



(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 I439562 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：101119694

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(51)Int. Cl. : C23C16/06 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/05 美國

13/343,857

(71)申請人：台灣積體電路製造股份有限公司 (中華民國) TAIWAN SEMICONDUCTOR
MANUFACTURING CO., LTD. (TW)

新竹市新竹科學工業園區力行六路 8 號

(72)發明人：林思宏 LIN, SU HORNG (TW)；吳林榮 WU, LIN JUNG (TW)；楊棋銘 YANG, CHI
MING (TW)；林進祥 LIN, CHIN HSIANG (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

US 7452811B2

US 2002/0001928A1

US 2003/0124842A1

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：9 共 0 頁

(54)名稱

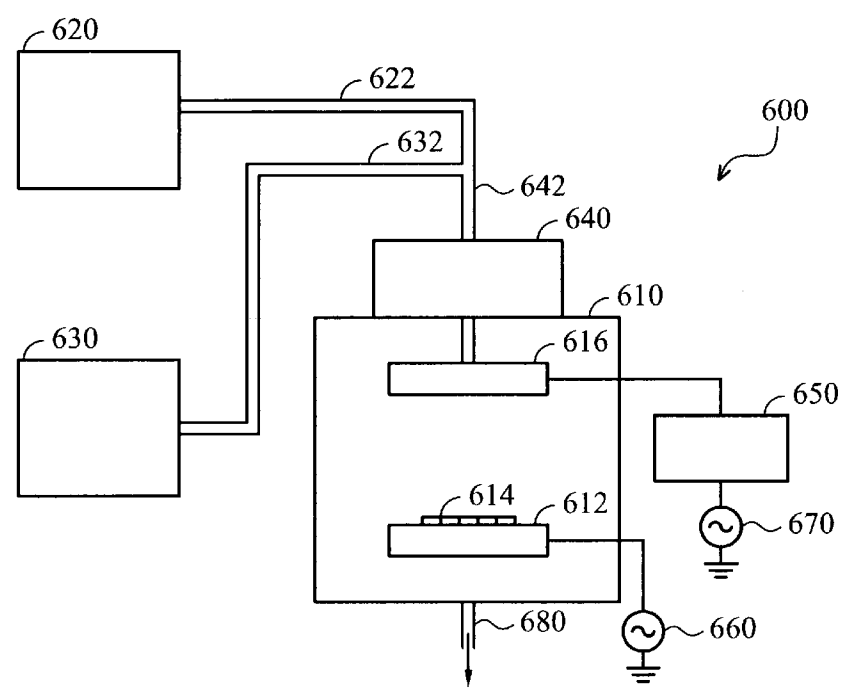
金屬硬罩幕、其製造方法及氮化鈦硬罩幕之製造方法

METAL HARD MASK FABRICATION

(57)摘要

本揭露提供一金屬硬罩幕之製造方法及由其所製造之金屬硬罩幕。此方法包含流入至少一金屬反應氣體進入用以進行化學氣相沉積之反應腔室中，其中此至少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體。此方法更包含以使用此至少一金屬反應氣體之化學氣相沉積作沉積，形成硬罩幕金屬層。

The present disclosure provides for methods of fabricating a metal hard mask and a metal hard mask fabricated by such methods. A method includes flowing at least one metal reactant gas into a reaction chamber configured to perform chemical vapor deposition (CVD), wherein the at least one metal reactant gas includes metal-halogen gas or a metal-organic gas. The method further includes depositing a metal hard mask layer by CVD using at least one metal reactant gas.



第 6 圖

- 600 . . . 系統
- 610 . . . 反應腔室
- 612 . . . 第一電極
- 614 . . . 基材
- 616 . . . 第二電極
- 620 . . . 反應氣體源
- 622 . . . 進料管
- 630 . . . 承載氣體源
- 632 . . . 進料管
- 640 . . . 預混合腔室
- 642 . . . 普通氣體進料管
- 650 . . . 阻抗匹配單位
- 660 . . . 第一射頻功率源
- 670 . . . 第二射頻功率源
- 680 . . . 排放管

公告本

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：101119694

CPC 16106 2006.01

※申請日：101. 6. 01

※IPC 分類：

CPC 16106 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬硬罩幕、其製造方法及氮化鈦硬罩幕之製造方法

METAL HARD MASK FABRICATION

二、中文發明摘要：

本揭露提供一金屬硬罩幕之製造方法及由其所製造之金屬硬罩幕。此方法包含流入至少一金屬反應氣體進入用以進行化學氣相沉積之反應腔室中，其中此至少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體。此方法更包含以使用此至少一金屬反應氣體之化學氣相沉積作沉積，形成硬罩幕金屬層。

三、英文發明摘要：

The present disclosure provides for methods of fabricating a metal hard mask and a metal hard mask fabricated by such methods. A method includes flowing at least one metal reactant gas into a reaction chamber configured to perform chemical vapor deposition (CVD), wherein the at least one metal reactant gas includes metal-halogen gas or a metal-organic gas. The method further includes depositing a metal hard mask layer by CVD using at

least one metal reactant gas.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|--------------|--------------|
| 600~系統； | 610~反應腔室； |
| 612~第一電極； | 614~基材； |
| 616~第二電極； | 620~反應氣體源； |
| 622~進料管； | 630~承載氣體源； |
| 632~進料管； | 640~預混合腔室； |
| 642~普通氣體進料管； | 650~阻抗匹配單位； |
| 660~第一射頻功率源； | 670~第二射頻功率源； |
| 680~排放管。 | |

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】

本揭露係有關於金屬硬罩幕，且特別是有關於一種氮化鈦硬罩幕之製造方法及由其製造之氮化鈦硬罩幕。

【先前技術】

硬罩幕係用以在半導體製程中轉移圖案至基材上，且當元件尺寸大幅微縮時特別適用。金屬硬罩幕可在縮小的幾何尺寸下提供理想的蝕刻輪廓及控制關鍵尺寸。然而，硬罩幕所伴隨的高殘餘應力可能導致圖案扭曲，並需要額外的熱預算來釋放硬罩幕層中的應力。

【發明內容】

本揭露實施例係提供一種金屬硬罩幕之製造方法，包含：流入至少一金屬反應氣體至一反應腔室中，用以進行化學氣相沉積，其中此至少一金屬反應氣體包含一金屬鹵化物氣體或一金屬有機物氣體；以及使用此至少一金屬反應氣體進行化學氣相沉積，沉積一金屬硬罩幕層。

本揭露實施例亦提供一種氮化鈦硬罩幕之製造方法，包括：流入至少一金屬反應氣體及至少一承載氣體至一反應腔室中，以進行化學氣相沉積，其中此至少一金屬反應氣體包含一鈦鹵化物氣體或一鈦有機物氣體；以及使用此至少一金屬反應氣體及此至少一承載氣體進行化學氣相沉積，沉積一氮化鈦硬罩幕層。

本揭露實施例更提供一種金屬硬罩幕，包括：一鈦金屬硬罩幕層或一鈮金屬硬罩幕層，其係由使用含金屬氯化物氣體或金屬碳化物氣體之化學氣相沉積沉積形成，其中

此鈦硬罩幕層係由使用鈦鹵化物前驅物或鈦有機物前驅物作為反應氣體之電漿增強式化學氣相沉積或有機金屬化學氣相沉積沉積形成，其中此鈮硬罩幕層係由使用鈮鹵化物前驅物或鈮有機物前驅物之電漿增強式化學氣相沉積或有機金屬化學氣相沉積沉積形成。

為讓本揭露之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【實施方式】

可以理解的是，本揭露接下來將提供許多不同的實施例以實施本揭露的不同特徵。為簡化本揭露，將在以下敘述元件及設置的特定範例，然而這些僅為範例且並不意圖限定本揭露。例如，當敘述一第一元件形成於一第二元件上時，可包含第一元件與第二元件直接接觸之實施例，或也可包含該第一元件與第二元件之間更有其他額外元件，而使該第一元件與第二元件無直接接觸之實施例。為簡明起見，本揭露之各種特徵可任意繪製成不同尺寸。此外，應注意的是，為簡潔表示，相同或相似的特徵可具有相似的標號。此外，於本揭露各實施例中，可能會有重複的參考標號及/或符號。然而，這些重複的參考標號及/或符號僅是為了簡潔表示，不代表在各個實施例及/或圖示之間有何特定的關連。再者，某些圖式係已經過簡化。因此，這些圖式可能未描繪出一指定設備(例如裝置)或方法的所有元件。

在此本揭露將根據理想化設置之示意圖揭露的本揭露

之各種形式。如此，由這些用以舉例之示意圖中可預期到的是，由製造技術及/或可容許的誤差所造成的形狀變化。因此，本揭露揭露全篇的各種形式不應被理解成只限定於在此以圖解及敘述的元件之特定形狀(例如區域、膜層、線段、基板等)，而應包括因例如製程所造成的形狀的偏差。舉例而言，圖解或敘述為一長方形元件時，可具有圓或有弧線的特徵及/或一在其邊角的梯度濃度，而非從一元件到另一元件的不連續改變。因此，在此圖式所示的元件本質上僅為示意用，其形狀並不意圖描繪一元件的正確形狀，且不意圖限定本揭露的範疇。

可理解的是，當一元件，例如一區域、膜層、部分、基板、或其類似物，被稱為在另一元件“上”，其可直接位於另一元件上或具有可其他元件存在介於其中。相反地，當一元件被稱為“直接在另一元件上”，並不會有介於其中的其他元件存在。也能理解的是，當一元件被稱為「形成」在另一元件上，該形成可為生長、沉積、蝕刻、連結(attached)、連接(connected)、耦接(coupled)、或以其它方式在其他元件或一中介元件上製備或製造。

再者，在此可使用相對的用語，例如“較低”或“底部”及“較高”或“頂部”，以描述圖式中某一元件對於另一元件的相對關係。可理解的是，相對用語的用意在於包括一個設備除了圖所示的方位之外，額外的不同的方位。舉例來說，如果將圖式中的設備翻轉使其上下顛倒，則所敘述在“較低”側的元件將會位在“較高”側的元件。因此，“較低”可以包括“較低”及“較高”的方向，其需視設備特定的方位

而定。類似地，如果將圖式中的設備翻轉使其上下顛倒，則敘述為“之下”(below)或“在下方”(beneath)的元件將會位在其他元件的“較高”側。因此“之下”或“在下方”可包括在上方及在下方的兩種方向。

除非另外定義，在此使用的全部用語(包括技術及科學用語)具有與此篇揭露所屬之本領域具有通常知識者所通常理解的相同涵義。可理解的是，這些用語，例如字典中定義的用語，應被解讀成在本揭露及相關技術所指的意義。

能理解的是，雖然可在此使用如“第一”及“第二”等用語來敘述各種製程參數及元件，例如第一射頻功率、分接頭設定(tap setting)、前驅物氣體、電極等。然而，這些製程參數及元件不應被這些用語限定。因此，接下來所討論的第一射頻功率、第一分接頭設定、第一前驅物氣體及第一電極，在不偏離本揭露教示的情況下，可被稱為第二射頻功率、第二分接頭設定、第二前驅物氣體及第二電極。

可理解的是，如裝置的製程步驟及/或元件為本領域具有通常知識者所熟知，在此將可能僅簡略敘述。另外，在申請專利範圍仍可實施的情況下，可加入額外的製程步驟及/或元件或移除及/或改變特定的步驟及/或元件。因此，可理解的是，以下敘述僅用以舉例，且不意圖暗示某些步驟及/或元件是必要的。

參見第 1 及 2 圖，其各自顯示依照本揭露實施例製造金屬硬罩幕之方法 100 及方法 200 之流程圖。

方法 100 包含如方塊 102 所示之步驟，流入至少一金屬反應氣體至用以進行化學氣相沉積之反應腔室中。此至

少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體(metal-halogen gas)或金屬有機物氣體(metal-organic gas)。方法 100 更包含如方塊 104 所示之步驟，使用此至少一金屬反應氣體進行化學氣相沉積，沉積金屬硬罩幕層。在一實施例中，此方法可更包含在沉積形成之金屬硬罩幕層上進行電漿處理，以調控沉積形成之金屬硬罩幕層之應力及/或密度。電漿處理可包含停止流入此至少一金屬反應氣體，並以由至少一承載氣體所形成之電漿對金屬硬罩幕層進行轟擊。

方法 200 包含如方塊 202 所示之步驟，流入至少一金屬反應氣體及至少一承載氣體進入用以進行化學氣相沉積之反應腔室中。此至少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體。方法 200 更包含如方塊 204 所示之步驟，使用此至少一金屬反應氣體進行化學氣相沉積，以沉積金屬硬罩幕層；並包含如方塊 206 所示之步驟，在沉積形成之金屬硬罩幕層上進行電漿處理，以調控沉積形成之金屬硬罩幕層之應力及/或密度。電漿處理包含停止此流入至少一金屬反應氣體，並以由至少一承載氣體所形成之電漿轟擊沉積形成之金屬硬罩幕層。方法 200 更包含如方塊 210 所示之步驟，判斷金屬層或金屬硬罩幕是否已達到所欲之總厚度。如果“未”達到所欲之厚度，將重複方塊 204 及 206 所示之步驟，進行多次化學氣相沉積及電漿處理的循環，以形成複數層金屬層。每一金屬層係沉積於另一已沉積形成之金屬層上。如“已”達到所欲之總厚度，則結束方法 200。

在方法 100 及 200 中，可使用各種技術、工具、裝置

及/或系統來實現其步驟。值得注意的是，在本揭露之精神和範圍內，可重新排列或修改方法 100 或 200 之步驟。更需值得注意的是，在進行方法 100 或 200 之期間、之前或之後，可進行其用以支持基材(例如介電質)可能有其他在此未敘述之實施例。

依照本揭露之一實施例，反應腔室可包含第一電極及第二電極。第一電極可用以支撐基材(例如介電質)，第二電極係設於第一電極及基材上。可在第一電極及第二電極之間施予射頻功率(radio frequency power, RF power)，以沉積金屬層於基材上。在一實施例中，可在進行終止操作(terminal operation)之期間，施予在另一射頻功率(第二射頻功率)至第一電極及第二電極之間。在一實施例中，第二射頻功率可小於第一射頻功率。易言之，沉積係發生在流入至少一反應氣體及承載或稀釋氣體進入沉積腔室及施予第一功率等級(主要沉積)至反應腔室之電極間時。在進行沉積之後，接著在進行終止操作或電漿處理之期間施予第二射頻功率至反應腔室之電極間。

依照本揭露一實施例，沉積形成之金屬硬罩幕層可包含鈦層、氮化鈦層、鈮層或氮化鈮層。依照本揭露之另一實施例，金屬硬罩幕層可由電漿增強式化學氣相沉積(plasma enhanced CVD, PECVD)或有機金屬化學氣相沉積(metal-organic MOCVD)沉積形成。

在一實施例中，此至少一金屬反應氣體係擇自鈦鹵化物氣體、鈦有機物氣體、鈮鹵化物氣體及鈮有機物氣體所組成之群組。鈦鹵化物氣體可例如為四氯化鈦($TiCl_4$)。鈦

有機物氣體可例如為四(二甲氨基)鈦(tetrakis-(dimethylamido)titanium, TDMAT)或四(二乙氨基)鈦(tetrakis-(diethylamido)titanium, TDEAT)。在另一實施例中，方法 100 及 200 皆可包含流入第二反應氣體至反應腔室中。此第二反應氣體係可擇自氮氣及氬氣所組成之群組。承載氣體係可擇自氬氣、氫氣及氫氣所組成之群組。在一實施例中，如欲形成氮化鈦膜層，可以含鈦氣體及含氮氣體作為前驅物氣體，以惰性氣體用於作為承載氣體，並在進行沉積施予約 0 Watts 及約 200 Watts 的功率至兩電極之間，持續約 0 秒至約 20 秒。製程溫度可為約 350°C 至 450°C，製程壓力則可為約 1 Torr 至約 50 Torr。

在電漿增強式化學氣相沉積之實施例中，在施予射頻功率至反應腔室之兩電極之間時，係會形成輝光放電(glow discharge)。反應腔室中之反應氣體會產生化學反應物質(例如原子、離子及自由基)。這些反應物質擴散至基材表面上並被基材表面所吸收。射頻功率可同時施予至上電極及下電極。在本揭露之一實施例中，可施予射頻功率至上電極，但下電極維持在接地電位。此外，可調整阻抗匹配單位(impedance matching unit)，以將射頻功率被電漿吸收的量最大化。阻抗匹配單位之設定在本文件中係被稱為分接頭設定(tap setting)，其係對應於施予至上電極及下電極之間的最大射頻功率及其可被電漿吸收的最大量。

依照本揭露之一實施例，電漿處理可包含停止流入至少一金屬反應氣體進入反應腔室中，並以由氮氣、氬氣、氫氣、氫氣或前述之組合所形成之電漿對沉積形成之金屬

硬罩幕層進行轟擊，因而可調控沉積金屬層之應力及/或密度。此沉積形成之膜層之密度可藉由電漿處理來增加。在某些實施例中，如使用含氯之前驅物氣體，可以電漿處理移除氯成分。在一實施例中，在電漿處理期間，施予至兩電極之間的功率可介於約 0 Watts 至約 200 Watts，持續約 0 秒至約 20 秒。製程溫度可為約 350°C 至 450°C，製程壓則可為約 1 Torr 至約 50 Torr。

依照本揭露之一不意圖設限之實施例，沉積形成之金屬硬罩幕層之應力可調控在介於約 $1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 至約 $-1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 之間。金屬層之密度可調控至大於約 4 g/cm^3 。在一實施例中，金屬層之密度可調控至大於約 4.5 g/cm^3 。在另一實施例中，金屬層之密度可調控至大於約 4.8 g/cm^3 。

在本揭露之一實施例中，方法 100 可更包含進行多次金屬硬罩幕層化學氣相沉積及電漿處理之循環，以形成複數層金屬硬罩幕層。無論是方法 100 或 200，在進行多次金屬硬罩幕層化學氣相沉積及電漿處理之循環之實施例中，於每一或某些循環係可使用不同的沉積及電漿處理參數，或於每一循環皆使用固定的沉積及電漿處理參數。金屬硬罩幕之總厚度可適當變化，且沉積及電漿處理之循環次數可為(例如一次循環包含進行一次沉積及一次電漿處理)約 3 次至約 20 次。

依照本揭露之另一實施例，可變換施予至第一電極及第二電極之間的射頻功率。射頻功率可依照各種製程作變換，例如藉由停止流入至少一反應氣體進入反應腔室中、

停止流入至少一承載氣體進入反應腔室中、改變腔室壓力、施予不同功率至第一電極及/或第二電極、改變連接至第二電極之阻抗匹配單位之分接頭設定或前述之組合。

在一實施例中，射頻功率可被動地藉由停止流入至少一反應氣體進入腔室中、停止流入至少一承載氣體進入反應腔室中、改變腔室溫度或前述之組合作改變。在另一實施例中，射頻功率可主動地藉由施予不同功率至第一電極及/或第二電極、改變連接至第二電極之阻抗匹配單位之分接頭設定或前述之組合作改變。在一實施例中，在進行沉積之期間，可於反應腔室之電極之間提供第一腔室壓力、第一腔室溫度及第一最大可施予之射頻功率。在進行終止操作或電漿處理之期間，可提供第二腔室壓力、第二腔室溫度及第二最大可施予之射頻功率。

依照本揭露之一實施例，可藉由施予低頻射頻功率至第一電極及施予高頻射頻功率至第二電極，以形成電漿於第一電極及第二電極之間。

依照本揭露之另一實施例，在施予射頻功率至第一電極及第二電極之前，可在進行主要沉積、終止操作或電漿處理之期間提供約 1 Torr 至約 50 Torr 之腔室壓力及約 350°C 至 450°C 之溫度。

較佳地，依照本揭露金屬硬罩幕製造方法所提供之金屬硬罩幕，可伴隨減少的應力或甚至實質上之無應力，且具有高密度，例如密度可為大於約 4 g/cm³。此外，此方法不但簡便，且無需傳統之沉積後鍛燒之製程，因此可在維持裝置效能並確保高介電常數介電質完整之情況下，改善

熱預算。

請參見第 3A、3B 及 3C 圖，膜層 310、320 及 330 各自顯示為由物理氣相沉積、未經電漿處理之化學氣相沉積及經電漿處理之化學氣相沉積之晶粒結構之實施例。

第 3A 圖顯示以物理氣相沉積沉積形成之氮化鈦層 310，其具有柱狀晶粒 312，且在基質(matrix)中具有高的液靜壓應變場(high hydrostatic strain field)。對於物理氣相沉積來說，不利的是，物理氣相沉積需要高功率並會造成移位，且柱狀結晶無法有效釋放應變/應力。第 3B 圖顯示以化學氣相沉積沉積形成之氮化鈦層 320，其具有等軸晶粒(equiaxed grains) 322。對於化學氣相沉積製程來說，有利的是，可提供等軸晶粒，而這些等軸晶粒可有效地釋放應變/應力。第 3C 圖顯示經由化學氣相沉積及電漿處理之循環所形成之氮化鈦層 330，其同樣具有等軸晶粒 332。對於化學氣相沉積及電漿處理之循環製程來說，由此循環製程所形成之等軸晶粒 332 之尺寸大於未經電漿處理之等軸晶粒 322。因此，可使膜層的應力較小或實質上無應力，且具有較大的密度。

請參見第 4A 及 4B 圖，圖表 410 及 420 各自顯示依照本揭露實施例之膜層應力對電漿處理時間及電漿功率之關係。在圖表 410 中，X 軸係為氮化時間(即以氮氣作電漿處理，單位為秒)，Y 軸係為膜層應力(單位為 dyne/cm^2)。如圖中所示，在一實施例中，膜層應力為約 $1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 至約 $-1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 。在另一實施例中，膜層應力為約 $0.8 \text{ E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 至約 $-0.8 \text{ E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 。膜層應力可隨著氮化時間

增長而由正轉負。在圖表 420 中，X 軸係為氮化之射頻功率(單位為 watts)，Y 軸係為膜層應力(單位為 dyne/cm²)。在一實施例中，膜層應力為約 1E9 dyne/cm² 至約 -1E9 dyne/cm²。在另一實施例中，膜層應力為約 0.5 E9 dyne/cm² 至約 -0.6 E9 dyne/cm。膜層應力可隨射頻功率增加而由正轉負。因此，膜層應力可藉由電漿處理時間、施予之射頻功率及/或沉積與電漿處理之循環次數調整至一定程度。

參見第 5 圖，圖表 500 顯示依照本揭露實施例之一膜層之膜層密度。如圖所示，在一實施例中，氮化鈦層之膜層密度大於約 4 g/cm³。在另一實施例中，氮化鈦層之膜層密度大於約 4.8 g/cm³。膜層密度可藉由電漿處理時間、施予之射頻功率及/或沉積與電漿處理之循環次數調整至一定程度，並可影響晶粒尺寸及沉積膜層的微結構。

參見第 6 圖，其顯示依照本揭露一實施例之用以製造金屬硬罩幕之系統 600。系統 600 包含反應腔室 610(例如化學氣相沉積腔室)。反應腔室 610 包含第一電極 612 及設置於第一電極 612 及基材 614 上之第二電極 616，其中第一電極 612 可用以支撐基材 614。系統 600 更包含至少一反應氣體供應源 620 及至少一承載氣體供應源 630。此至少一反應氣體供應源 620 及此至少一承載氣體供應源 630 皆可連接至反應腔室 610，以能各自流入至少一反應氣體及至少一承載氣體進入至反應腔室 610。系統 600 更包含連接至第二電極 616 之阻抗匹配單位 650，以施予射頻功率至第一電極 612 及第二電極 616 之間。可在阻抗匹配單位 650 應用分接頭設定(tap setting)，以控制施予至第一電

極 612 及第二電極 616 之間的射頻功率。在沉積期間，可在阻抗匹配單位應用相對於第一最大射頻功率之第一分接頭設定。在終止操作或電漿處理之期間，可在阻抗匹配單位應用相對於第二最大射頻功率之第二分接頭設定。第一射頻功率源 660 或電壓源係連接至第一電極，且第二射頻功率或電壓源 670 係提供至阻抗匹配單位 650。幫浦及排放管 680 連接至腔室 610，以在進行化學氣相沉積時提供抽氣，在反應腔室 610 中建立部分真空的環境，及在晶圓製程處理完成時提供用以清洗系統之氣體排放管線。在一實施例中，用於沉積及/或電漿處理之製程壓力係可設定在約 1 Torr 至約 50 Torr。腔室 610 亦可包含加熱元件以控制腔室溫度至理想值。在一實施例中，沉積及/或電漿處理之製程溫度可為約 350°C 至 450°C。

在一實施例中，腔室 610 為適於進行上述之製程或方法 100 及/或 200 之電漿增強式化學氣相沉積反應腔室。例如，此電漿增強式化學氣相沉積反應腔室可為 Novellus Corporation of San Jose, California 販售之 CONCEPT I (商標名稱)。此外，亦可由其他任意反應腔室實現上述方法。

依照本揭露一實施例，第一電極 612 係與第二電極 616 相對設置，並具有間隔於其間。基材 614 設置於第一電極 612 及第二電極 616 之間。依照本揭露另一實施例，第一電極 612 可作為陽極，並可由第一射頻功率供應源 660 提供低頻電源功率。第二電極 616 可作為陰極，並可由第二射頻功率供應源 670 提供高頻電源功率。在一實施例中，第二電極 616 可包含噴淋頭(shower head)電極，其可設置

於鄰近第一電極，並用以自氣體供應源(例如反應氣體供應源 620 及承載氣體供應源 630)供應氣體進入反應腔室。在其他實施例中，氣體反應物可藉由與第二電極分離之導管或其他工具進入腔室 610。

第一電極 612 可用以支撐至少一基材，例如支撐半導體晶圓或介電基材。本說明書中所述及與第一電極有關之“支撐”係指，於所欲之方位上固定或放置一或多個基材，以能進行化學氣相沉積。因此，除了圖中所示之水平方位，基材亦可被支撐、固定或放置於其他方位。此外，雖然在此所舉例的是平行板電漿增強式化學氣相沉積腔室，亦可應用其他射頻功率系統來實現本揭露之方法。例如，本揭露之可併入美國專利 6,705,246 號所述之感應線圈式電漿增強式化學氣相沉積腔室作為參考。此外，雖然本揭露僅舉例顯示腔室 610 具有兩電極，但可知的是，反應腔室及其操作方法均不限於僅有兩電極之情況。再者，雖然本揭露僅舉例對單一基材作處理，但在其他實施例中，反應腔室可用以處理多個基材。

依照本揭露之一實施例，基材 614 可在各製程階段包含各種半導體裝置，及/或其他合適主動及/或被動裝置。例如，半導體裝置包含積體電路，其含金氧半場效電晶體(MOSFET)。金氧半場效電晶體(MOSFET)可包含互補式金氧半場效電晶體(CMOS)、CMOS 影像感測器(CIS)及/或其他合適之主動及/或被動裝置。在一實施例中，基材可包含使用 CMOS 製程為主之製程所設計及形成之積體電路(或其中之一部分)。基材亦可具有由其他屬於本揭露之範圍中

之半導體製程技術所形成之裝置(例如積體電路)。

在一實施例中，基材 614 可包含半導體基材，例如包含矽。或者，基材 614 可包含鍍化矽、砷化鎵或其他合適半導體材料。半導體基材可包含在先前之製程步驟或在隨後之製程步驟期間所形成之各種下方膜層、裝置、接面及其他元件(未顯示)。

在本揭露之一實施例中，反應氣體源 620 及承載氣體源 630 可各自包含儲存器(reservoirs)，並藉由進料管 622、632 及普通氣體進料管 642 連接至預混合腔室 640。因此，至少一反應氣體及至少一承載氣體可各自由反應氣體源 620 及稀釋氣體源 630 提供至預混合腔室 640，以在流入反應腔室 610 之前先預混合這些氣體為一均勻的氣體混合物。在一實施例中，預混合腔室 640 係直接設置在腔室 610 旁。

反應氣體源 620 可包含傳統的氣泡腔、加熱線圈、截止閥(shut-off valve)及/或輸出口。在一實施例中，反應氣體源 620 可依照所欲沉積之金屬層(例如鈦層、氮化鈦層、鉭層或氮化鉭層)提供各種反應氣體。在一實施例中，反應氣體可包含鈦鹵化物氣體、鈦有機物氣體、鉭鹵化物氣體或鉭有機物氣體。鈦鹵化物氣體可例如為四氯化鈦(TiCl_4)。鈦有機物氣體可例如為四(二甲氨基)鈦(tetrakis-(dimethylamido)titanium, TDMAT)或四(二乙氨基)鈦(tetrakis-(diethylamido)titanium, TDEAT)。在另一實施例中，反應氣體亦可包含例如氮氣或氨氣等含氮氣體。雖然在此僅舉例單一反應氣體源 620，如有需要，系統 600

亦可包含多個反應氣體源，且其皆可以如反應氣體源 620 連接至反應腔室 610 之方式與反應腔室 610 連接。

承載氣體源 630 可包含加熱線圈、截止閥及/或輸出口，並提供各種承載氣體。承載氣體可包含但不限於：氦氣、氫氣或氬氣。

雖然沒有必要顯示，反應氣體及承載氣體可由反應氣體源 620 及承載/稀釋氣體源 630 經過各種裝置(例如導管、壓力調節器、閥門、質量流量控制器或其他流量控制器、歧管、及/或調節器)流入至沉積腔室 610。在一實施例中，質量流量控制器可為電子式之質量流量控制器，其具有為可變之設定值，以提供固定之氣體流速及自動對外界參數變化作補償，這些外界變化可例如為系統中之導管之溫度變化、壓力變化。歧管(manifolds)可用以提供各種組合氣體之預混合。

進料管 622 及 632 皆可具有截止閥，用以在任意時間同時啟動或關閉系統的操作。反應氣體源 620 及/或承載氣體源 630 亦可包含截止閥。

系統 600 可更包含淨化氣體源，其可視需要連接至腔室 610 以在沉積開始前流入淨化氣體至腔室 610 中，並可用以清洗系統。淨化氣體源可提供各種淨化氣體。淨化氣體可包含但不限於：氦氣或氬氣。

在一實施例中，基材可為設置在陽極電極之上表面上之矽晶圓或介電基材，且此矽晶圓可經過製程處理而具有完整或尚在製程中間階段之積體電路。例如，晶圓可經製程處理，而具有導電內連線條設置於其中並與晶圓表面內

連接，且已準備接受塗佈保護介電層於其上。保護介電層可為氧化矽、氮化矽或前述之組合。

在一實施例中，由低頻射頻功率源 660 及高頻射頻功率源 670 之功率比率可隨欲沉積之介電層之應力變化而改變，例如可調整沉積形成之介電層之應力由高度拉伸狀態至高度壓縮狀態。在一實施例中，高頻射頻功率源 670 可在 13.56 megahertz 下操作，低頻射頻功率源 660 可在約 10-400 kilohertz 下操作。在一實施例中，施予至電漿增強式化學氣相沉積腔室之總射頻功率可介於約 0 watts 至約 200 watts 之間。雖然舉例的是射頻功率源 660 及 670，但在另一實施例中，亦可使用單一的射頻功率源至電極 612 及 616。例如，可合併參照美國專利 6,705,246 號之內容，使用單一的射頻功率源及一射頻功率分裂器 (RF power splitter)。

如圖中所示，高頻射頻功率源 670 連接至阻抗匹配單位 650 以達到阻抗匹配之目的，其可實質上預防高頻射頻功率反射回高頻射頻功率源 670，並最大化高頻射頻功率被電漿所吸收的量。阻抗匹配單位 650 包含各種電容及電感元件，用以阻抗匹配或最大化施予至反應腔室 610 之第一電極 612 及第二電極 616 之間的功率。

可在第二電極之阻抗匹配單位應用分接頭設定，以施予最大的射頻功率至第一電極及第二電極之間。用以施予最大化之射頻功率之分接頭設定可依照各種製程參數決定。

射頻功率源 660 及 670 用以提供射頻功率至電極，以

在製程腔室中有效發展電漿製程環境並提供相對於基材之所欲之偏壓。例如，電極之間的功率差異可利於朝向目標基材之離子或離子物質加速，其可增進順應覆蓋率及/或其他膜層組成均勻度。

可知的是，本領域具有通常知識者藉由在可知方式下修飾反應氣體源，以形成其他上述實施例所揭示之沉積材料，亦屬於本揭露及申請專利範圍之精神和範圍內。此外，在上述至少一製程步驟中，可在室溫下操作反應氣體源及承載氣體源，並因而可省略前述之加熱元件。易言之，前述之各種蒸氣及氣體輸送管線及位於氣體源及腔室間的蒸氣及氣體輸送管線可相對較短，以使系統之各種輸送管線在室溫下能具有合適的蒸氣流速。

在上述之各實施例中，更可以選擇在溫度為約 350°C 至 500°C 之間操作反應腔室 610，並依照半導體基材在經處理時，視溫度是否會過度下降而選擇使用更高的溫度。在一實施例中，製程溫度可介於約 350°C 至約 450°C 之間。因此，這些或其他製程及材料之變化係清楚地在本揭露及申請專利範圍之精神和範圍內。

因此，本揭露提供了各種變化實施例。本揭露之一實施例係提供一種金屬硬罩幕之製造方法，其包含流入至少一金屬反應氣體進入一反應腔室中，用以進行化學氣相沉積，其中此至少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體。此方法更包含藉由使用此至少一金屬反應氣體之化學氣相沉積沉積一金屬硬罩幕層。依照本揭露一實施例，此方法更包含在此沉積形成之金屬硬罩幕層上進

行電漿處理，以調控此沉積之金屬硬罩幕層之應力及/或密度。此電漿處理可包含停止流入此至少一金屬反應氣體並以由至少一承載氣體所形成之電漿轟擊此沉積形成之硬罩幕氮化鈦層。

在另一實施例中，金屬硬罩幕之製造方法包含流入至少一金屬反應氣體及至少一承載氣體於一用以進行化學氣相沉積之反應腔室中，其中此至少一金屬反應氣體包含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體。此方法更包含藉由以使用此至少一金屬反應氣體及此至少一承載氣體之化學氣相沉積沉積一氮化鈦層。依照一實施例，此方法更包含在此沉積形成之硬罩幕氮化鈦層上進行電漿處理，以調控此沉積形成之金屬硬罩幕層之應力及/或密度，並進行多次硬罩幕氮化鈦層之化學氣相沉積及電漿處理之循環，以形成多層硬罩幕氮化鈦層，其中每一硬罩幕氮化鈦層係沉積於另一已沉積形成之硬罩幕氮化鈦層上。

在又一實施例中，金屬硬罩幕包含以由含金屬鹵化物氣體或金屬有機物氣體之至少一金屬反應氣體來沉積鈦金屬硬罩幕層或鈮金屬硬罩幕層，其中該鈦金屬硬罩幕層係由使用鈦鹵化物前驅物或鈦有機物前驅物之電漿增強式化學氣相沉積或有機金屬化學氣相沉積沉積形成。

較佳而言，依照本揭露所揭露之用以製造金屬硬罩幕之方法及系統，及由這些方法及系統製造之金屬硬罩幕，可提供高密度且實質上無應力或具有減少之應力之金屬硬罩幕，例如密度可大於約 4 g/cm^3 。這些方法簡單，且無需傳統沉積後鍛燒步驟，因而可在維持裝置效能並確保高介

電常數材料完整性之條件下，改善熱預算。因此，硬罩幕可再不需沉積後鍛燒製程之製程下製造形成。

雖然本揭露已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示依照本揭露一實施例之金屬硬罩幕之製造方法之流程圖。

第 2 圖顯示依照本揭露另一實施例之金屬硬罩幕之製造方法之流程圖。

第 3A、3B 及 3C 圖各自顯示依照由物理氣相沉積、未經電漿處理之化學氣相沉積、經電漿處理之化學氣相沉積所形成之膜層之晶粒結構。

第 4A 及 4B 圖各自顯示膜層應力對於電漿處理時間及電金功率之關係圖表。

第 5 圖顯示依照本揭露一實施例之膜層之膜層硬度之圖表。

第 6 圖顯示依照本揭露一實施例之製造金屬硬罩幕之系統。

【主要元件符號說明】

310~由物理氣相沉積形成之膜層；

312~柱狀晶粒；

320~由未經電漿處理之化學氣相沉積形成之膜層；

- 322~等軸晶粒；
330~由經電漿處理之化學氣相沉積形成之膜層；
332~等軸晶粒；
410~圖表；
500~圖表；
610~反應腔室；
614~基材；
620~反應氣體源；
630~承載氣體源；
640~預混合腔室；
650~阻抗匹配單位；
670~第二射頻功率源；
420~圖表；
600~系統；
612~第一電極；
616~第二電極；
622~進料管；
632~進料管；
642~普通氣體進料管；
660~第一射頻功率源；
680~排放管。

七、申請專利範圍：

103年1月17日修正
對線頁

1. 一種金屬硬罩幕之製造方法，包括：

流入至少一金屬反應氣體至一反應腔室中，用以進行化學氣相沉積，其中該至少一金屬反應氣體包含一金屬鹵化物氣體或一金屬有機物氣體；

施加一第一射頻功率於該反應腔室之一第一電極及一第二電極之間，以使用該至少一金屬反應氣體進行化學氣相沉積，沉積一金屬硬罩幕層；以及

停止該至少一金屬反應氣體流入該反應腔室；

在停止該至少一金屬反應氣體流入該反應腔室後，施加一第二射頻功率於該反應腔室之該第一電極及該第二電極之間，以利用一承載氣體所形成之一電漿來處理該金屬硬罩幕層，其中第二射頻功率不同於該第一射頻功率。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之金屬硬罩幕之製造方法，其中該至少一金屬反應氣體係擇自一鈦鹵化物氣體、一鈦有機物氣體、一鈿鹵化物氣體及一鈿有機物氣體所組成之群組。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之金屬硬罩幕之製造方法，其中利用該承載氣體所進行之該電漿處理，調控該金屬硬罩幕層之應力及/或密度，且其中該承載氣體包括氮氣、氧氣、氫氣、氬氣、氫氣或前述之組合。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之金屬硬罩幕之製造方法，更包含流入一第二反應氣體至該反應腔室中，其中該第二反應氣體係擇自氮氣及氬氣所組成之群組。

5. 一種氮化鈦硬罩幕之製造方法，包括：

流入至少一金屬反應氣體及至少一承載氣體至一反應腔室中，以進行化學氣相沉積，其中該至少一金屬反應氣體包含一鈦鹵化物氣體或一鈦有機物氣體；

施加一射頻功率於該反應腔室之一第一電極及一第二電極之間，以使用該至少一金屬反應氣體及該至少一承載氣體進行化學氣相沉積，沉積一氮化鈦硬罩幕層；以及

停止該至少一金屬反應氣體流入該反應腔室；

在停止該至少一金屬反應氣體流入該反應腔室後，改變介於該反應腔室之該第一電極及該第二電極之間的該射頻功率，以利用該至少一承載氣體所形成之一電漿來處理該氮化鈦硬罩幕層。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之氮化鈦硬罩幕之製造方法，其中該至少一金屬反應氣體係擇自一鈦氯化物氣體及一鈦碳化物氣體所組成之群組，該至少一承載氣體係擇自氬氣、氫氣及氦氣所組成之群組。

7.如申請專利範圍第 5 項所述之氮化鈦硬罩幕之製造方法，更包含：

在該氮化鈦硬罩幕層上進行一電漿處理，以調控該氮化鈦硬罩幕層之應力及/或密度，其中該電漿處理包含停止流入該至少一金屬反應氣體，並以由該至少一承載氣體所形成之電漿轟擊該氮化鈦硬罩幕層；以及

進行多次的氮化鈦硬罩幕層之化學氣相沉積及電漿處理循環，以形成複數層氮化鈦硬罩幕層，其中其中每一氮化鈦硬罩幕層係沉積於另一已沉積形成之氮化鈦硬罩幕層上。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之氮化鈦硬罩幕之製造方法，其中每一循環中之電漿處理包含以由氮氣、氬氣、氬氣、氬氣、氬氣或前述之組合所形成之電漿轟擊該氮化鈦硬罩幕層，其中該電漿處理的射頻功率為約 0 Watts 至約 200 Watts，持續約 0 秒至約 20 秒。

9.一種金屬硬罩幕，包括：

一鈦金屬硬罩幕層或一鈿金屬硬罩幕層，其係由使用含金屬氯化物氣體或金屬碳化物氣體之化學氣相沉積沉積形成；

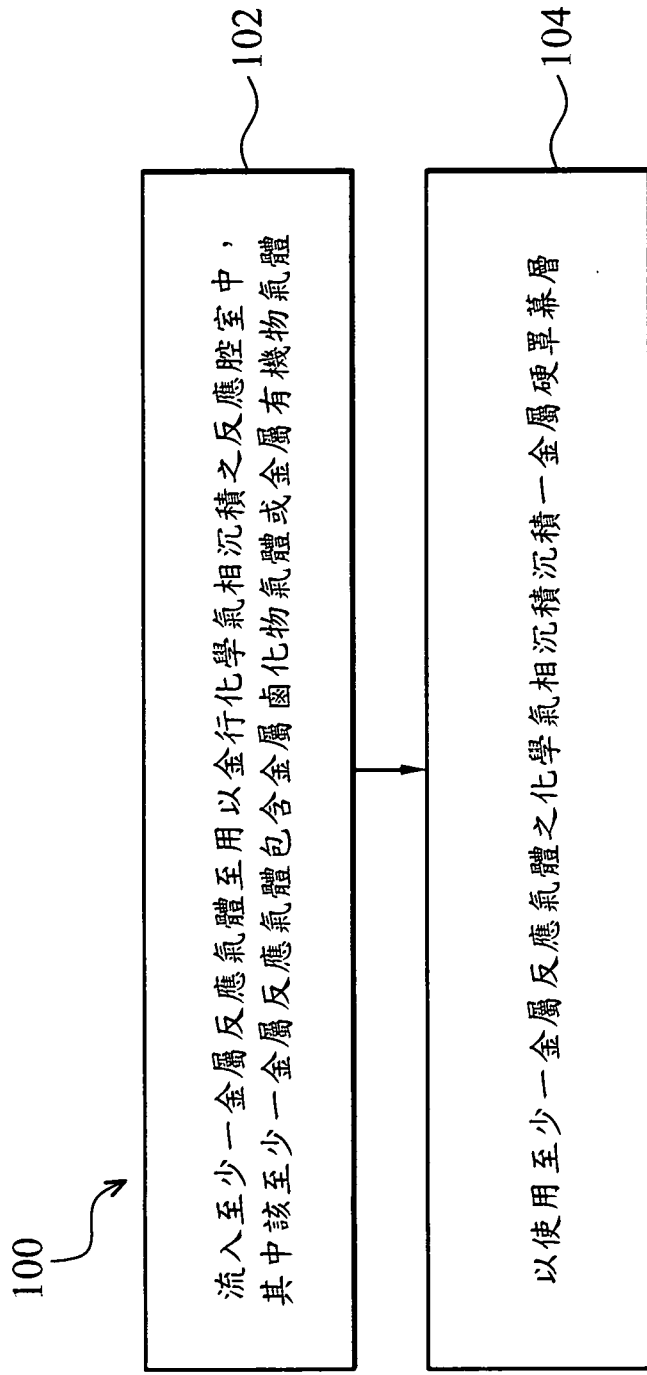
其中該鈦硬罩幕層係由使用鈦鹵化物前驅物或鈦有機物前驅物作為反應氣體之電漿增強式化學氣相沉積或有機金屬化學氣相沉積沉積形成；

其中該鈿硬罩幕層係由使用鈿鹵化物前驅物或鈿有機物前驅物之電漿增強式化學氣相沉積或有機金屬化學氣相沉積沉積形成；

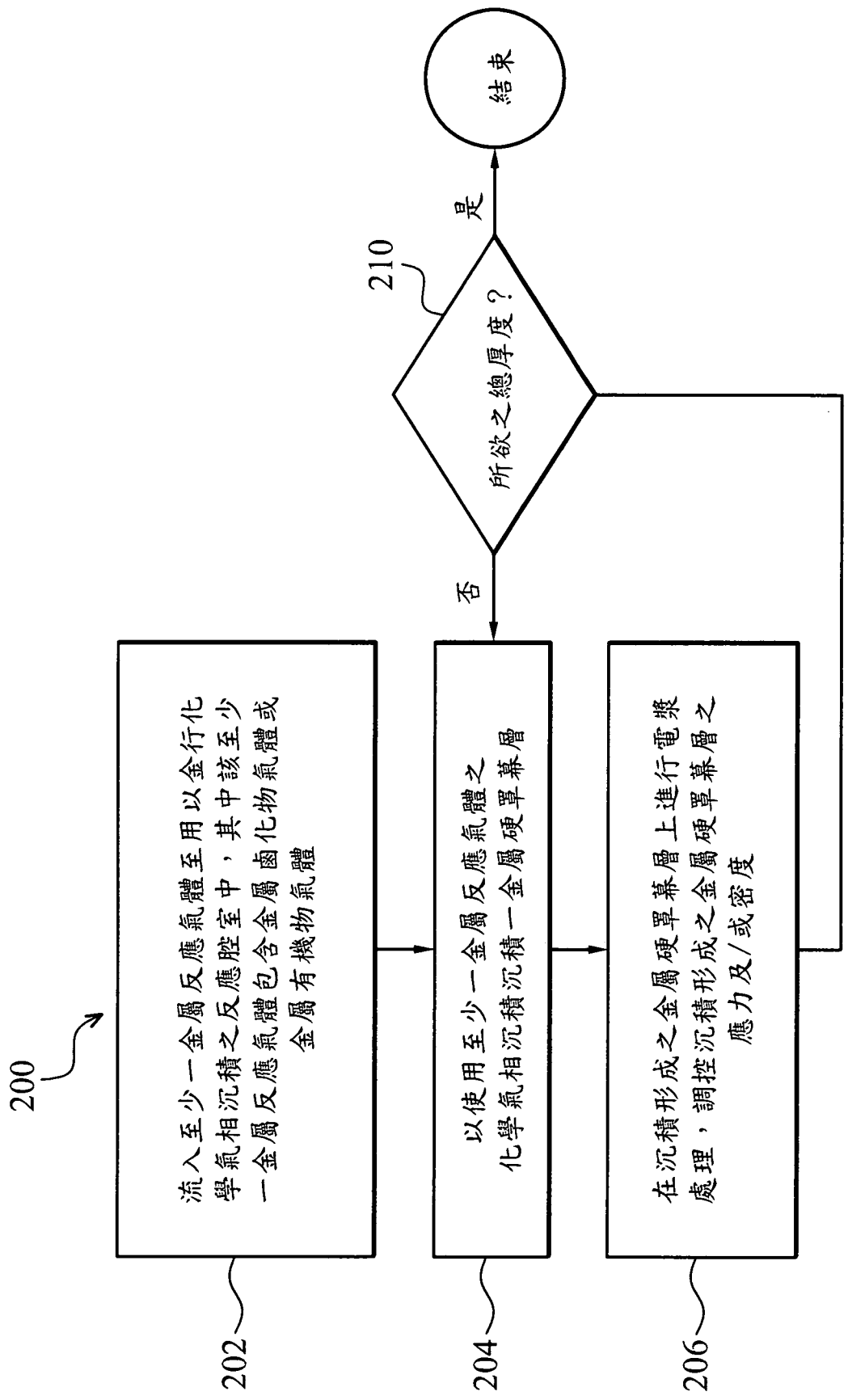
其中該鈦金屬硬罩幕層或該鈿金屬硬罩幕層之密度大於約 4 g/cm^3 ，且應力係調控在約 $1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 及約 $-1\text{E}9 \text{ dyne/cm}^2$ 之間。

103 年 1 月 17 日修正替換頁

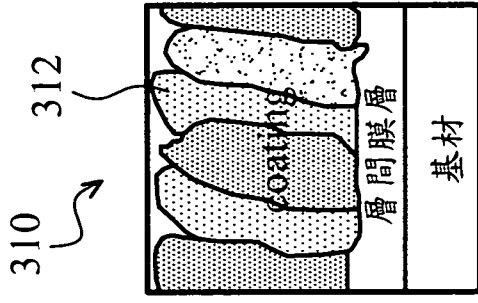
八、圖式：



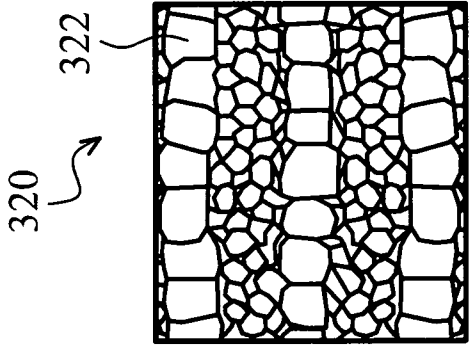
第 1 圖



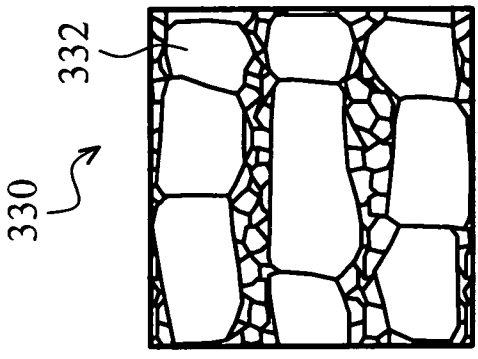
第 2 圖



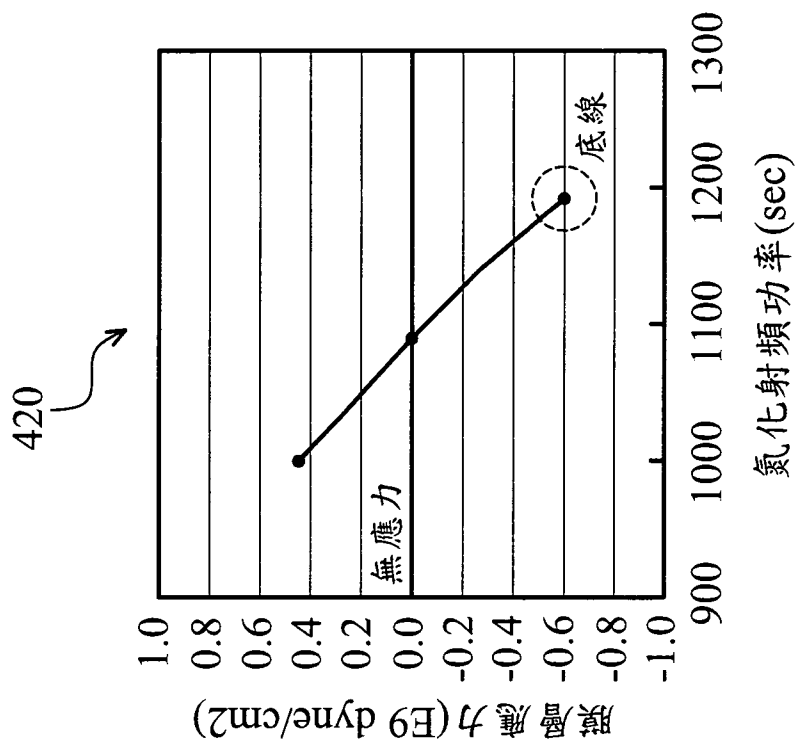
第 3A 圖



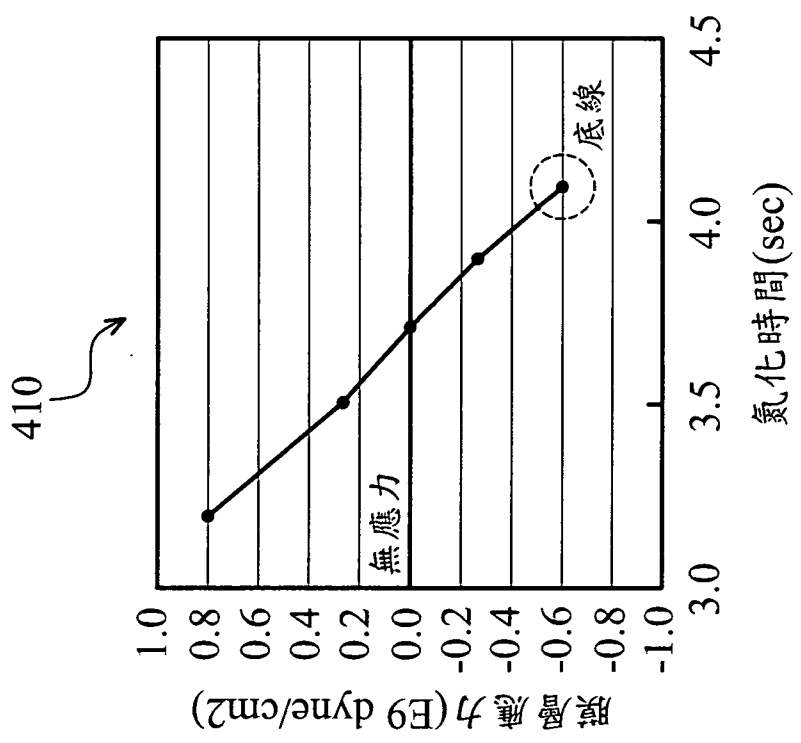
第 3B 圖



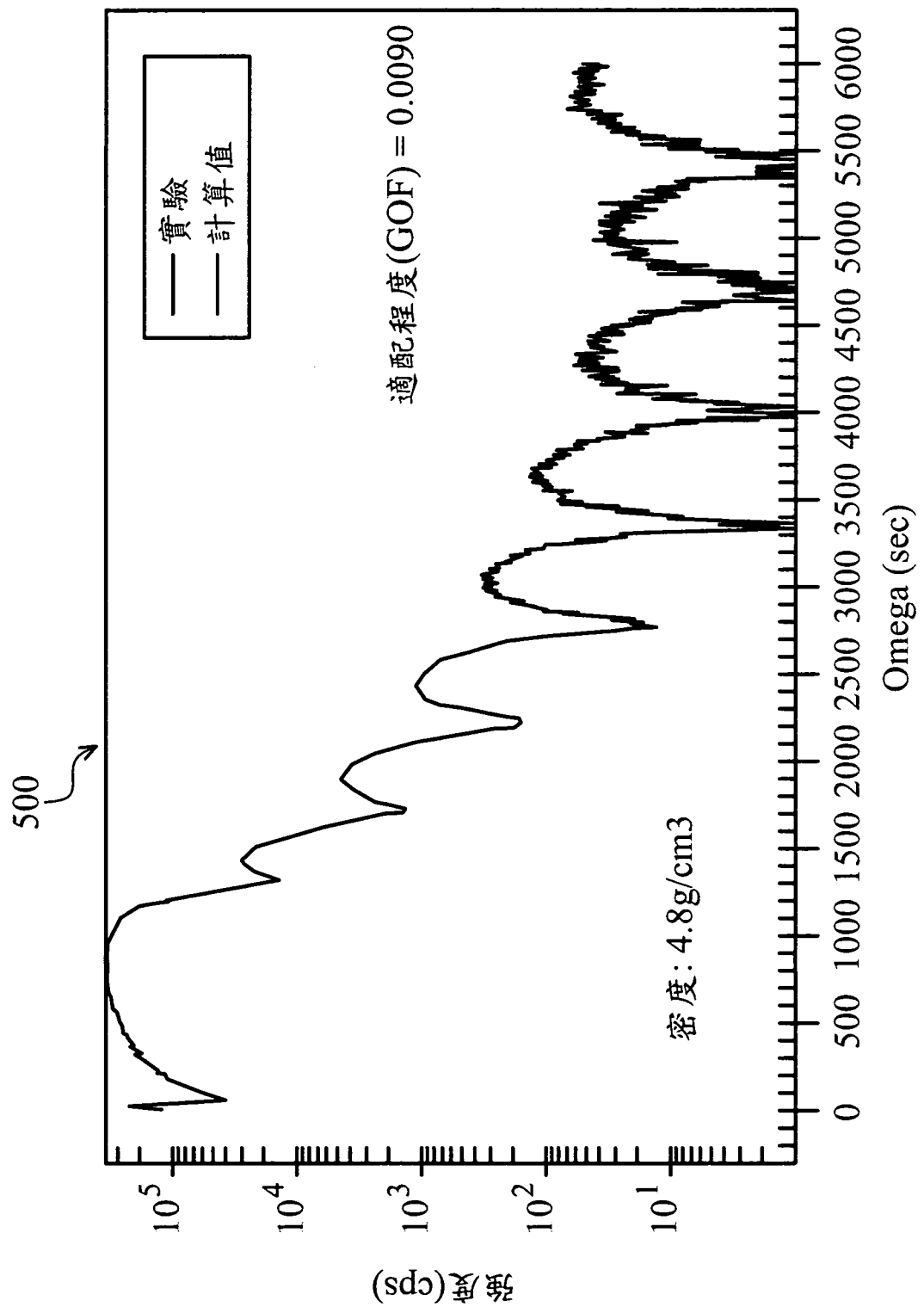
第 3C 圖



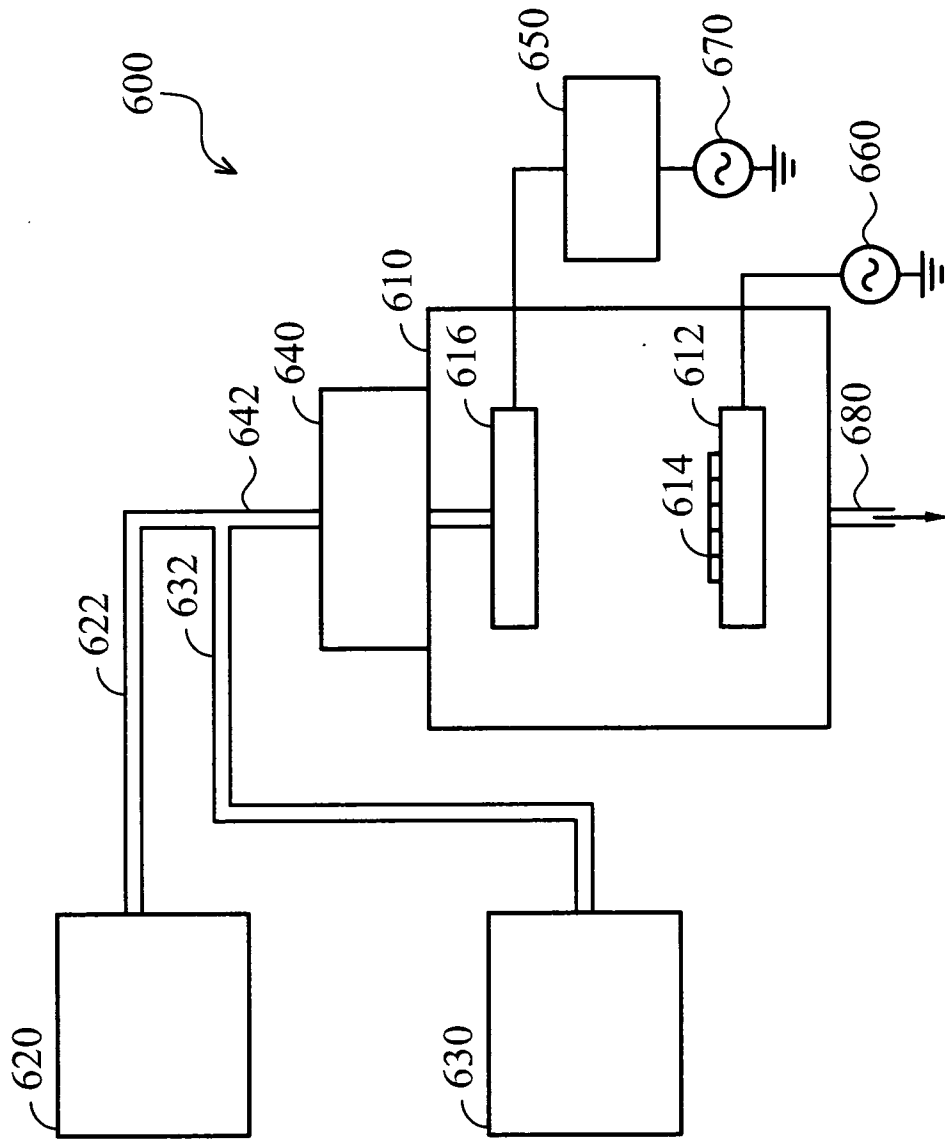
第 4B 圖



第 4A 圖



第 5 圖



第 6 圖