第2(a)圖所示，啟開一設在真空容器2側壁(未圖示)之閘閥，藉由未圖示之運送臂從負載鎖室運入一例如在表面形成有鋁配線之晶片，並將之載置在載置台4上，然後藉靜電卡盤41來靜吸附晶片10。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 6 ）

接著，待關閉閘閥以密閉內部之後，藉排氣管28排出內部氛圍氣，抽空到一給定之真空度；進而如第2(b)圖所示，將Ar氣體以規定流量從氣體噴嘴31導入第一真空室21內同時，將成膜氣體以規定流量從成膜供給室5導入第二真空室22內。然後，將真空容器2內維持於給定之處理壓；且，藉高頻電源部42向載置台4外加13.56MHz、1500W之偏壓同時，將載置台4之表面溫度設定於大致300℃。

一方面，來自高頻電源部24之2.54GHz、2700W之高頻(微波)，則通過導波管25而至真空容器2之天花部後穿透此穿透窗23導入第一真空室21內。又，在真空器2內形成有一藉主電源線圈26及補助電磁線圈27從第一真空室21之上部往向第二真空室22下部之磁場；例如在第一真空室21之下部附近，磁場之強度變為875高斯(gauss)。如此，在磁場與微波之相互作用下，產生電子回旋加速器諧振；在此諧振下Ar氣體被電漿化，且被高密度化。所產生之電漿流，則從第一真空室21流入第二真空室22內，將供給此處之C_4F_8氣體、C_2H_4氣體加以活性化(電漿化)以形成活性種(電漿)，使CF膜成膜於晶片10上。

如此，待把CF膜成膜於晶片10上之後，如第2(c)圖所示，進行一種後處理，把H之電漿照射於該晶片10。

就是，以把晶片10載置於載置台之狀態，從氣體噴嘴31以一定之流量導入H_2氣體，進而在微波電力(高頻電源部24)5000W、偏壓電力(高頻電源部42)0W以下，藉由上述電子回旋加速器諧振把H_2氣體加以電漿化；藉此將所

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7 ）

產生之H之電漿照射於晶片10上之CF膜。又，製造實際之裝置時，其後，對於此CF膜以給定之圖案進行蝕刻，將例如W膜埋入槽部以形成W配線。

由這種方法所形成之CF膜具有堅固之結合，並由後述之實驗結果也可知，熱穩定性頗大，結果，即使變為高溫，F系氣體之脫離也很少。

其理由應該如下。即，若組合CF系氣體及烴氣體以成膜CF膜的話，在此CF膜中，如第3(a)所示，咸認為存有C-C結合、C-F結合、C-H結合、及未反應之F和F離子(F^-)等。

在此，若如本實施形態那樣將H電漿照射於CF膜的話，由於H原子之大小微小，而如第4圖所示從表面側進入CF膜之內部。然而，能到達至CF膜之深層部之H相當少，所以CF膜中之氫濃度係如第5圖所示，在深層部頗小，而愈接近表層部愈大。

且說，進入CF膜之H，係如第3(b)圖所示，同CF膜中之未反應之F反應而生成HF，或切斷弱結合力之C-F結合以生成HF或CHF，然後向CF膜外飛散。此時CF膜，則被深入至深層部之H，除去內部之未反應的F等之一部分。一方面在表層部由於氫濃度頗大，且可與未反應之F等反應的H之存在量頗多，所以未反應之F等充份地被除去，結果留下堅強之結合，膜變為堅固。

在此，F系氣體之脫離，係在未反應之F、或高溫之熱處理時因C-C結合被切斷而產生之F、CF、CF_2變成氣體

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 8）

，然後因其飛散而引起者。因此，只要藉H之電漿預先除去未反應之F，即可抑制F氣體之脫離。

又，如前所述，若藉著照射H之電漿而使表層部變為堅固的話，此部分則即使高溫下也不易切斷C-C結合，可防止來自表層部之F系氣體之脫離。更且，即使在內部殘留有未反應之F，或弱C-C結合被切斷，也因表層部之堅固的膜變成障壁而阻止此等F系氣體之穿行，所以儘管在高溫之熱處理時，就結果而言也可防止此等氣體之脫氣，藉此來提高CF膜之熱穩定性。

接著，說明有關為了調查由本發明所形成之CF膜的熱穩定性而進行的實驗例。使用第1圖所示之電漿處理裝置，導入Ar氣體150sccm、C_4F_8氣體40sccm、C_2H_4氣體30sccm，在晶片10上成膜2μm之CF膜。此時，微波電力及偏壓電力分別為2700W、1500W；載置台4表面之溫度為300℃；及處理壓力為0.9Pa。其次，導入H_2氣體300sccm來電漿化；向晶片10上之CF膜照射H之電漿15秒。此時之微波電力及偏壓電力分別為5000W、0W；載置台4表面之溫度為300℃；處理壓力為1Pa(實施例1)。

使用第6圖所示之測定裝置，就如此形成之CF膜，調查薄膜之在高溫下(熱穩定性之指標)之重量變化。於第6圖，61為真空容器，62為加熱器，63為從輕重量天秤機構之梁吊下的壺，64為重量測定部。測定方法係採取以下之方法：即，削落晶片上之CF膜並放入壺63內，在He氛圍氣下使壺63內之溫度升溫至425℃，然後維持此狀態加熱2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 9 ）

小時，藉重量測定部64來調查重量變化。

在此所謂重量變化，就是若把加熱前之壺內之薄膜重量設為A，加熱後之壺內之薄膜重量為B時，由｛(A-B)/A｝×100來表示之值者。其係表示此值愈小F系氣體之脫離愈少，熱穩定性愈高。

又，就以同於實施例1之條件在晶片10上成膜CF膜，接著以同於實施例1之條件將H_2氣體電漿化，接著對晶片10上之CF膜照射H電漿30秒之情況(實施例2)，及以同於實施例1之條件在晶片上之成膜CF膜，但不進行H電漿之照射的情況(比較例)，測定了重量變化。又，熱穩定性，可依據藉助TDS光譜(Thermal Disorption Spectroscopy)之脫氣量之測定和熱處理時之膜厚之變化等來調查。

將此結果示於第7圖。由圖可知：在H電漿之照射下CF膜之重量變化變小，F系氣體之脫離變少，使得熱穩定性變大；及H電漿之照射時間愈長，CF膜之重量變化變為愈小，使得熱穩定性變大。

就上述之成膜氣體言之，作為C與F之化合物氣體用者，可使用CF_4氣體、C_2F_6氣體、C_3F_8氣體、C_5F_8氣體、C_6F_6氣體等。不只是C與F，也可使用含有C、F及H之氣體例如CHF_3氣體等。又，作為烴氣體用者，雖可使用CH_4氣體、C_2H_2氣體、C_2H_6氣體、C_3H_8氣體、C_4H_8氣體等，但使用氫氣體以替代烴氣體也可。再者，作為氫電漿生成用氣體用者，可使用一種可生成H_2氣體和NH_3氣體之H電漿、而且晶片不被成膜之氣體。又，作為氫電漿生成用氣體用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 10）

者，可使用H_2O、H_2O_2、HF、HCl或HBr。

再者，本發明，並不限於由電漿CVD來成膜CF膜，由熱CVD來成膜也可。也不限定於由ECR來生成電漿，例如也可適用於叫做ICP(Inductive Coupled Plasuma)的，藉由從捲於圓頂狀容器之線圈把電場及磁場給與處理氣體之方法來生成電漿之場合。再者，也可適用於：在與藉由例如13.56MHz之螺旋波及磁線圈來外加的磁場之相互作用下，生成電漿(叫做螺旋波電漿)之場合；外加磁場以便大致平行於二張平行之陰極，藉此生成電漿(叫做磁控管電漿)之場合；及將高頻電力外加於對向的電極間以生成電極(叫做平行平板電漿)之場合。

又，本發明，不實行成膜工程，而代之只實行氫電漿之照射工程也可；或將成膜工程與氫電漿之照射工程重覆實行也可。

（請先閱讀背面之注意事項（填寫本頁））
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 11）

元件標號對照

2...真空容器
4...載置台
5...成膜氣體供給部
10...晶片
21...第一真空室
22...第二真空室
23...穿透窗
24...高頻電源部
25...導波管
26...主電磁線圈
27...副電磁線圈
28...排氣管
31...氣體噴嘴
41...靜電卡盤
42...高頻電源部
51，52...氣體供給管
53...氣體孔
61...真空容器
62...加熱器
63...壺
64...重量測定器

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：電漿處理方法）

若將CF膜作為半導體裝置之層間絕緣膜使用的話，在形成鎢之配線時，CF膜則被加熱至例如400℃～450℃附近；此時，F系氣體從CF膜脫離，產生伴隨著配線之腐蝕和減膜的各種弊端，因此為了抑制弊端而提高熱穩定性。

將C與F之化合物氣體例如C_4F_8氣體、及烴氣體例如C_2H_4氣體，作為成膜氣體使用，藉由其活性種將CF膜成膜於半導體晶片(10)上。接著，導入氫電漿生成用氣體例如H_2氣體並加以電漿化，然後將H電漿照射於一形成在晶片(10)之CF膜上。在H電漿之照射下，可除去CF膜中所存在的未反應之F和弱結合，所以結合變為堅固，即便在高溫下結合也不易被切斷，從而可提高熱穩定性。

英文發明摘要（發明之名稱：PLASMA TREATMENT METHOD）

In a case where a CF film is used as an interlayer insulator film for a semiconductor device, when a wiring of tungsten is formed, the CF film is heated to a temperature of, e.g., about 400 to 450℃. At this time, a F containing gas is emitted from the CF film, so that there are various disadvantages due to the corrosion of the wiring and the decrease of film thickness. In order to prevent this, thermostability is enhanced.

A compound gas of C and F, e.g., C_4F_8 gas, and a hydrocarbon gas, e.g., C_2H_4 gas, are used as thin film deposition gases. These gases are activated as plasma to deposit a CF film on a semiconductor wafer 10 using active species thereof. Then, a gas for producing hydrogen plasma, e.g., H_2 gas, is introduced to be activated as plasma, and the CF film deposited on the wafer 10 is irradiated with the plasma of H. Since the unreacted F existing in the CF film and weak bonds are removed by the irradiation of H plasma, the bonds of the CF film are strengthen, and the bonds are difficult to be cut at a high temperature, so that thermostability is improved.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種電漿處理方法，其特徵為：

將氫電漿生成用氣體加以電漿化，對被處理基板上所形成之氟添加碳膜照射氫電漿。

2. 如申請專利範圍第1項所述之電漿處理方法，其特徵為：

前述氫電漿生成用氣體，係H_2氣體、NH_3氣體、H_2O、H_2O_2、HF、HCl或HBr、或此等之組合。

3. 一種電漿處理方法，包含有：

成膜工程——將含有碳與氟之化合物氣體的成膜氣體加以分解，藉由化學氣相體反應將氟添加碳膜成膜於被處理基板上；及

照射工程——接著將氫電將生成用氣體加以分解，把氫電漿照射於被處理基板上所形成的前述氟添加碳膜。

4. 如申請專利範圍第3項所述之電漿處理方法，其特徵為：

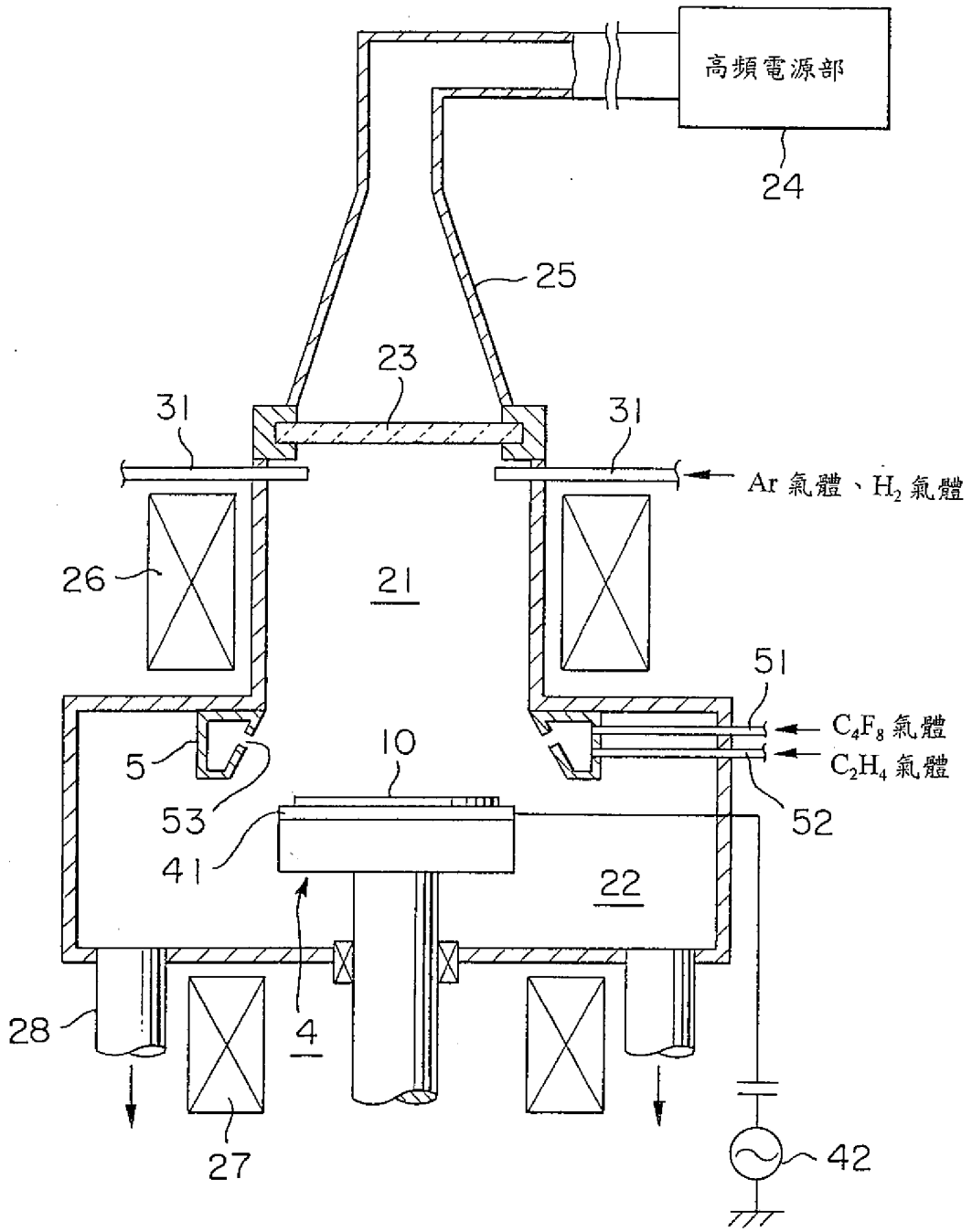
前述成膜氣體係包含烴氣體。

5. 如申請專利範圍第3項所述之電漿處理方法，其特徵為：

前述氫電漿生成用氣體，係H_2氣體、NH_3氣體、H_2O、H_2O_2、HCl或HBr、或此等之組合。

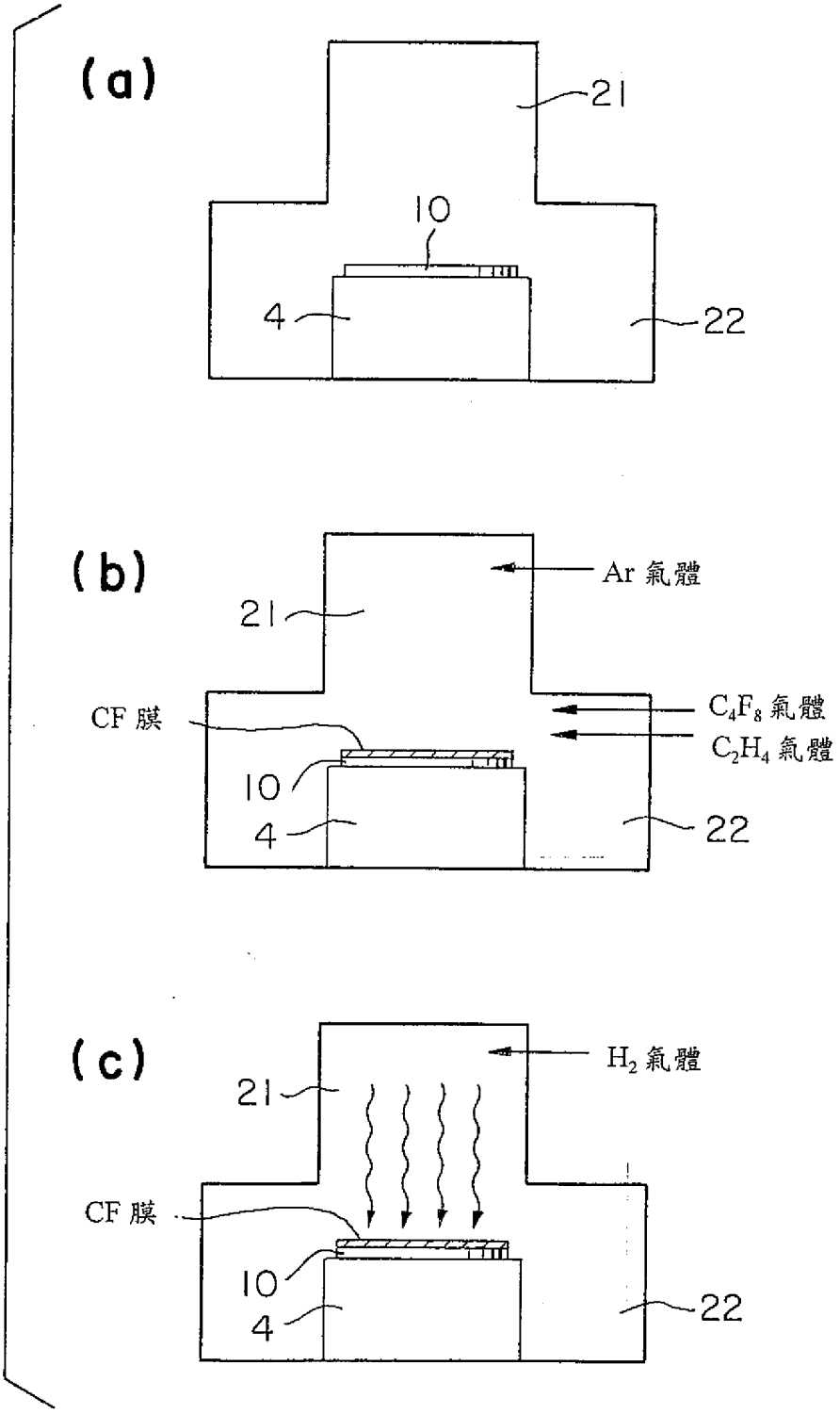
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公 告 本

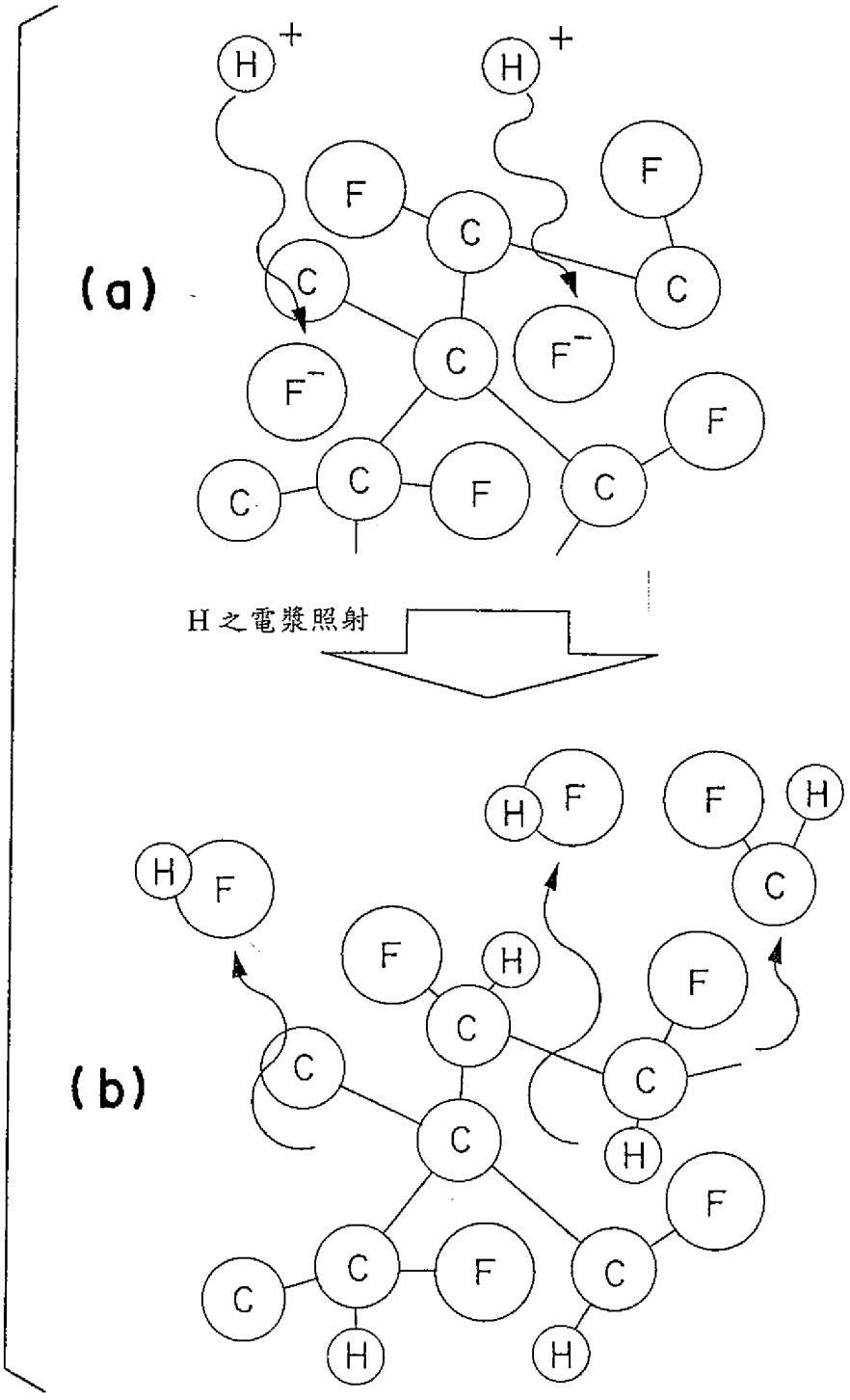

高頻電源部
24
25
23
31
31
Ar 氣體、H_2 氣體
26
21
51
C_4F_8 氣體
C_2H_4 氣體
5
10
53
52
41
22
28
4
27
42

第 1 圖

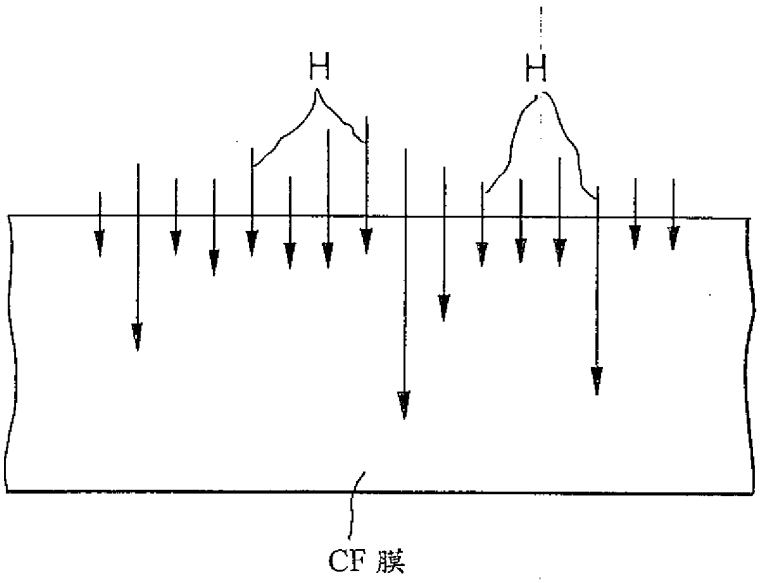
公告本


(a)
21
10
4
22
(b)
Ar 氣體
21
CF 膜
C_4F_8 氣體
C_2H_4 氣體
10
4
22
(c)
H_2 氣體
21
CF 膜
10
4
22

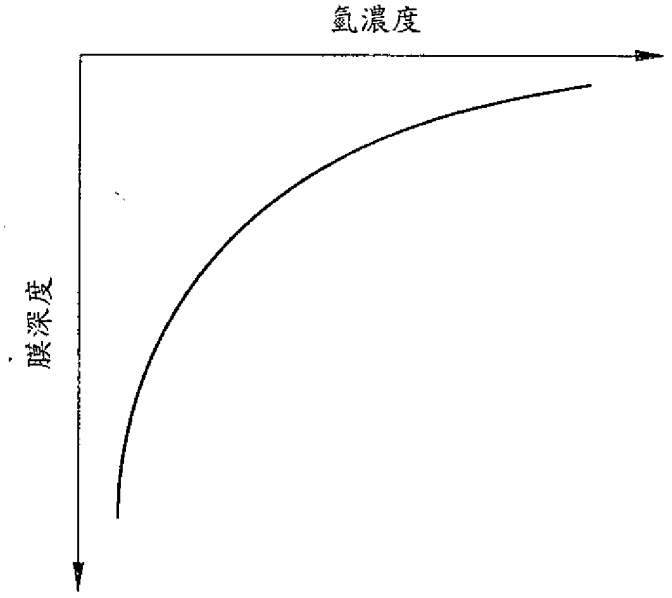
第 2 圖



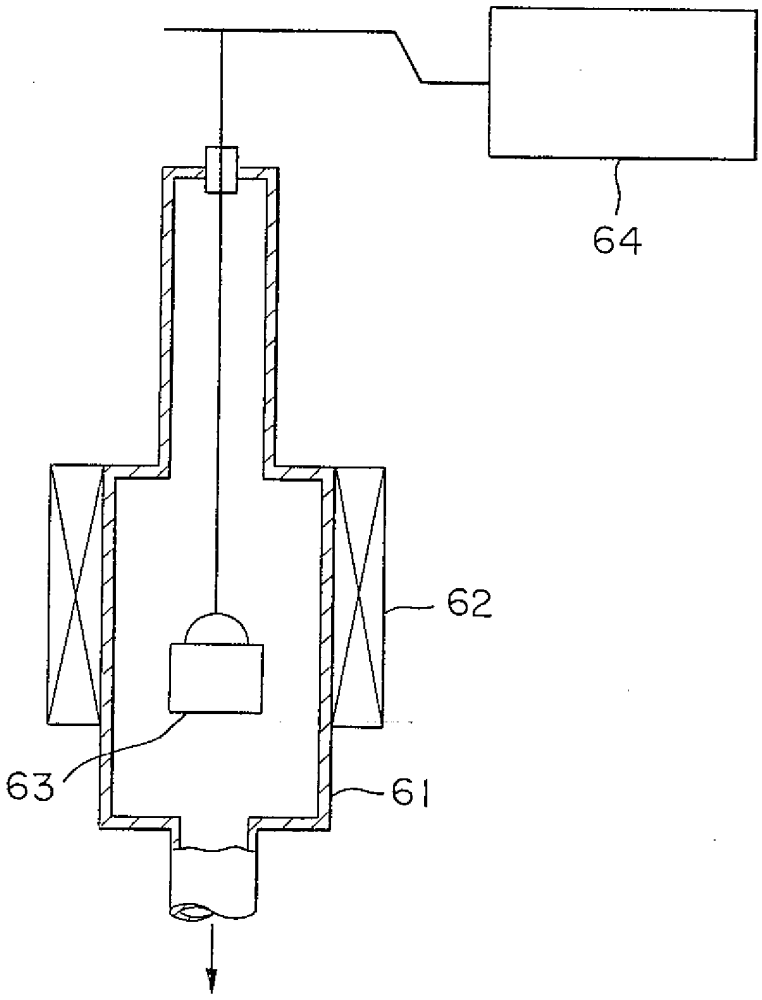
第 3 圖



第 4 圖



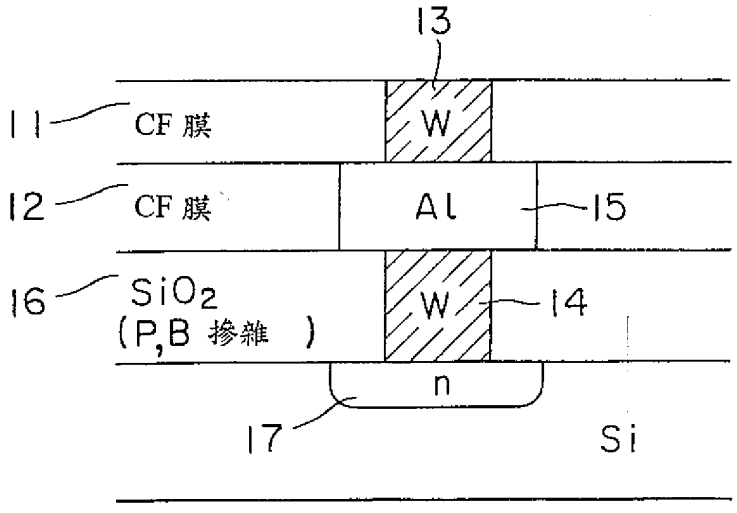
第 5 圖



第 6 圖

	H 電漿照射時間(秒)	重量變化(%)
實施例 1	15	2.63
實施例 2	30	1.65
比較例	0	4.02

第 7 圖



第 8 圖