

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：94121576

※申請日期：94.6.28

※IPC 分類：

H01L21/465, B01J21/20

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 3 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】

本發明係關於一種藉由使用對包含氧及氟碳化合物之氣體混合物進行遠端活化所建置的活化氣體來移除表面沉積物的方法。更具體言之，本發明涉及對自該遠室至該等表面沉積物之路徑內部表面進行的富含氟碳化合物電漿預處理。

【先前技術】

用於生產原子氟之遠端電漿源在半導體加工業中廣泛地用於腔室清洗，特定言之用於清洗化學氣相沉積(CVD)及電漿增強化學氣相沉積(PECVD)所用之腔室。使用遠端電漿源避免了某些藉由在該PECVD室內建置一電漿放電來執行清洗時在該就地腔室清洗中發生的對該內部腔室材料之腐蝕。儘管為了該等類型應用而已開發出電容耦合RF(射頻)及電感耦合RF以及微波遠端源，但該行業迅速轉向變壓耦合式電感耦合源，其中該電漿具有一環形組態且充當變壓器之次級線圈。較低頻率之RF動力的使用允許使用磁芯，該磁芯使得電感耦合以相對於電容耦合之方式增強；進而允許更有效地轉移能量至該電漿，而不會發生限制該遠端電漿源腔室內部之壽命的過度離子轟擊。

半導體工業由於種種原因已不再使用氟碳化合物與氧之混合物清洗腔室，該等混合氣體起初為用於就地腔室清洗之主要氣體。首先，自該等製程排放之全球暖化氣體通常遠遠高於三氟化氮(NF₃)製程。NF₃在放電中更易解離且不

藉由產品物質之重新組合而顯著地形成。因此，可更容易地達成低程度之全球暖化排放。反之，氟碳化合物在放電中更難分解並經重新組合形成諸如四氟甲烷(CF₄)之比其它氟碳化合物更難分解的物質。

其次，通常發現氟碳化合物放電產生需要更頻繁地濕式清洗以移除該等反覆乾洗後堆積之沉積物的"聚合物"沉積物。氟碳化合物清洗沉積"聚合物"更傾向於在清洗過程中未有離子轟擊發生之遠端清洗中發生。該等觀察結果阻止該行業發展基於氟碳化合物原料氣之工業製程。事實上，該PECVD設備製造者測試了基於氟碳化合物放電之遠端清洗，但由於在該處理腔室中之聚合物沉積物至今仍未成功。

然而，若可解決上述該兩個缺點，則氟碳氣體因其低成本及低毒性而為合意的。

儘管先前已進行關於添加氮之全氟碳/氧放電之工作以加強該氮化矽之蝕刻。該加強被視為由該放電形成NO之結果，該NO又與在氮化矽表面上之N進行反應，其後Si原子有效氟化以形成揮發性產物。C.H. Oh等人Surface and Coatings Technology 171 (2003) 267。

【發明內容】

本說明係關於一種用於移除表面沉積物之方法，該方法包含：(a)在一遠室中活化一包含氟碳化合物及視情況的氧之預處理氣體混合物，其中該氧與氟碳化合物之莫耳比小於1:1；及其後(b)使該經活化預處理的氣體混合物與自該遠室至該等表面沉積物之路徑的內部表面之至少一部分接

觸；(c)在該遠室中活化一包含氧及氟碳化合物(其中該氧與氟碳化合物之莫耳比為至少1:3)之清洗氣體混合物；及其後(d)使該經活化之清洗氣體混合物通過該路徑；(e)使該經活化之清洗氣體混合物與該等表面沉積物接觸並藉此移除至少某些該等表面沉積物。

【實施方式】

在本發明中經移除之表面沉積物包含彼等通常藉由化學氣相沉積或電漿增強化學氣相沉積或類似製程沉積之材料。該等材料包括矽、摻雜矽、氮化矽、鎢、二氧化矽、氮氧化矽、碳化矽及各種稱為低K材料之矽氧化合物，諸如FSG(氟矽酸鹽玻璃)及SiCOH或包括Black Diamond (Applied Materials)、Coral(Novellus Systems)及Aurora(ASM International)之PECVD OSG。

本發明之一實施例為自製造電子裝置中所用之處理腔室的內部移除表面沉積物。該處理腔室可為一化學氣相沉積(CVD)腔室或一電漿增強化學氣相沉積(PECVD)腔室。

本發明之製程涉及一使用足夠動力以形成一經活化之氣體混合物的活化步驟。活化可藉由任何允許達到解離該原料氣之大部分的方法(諸如RF能量、DC能量、雷射照明及微波能量)而達成。所得之電漿的中性溫度取決於動力及在該遠室中氣體混合物之滯留時間。在特定動力輸入及條件下，中性溫度將隨著滯留時間變長而升高。此處，經活化之清洗氣體混合物的較佳中性溫度為約3,000 K以上。在適當條件下(考慮動力、氣體組成、氣體壓力及氣體滯留時

間)，例如使用八氟環丁烷，中性溫度可達到至少約6000 K。

該經活化之氣體形成於處理腔室外部之一遠室中，但緊鄰該處理腔室。該遠室係藉由任何允許將該經活化之氣體自該遠室轉移至該處理腔室的構件連接至該處理腔室。該遠室及用於將該遠室與該處理腔室連接之構件由在該領域中已知能夠包含經活化之氣體混合物之材料構成。舉例而言，鋁及不銹鋼常用於腔室組件。有時在內部表面塗覆 Al_2O_3 以降低該表面再結合。

一經活化以處理該路徑之內部表面的預處理氣體混合物包含氟碳化合物及視情況的氧，其中一活化清洗氣體通過該路徑以到達該處理腔室。一較佳預處理氣體混合物具有小於1:1之氧對氟碳化合物的莫耳比。一更佳之預處理氣體混合物不包含氧。

一經活化以移除該表面沉積物之清洗氣體混合物包含氧及氟碳化合物。一較佳清洗氣體混合物具有至少1:3之氧對氟碳化合物的莫耳比。一更佳之清洗氣體混合物具有至少自約2:1至約20:1之氧對氟碳化合物的莫耳比。

本發明之氟碳化合物在本文中係指包含C及F之化合物。在本發明中較佳之氟碳化合物係為全氟碳化合物。本發明中之全氟碳化合物在本文中係指包含C、F及視情況的氧之化合物。該等全氟碳化合物包含，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、羰基氟化物及八氟四氫呋喃。

該經活化以形成預處理氣體混合物或清洗氣體混合物之

氣體混合物可進一步包含諸如氫及氬之載氣。

本發明之一較佳實施例為一種用於自製造電子裝置中使用之處理腔室的內部移除表面沉積物的方法，該方法包含：(a)在一遠室中活化一包含全氟碳化合物且無氧的預處理氣體混合物；(b)使該經活化預處理氣體混合物與自該遠室至該等表面沉積物之路徑的內部表面之至少一部分接觸；(c)在該遠室中，在充足時間內使用充足之動力活化一包含氧及全氟碳化合物(其中氧與全氟碳化合物之莫耳比為至少1:3)之清洗氣體混合物，使得該氣體混合物達到一至少約3,000 K之中性溫度，以形成一經活化之清洗氣體混合物；及其後(d)使該經活化清洗氣體混合物與該沉積室之內部接觸並藉此移除至少某些該等表面沉積物。

已發現一對自該遠室至該等表面沉積物之路徑的內部表面進行之富含氟碳化合物電漿預處理可加快蝕刻速率。藉由"富含氟碳化合物電漿"，其意謂活化包含氟碳化合物及視情況的氧(其中氧與氟碳化合物之莫耳比小於約1:1)之該氣體混合物以形成一電漿。在本發明之一實施例中，如實例1中所描述，在該清洗氣體混合物係由O₂、Zyron[®] C318N4(C₄F₈)及氬(Ar)組成時，迅速關閉及開放氧閥數秒可加快蝕刻速率。在本發明之另一實施例中，如實例2及實例3中所描述，一由氟碳化合物及氬組成之預處理氣體混合物被活化並通過熱交換器，該熱交換器為自該遠室至該等表面沉積物之路徑的一部分。此處理亦可加快蝕刻速率。

亦發現在本發明之類似條件下，可克服該全氟碳化合物

對應於該在排放氣體中 COF_2 及 O_2 濃度變化趨於穩定。在450秒時關閉該RF動力。

實例2

此試驗係經設計用以量測富含氟碳化合物電漿處理對於該裝置之內部表面的效果。根據如下描述之條件，該蝕刻速率在該富含氟碳化合物電漿處理前量測為900埃/分鐘(Angstrom/min)。該原料氣由 O_2 、Zyron[®] 8020(C_4F_8)及氫組成，其中 O_2 流動速率為1750 sccm，氫流動速率為2000 sccm， C_4F_8 流動速率為250 sccm。腔室壓力為2托(torr)。該原料氣藉由400 KHz 8.8 KW RF動力活化至一估計為5000 K之中性溫度。該經活化之氣體接著通過該熱交換器連接，進入該處理腔室並在控制於 100°C 之溫度下蝕刻該座架上之 SiO_2 表面沉積物。

然後，由富含氟碳化合物電漿來處理位於該遠端電漿源與該處理腔室之間的熱交換器連接。用於該處理之原料氣混合物係由250 sccm Zyron[®] 8020及2000 sccm氫組成。藉由400 KHz 7.0 KW RF動力活化後，該氣體混合物通過該熱交換器達2分鐘。

此處理後，在與該處理前之相同條件下再次量測該蝕刻速率。發現該蝕刻速率為1350埃/分鐘(Angstrom/min)，較之處理前之速率高30%。

實例3

此試驗係經設計以量測富含氟碳化合物電漿處理對於該裝置之內部表面的效果。根據如下描述之條件，該蝕刻速

I281715

- 4 磁性核心
- 5 冷卻水
- 6 處理室
- 7 晶圓
- 8 溫度控制座架
- 9 氣體
- 10 泵

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種經改良之遠端電漿清洗方法，其係用於自一表面(諸如在製造電子裝置中使用之沉積室的內部)移除表面沉積物。該改良涉及對自該遠室至該等表面沉積物之路徑內部表面進行的富含氟碳化合物電漿預處理。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種用於移除表面沉積物之方法，該方法包含：
 - (a)在一遠室(remote chamber)中活化一包含氟碳化合物及視情況的氧之預處理氣體混合物，其中氧與氟碳化合物之該莫耳比小於1:1；及隨後
 - (b)使得該經活化之預處理氣體混合物與自該遠室至該等表面沉積物之路徑之內部表面的至少一部分相接觸；
 - (c)在該遠室中活化一包含氧及氟碳化合物之清洗氣體混合物，其中氧與氟碳化合物之該莫耳比為至少1:3；及隨後
 - (d)使得該經活化之清洗氣體混合物通過該路徑；
 - (e)使得該經活化之清洗氣體混合物與該等表面沉積物相接觸並藉此移除至少某些該等表面沉積物。
2. 如請求項1之方法，其中該預處理氣體混合物不含氧氣。
3. 如請求項1之方法，其中該等表面沉積物係自一用於製造電子裝置之沉積室的內部移除。
4. 如請求項1之方法，其中藉由一RF動力源、一DC動力源或一微波動力源活化該氣體混合物。
5. 如請求項1之方法，其中該經活化之清洗氣體混合物的中性溫度為至少約3000 K。
6. 如請求項1之方法，其中該氟碳化合物為一全氟碳化合物。
7. 如請求項1之方法，其中該氣體混合物進一步包含一載氣。

8. 如請求項1之方法，其中該表面沉積物係選自由下列各物組成之群：矽、摻雜矽、氮化矽、鎢、二氧化矽、氮氧化矽、碳化矽及各種稱作低K材料之矽氧化合物。
9. 如請求項1之方法，其中該清洗氣體混合物之氧與氟碳化物之莫耳比為至少自約2:1至約20:1。

十一、圖式：

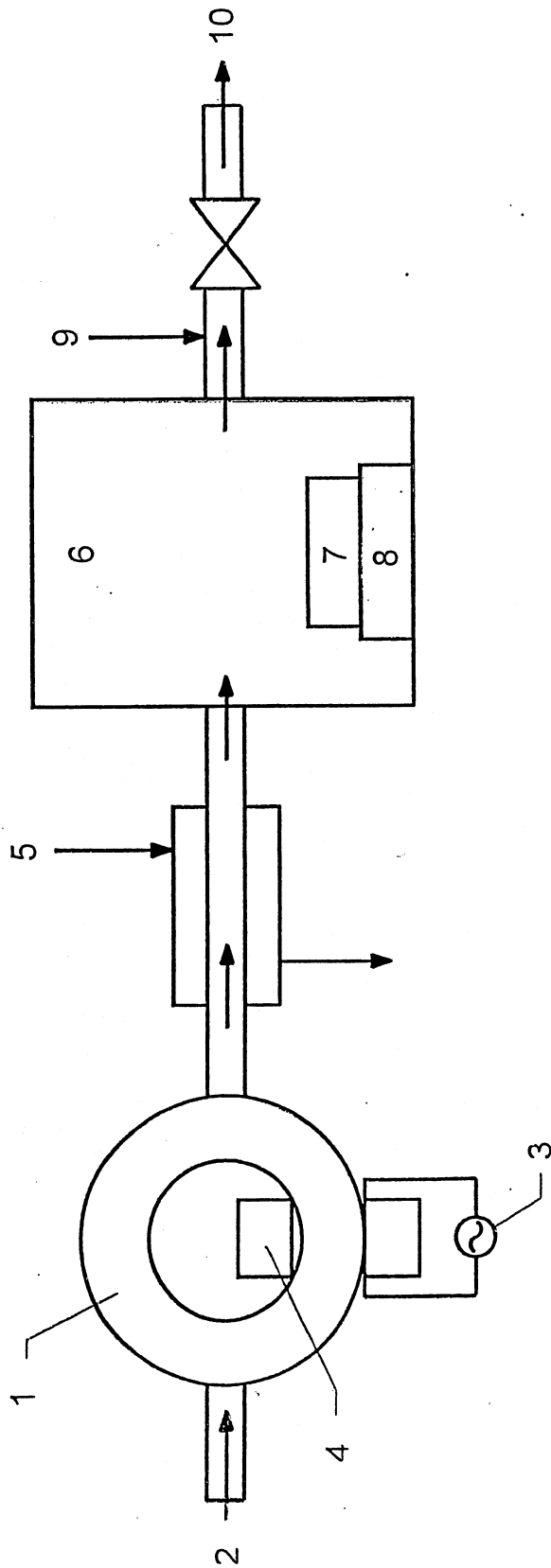


圖1

排出氣體之 FTIR 量測

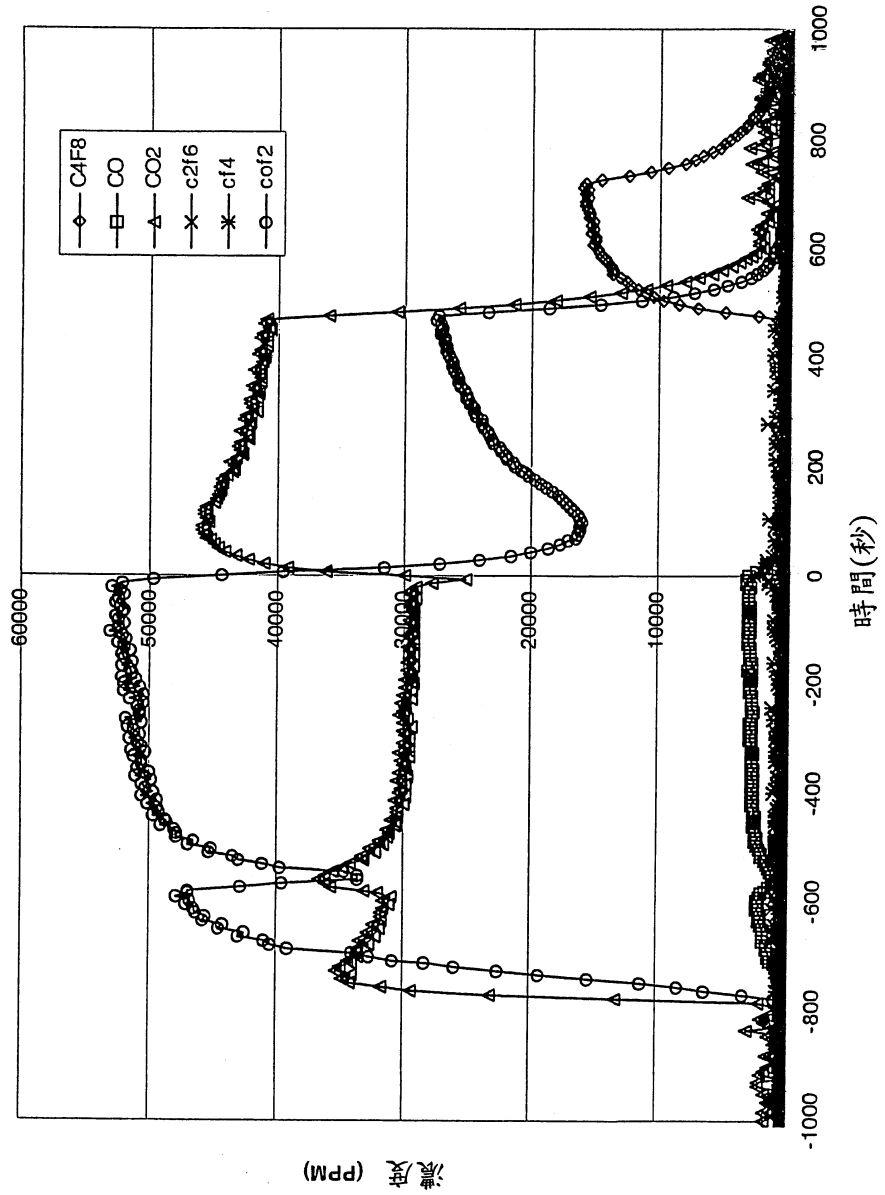


圖 2A

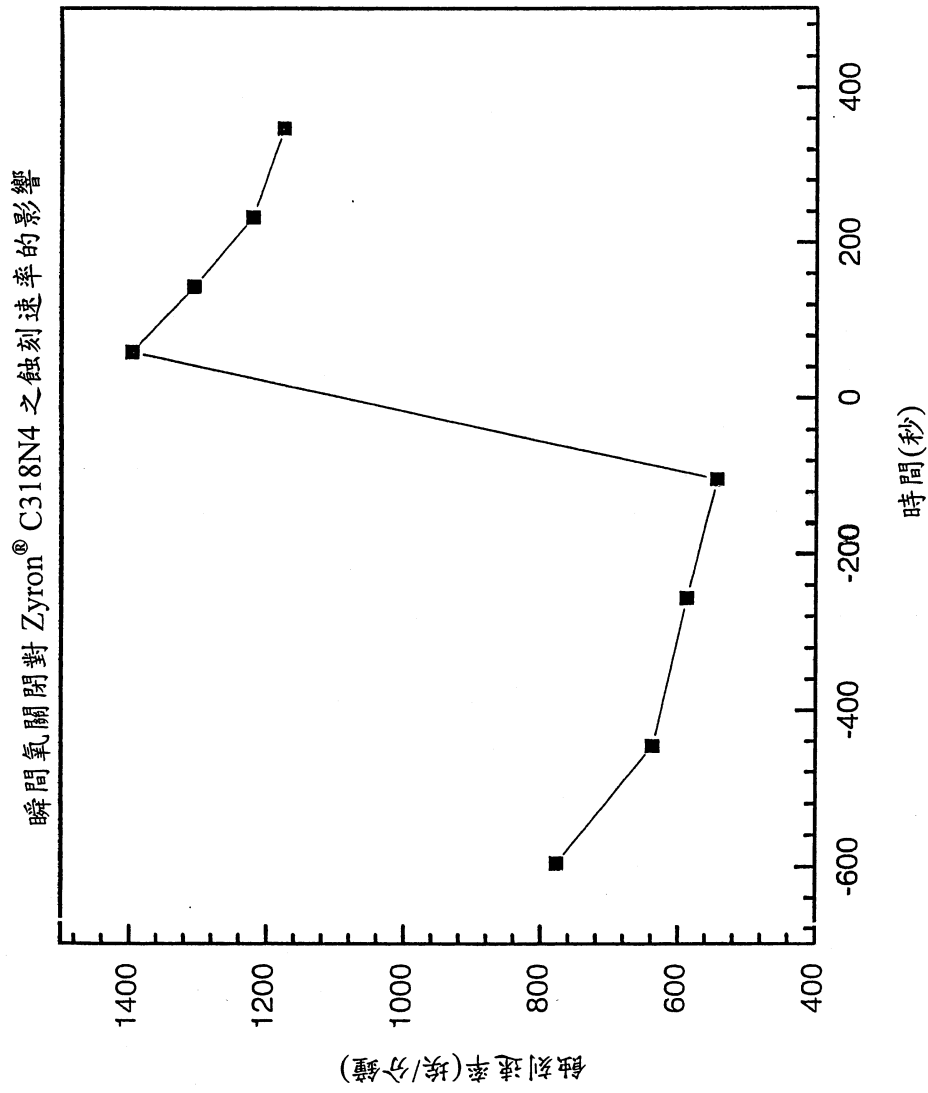


圖 2B

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：

1	電漿源
2	進料氣體
3	射頻動力
4	磁性核心
5	冷卻水
6	處理室
7	晶圓
8	溫度控制座架
9	氣體
10	泵

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)

之缺點(意即全球暖化氣體排放及聚合物沉積)。在本發明之清洗製程中，在處理腔室之內部表面上未發現顯著之聚合物沉積物。如圖2A所示，該全球暖化氣體排放亦極低。

下列實例意欲說明本發明而無意於限制：

實例

圖1展示了遠端電漿源及用於量測蝕刻速率、電漿中性溫度及廢氣排放之裝置的示意圖。該遠端電漿源為由MKS Instruments, Andover, MA, USA製造之市售環形MKS ASTRON[®] *ex*反應性氣體發生裝置。該等進料氣體2(諸如氧氣、氟碳化合物、氫氣)自左側饋入該遠端電漿源1，並通過其中藉由400 KHz射頻動力3放電以形成一經活化之氣體混合物的環形放電處。使用磁性核心增進有關電容耦合之誘電耦合。該氧係由Airgas製造，具有99.999%之純度。該氟碳化合物係具有最少99.99體積%八氟環丁烷之Zyron[®] C318N4，及具有最少99.9體積%八氟環丁烷之Zyron[®] 8020，二者均係由DuPont製造且以汽缸供應。在該等實例中之氮源係由Airgas製造之具有4.8級的氮氣及由Airgas製造之具有5.0級的氫。該經活化之氣體接著通過一經水冷卻5冷卻之鋁熱交換器以降低該鋁處理腔室之熱負荷。覆蓋有表面沉積物之晶圓7置放於該處理腔室6中之一溫度控制座架8上。該中性溫度係藉由光學放射光譜(OES)量測，其中諸如C₂及N₂之二原子物種的轉振過渡頻帶理論上擬合以產生中性溫度。亦見於B. Bai及H. Sawin, Journal of Vacuum Science & Technology A 22 (5), 2014 (2004)，其以引用的方

式併入本文中。藉由經活化氣體對表面沉積物之蝕刻速率係藉由該處理腔室中之干涉量測設備來量測。在泵10入口處添加 N_2 氣體9以稀釋該產物至一適於FTIR量測之合適濃度，且以在使用濕泵之情形中降低該泵10中之產物的意外中止(hang-up)。使用FTIR來量測該泵排出氣體中之物種濃度。

實例1

已發現在使用一段時間後，Zyron[®] C318N4之蝕刻速率將降低至約先前速率之一半。同時在排出氣體中觀測到更大量之 COF_2 。亦發現迅速關閉及開放該氧閥數秒可提高該蝕刻速率回至先前水平。

在此試驗中，該原料氣由 O_2 、Zyron[®] C318N4(C_4F_8)及氫組成，其中 O_2 流動速率為1750 sccm(每分鐘標準立方公分)，氫流動速率為2000 sccm， C_4F_8 流動速率為250 sccm。腔室壓力為2托(torr)。在-800秒處打開該400 KHz 8.9 KW RF動力且該原料氣經活化至一估計為5000 K之中性溫度。該經活化之氣體接著進入該處理腔室並在控制於 $100^\circ C$ 之溫度下蝕刻該座架上之 SiO_2 表面沉積物。在零秒時，關閉該氧閥兩秒鐘後再打開。此給氧進料瞬變之結果為，該 COF_2 排放突然降低且該 CO_2 排放增加以維持該碳質量平衡。此瞬變後， COF_2 濃度緩慢增加而 CO_2 濃度緩慢降低。然而，五分鐘後，該 COF_2 及 CO_2 之排放濃度持平且不表現出回到 O_2 誘導瞬變前之先前水平。圖2A展示結果。如圖2B所示，蝕刻速率在氧瞬間關閉時躍高。該蝕刻速率然後緩慢降低且

率在該富含氟碳化合物電漿處理前量測為850埃/分鐘(Angstrom/min)。該原料氣由 O_2 、 C_3F_8 及氫組成，其中 O_2 流動速率為1000 sccm，氫流動速率為2750 sccm， C_3F_8 流動速率為250 sccm。腔室壓力為2托(torr)。該原料氣藉由400 KHz 6.0 KW RF動力活化至一估計為4500 K之中性溫度。該經活化之氣體接著通過該熱交換器連接，進入該處理腔室並在控制於 $100^\circ C$ 之溫度下蝕刻該座架上之 SiO_2 表面沉積物。

然後經由富含氟碳化合物電漿來處理位於該遠端電漿源與該處理腔室之間的熱交換器連接。用於該處理之原料氣混合物由250 sccm C_3F_8 及2750 sccm氫組成。藉由400 KHz 5.0 KW RF動力活化後，該氣體混合物通過該熱交換器達兩分鐘。

此處理後，在與該處理前的相同條件下再次量測蝕刻速率。發現該蝕刻速率為1150埃/分鐘(Angstrom/min)，較之處理前之速率高30%。

【圖式簡單說明】

圖1為一適用於實施本製程之裝置的示意圖。

圖2A及2B為瞬間氧關閉對藉由FTIR量測之Zyron[®] C318N4(C_4F_8)之(2A)氣體排放、(2B)蝕刻速率的影響。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|------|
| 1 | 電漿源 |
| 2 | 進料氣體 |
| 3 | 射頻動力 |