



(21)申請案號：101141568 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : *H01L21/306 (2006.01)* *H01L21/3105(2006.01)*

(30)優先權：2011/11/08 美國 13/291,286

(71)申請人：應用材料股份有限公司(美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)  
美國

(72)發明人：李光德道格拉斯 LEE, KWANGDUK DOUGLAS (KR)；拉提蘇哈 RATHI, SUDHA (US)；程秋 CHAN, CHIU (US)；西蒙斯馬丁 J SEAMONS, MARTIN J. (US)；金秉憲 KIM, BOK HOEN (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US	5382316	US	6500357B1
US	2005/0202683A1	US	2006/0019033A1
US	2007/0068558A1	US	2008/0230008A1
US	2011/0108058A1		

審查人員：邱青松

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：5 共 33 頁

(54)名稱

使用水蒸氣處理將材料層從基材移除的方法

METHODS OF REMOVING A MATERIAL LAYER FROM A SUBSTRATE USING WATER VAPOR TREATMENT

(57)摘要

本發明的實施例大體上關於透過使用水蒸氣電漿處理而移除及/或清洗上面配置有不同材料層的基材表面的方法。一個實施例中，清洗基材表面的方法包括以下步驟：將基材定位至處理腔室中，該基材具有介電層，該介電層配置在該基材上並且在該基材上形成多個開口；將配置在該基材上的該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣是被供應進入該腔室中而在該水蒸氣中形成電漿；將該腔室中的製程壓力維持在約 1 托至約 120 托之間；以及清洗形成在該基材上的該接觸結構。

Embodiments of the invention generally relate to methods of removing and/or cleaning a substrate surface having different material layers disposed thereon using water vapor plasma treatment. In one embodiment, a method for cleaning a surface of a substrate includes positioning a substrate into a processing chamber, the substrate having a dielectric layer disposed thereon forming openings on the substrate, exposing the dielectric layer disposed on the substrate to water vapor supplied into the chamber to form a plasma in the water vapor, maintaining a process pressure in the chamber at between about 1 Torr and about 120 Torr, and cleaning the contact structure formed on the substrate.

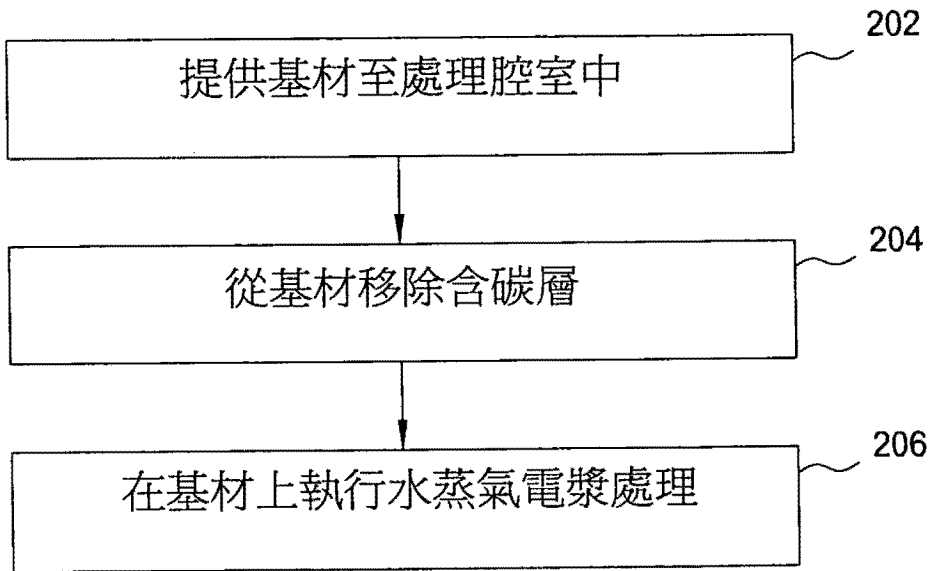
指定代表圖：

符號簡單說明：

200 . . . 方法

202-206 . . . 步驟

200



第2圖

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

使用水蒸氣處理將材料層從基材移除的方法

METHODS OF REMOVING A MATERIAL LAYER FROM A  
SUBSTRATE USING WATER VAPOR TREATMENT

## 【技術領域】

【0001】 本發明的實施例大體上關於從半導體基材移除材料層的方法，更特定而言，是關於使用水蒸氣電漿處理從半導體基材移除硼碳層的方法。

## 【先前技術】

【0002】 一般透過形成一系列介電層與導電層以建立由介電材料所分隔的導電層三維網絡，而製造積體電路與半導體元件的互連結構。該互連結構可透過使用例如鑲嵌結構而製造，在該鑲嵌結構中，諸如低 k 介電層的介電層形成在一或多個導電插塞或次層頂上。爲了對導電次層形成電連接，介電質經圖案化與蝕刻而界定穿過該介電層的介層窗開口。當在介電層中形成開口時，經常使用光阻層或硬光罩層協助將特徵及/或開口轉移至介電層中。在介電層內形成開口使一部分的導電線暴露。因此，可靠地形成這些互連特徵是確保個別基材上及每一晶粒中形成的元件之品質、性能與可靠度的重要因素。

【0003】 積體電路與半導體元件的市場持續需要更快的電路系統與更大的電路密度，例如，在單一晶片上納入數百萬個

部件。所以，積體電路部件的尺寸縮小，且用於製造此類部件的材料的选择變得愈來愈重要。例如，在積體電路上的部件之間提供導電路徑的低電阻率的金屬互連件（諸如銅與鋁）現在需要在金屬互連件之間有低介電常數層（例如具有 $\leq 4$ 的介電常數），以提供絕緣的金屬間層，以減少相鄰金屬線之間的電容耦合，從而在相同線寬下實現可靠的性能。

**【0004】** 習知上用作介電層的低 k 材料在除其他材料之外特別包括無摻雜的矽玻璃（USG）、氟摻雜的矽玻璃（FSG）、碳摻雜的二氧化矽（SiOC）以及聚四氟乙烯，這些材料沉積成基材上的膜。將導電層形成於蝕刻所界定的介電層上之前，期望清洗介電膜的頂表面以移除殘餘的污染物，諸如來自蝕刻及/或灰化製程的原生氧化物及/或有機材料。移除污染物減少待沉積的導電層之介面處的接觸電阻及/或防止所述介面處的黏著損失。

**【0005】** 預清洗程序可用於在沉積導電層之前從介電膜表面移除污染物。然而，習知的用於預清洗介電層的清洗製程（諸如濕式清洗製程或其他製程）可能會在後續的導電層沉積之前損害或再度濺射介電膜表面，或者在處理腔室中生成不想要的帶電荷粒子。就此而言，藉由使用習知技術清洗的低 k 介電膜可能造成膜的劣化及缺陷。此外，碳摻雜的低 k 材料傾向經歷碳空乏或「k 損失」，其中低 k 材料的介電常數在暴露至清洗程序所用的電漿後增加。於是，清洗程序後，非期望的串擾以及 RC 延遲變得更加嚴重。

**【0006】** 再者，對於用於使特徵及/或開口轉移進入介電層的

光阻層及/或硬光罩層而言，期望有適合的移除製程清洗或移除該光阻層及/或硬光罩層，而不損害下面的介電層，或不負面地造成介電層中的膜劣化與缺陷。例如，已證實硼碳膜（諸如硼碳層）相較於非晶形碳在蝕刻製程期間用作為硬光罩時具有更卓越的圖案化性能。但是，硼碳膜不容易剝除。用於移除硼碳膜的過度劇烈的電漿移除製程可能導致腐蝕半導體基材上亦常見的介電材料、暴露的金屬表面或嵌入的金屬，從而非期望地導致劣化元件結構且導致元件性能失效。

**【0007】** 此外，當電路密度增加以用於下一代元件時，互連件（諸如介層窗、溝槽、開口、觸點、閘極結構與其他特徵）以及互連件間介電材料的寬度減少至 45 nm 與 32 nm 之尺寸，然而介電層的厚度維持實質上恆定，於是增加了特徵的深寬比，這些特徵諸如深接觸結構、複雜的高 k、金屬閘極膜堆疊及/或三維記憶體堆疊與類似物。許多傳統清洗製程具有從次微米結構移除殘餘物的難處，該次微米結構中，深寬比超過 4:1 或具有畸零的幾何形狀。

**【0008】** 因此，需要一種移除或清洗基材表面的改良方法。

#### **【發明內容】**

**【0009】** 本發明的實施例大體上關於透過使用水蒸氣電漿處理而移除殘餘物及/或清洗上面配置基材表面的方法。一個實施例中，用於清洗基材表面的方法包括以下步驟：將基材定位至處理腔室中，該基材具有介電層，該介電層配置在該基材上並且在該基材上形成多個開口；將配置在該基材上的該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣是被供應進入該腔室中而在

該水蒸氣中形成電漿；將該腔室中的製程壓力維持在約 1 托至約 120 托之間；以及清洗形成在該基材上的該接觸結構。

**【0010】** 另一實施例中，用於清洗基材表面的方法包括以下步驟：於腔室中定位具有介電層的基材，該介電層配置在該基材上；將該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣被供應進入該腔室而在該水蒸氣中形成電漿；控制該介電層的表面具有低於約 40 度的溼潤角；以及從該基材清洗該介電層。

**【0011】** 於再一實施例中，用於清洗處理腔室的方法包括以下步驟：提供具有含硼碳的殘餘物的處理腔室，該等殘餘物形成於該處理腔室的內部；供應水蒸氣進入該處理腔室以在該水蒸氣中形成電漿，該水蒸氣是由耦接至該處理腔室的水蒸氣生成器所生成；以及從該處理腔室移除該等含硼碳的殘餘物。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0012】** 藉由參考實施例（一些實施例說明於附圖中），可獲得於上文中簡要總結的本發明之更特定的說明，而能詳細瞭解上述的本發明之特徵。然而應注意附圖僅繪示此發明的典型實施例，因而不應將該等附圖視為限制本發明之範疇，因為本發明可容許其他等效實施例。

**【0013】** 第 1 圖描繪可用於操作此發明的設備的示意圖；

**【0014】** 第 2 圖描繪根據本發明的一個實施例的清洗製程的流程圖；

**【0015】** 第 3A 圖至第 3B 圖描繪根據第 2 圖之方法對併入硼摻雜之碳層的基材結構進行清潔的一系列示意剖面圖；

【0016】 第 4A 圖至第 4B 圖是根據本發明一個實施例的與不同液體前驅物接觸的基材表面的剖面圖，該基材表面具有不同的溼潤角；以及

【0017】 第 5 圖是具有高深寬比特徵的複合結構的剖面圖，該等特徵形成在用於場效電晶體的接觸結構上，該複合結構可有在該複合結構上執行的水蒸氣電漿處理製程。

【0018】 爲了助於瞭解，如可能則使用相同的元件符號標注共通於該等圖式的相同元件。應考量在一個實施例中所揭露的元件與特徵可有利地併入其他實施例中，而無需進一步記載。

#### 【實施方式】

【0019】 本發明的實施例大體上關於透過使用水蒸氣電漿處理而移除及/或清洗上面配置有材料層的基材表面的方法。一個實施例中，該材料層是含碳層。另一實施例中，該材料層是含硼碳層。又一實施例中，該材料層可以是如所需的任何適合的材料。該等方法可用於使用水蒸氣電漿處理而移除上面配置有材料層的基材表面。該材料層移除製程也可包括於移除材料層之前的視情況任選的含碳材料層移除製程。本發明的實施例可在 Producer® SE 或 Producer® GT 腔室中操作，該等腔室可購自美國加州 Santa Clara 的應用材料公司。應考量，其他腔室（包括其他製造商所生產的腔室）可受惠於在此描述的實施例。

【0020】 第 1 圖是基材處理系統 132 的示意圖，該基材處理系統 132 可用於執行根據本發明實施例的清洗/移除製程。可

用於操作本發明的基材處理系統 132 的一個範例之細節描述於共同讓渡的美國專利 6,364,954 中，該專利於 2002 年 4 月 2 日頒發給 Salvador 等人。可用於操作本發明的系統之其他範例包括 CENTURA®及 Producer® SE 或 Producer® GT 沉積系統，這些系統皆可購自美國加州 Santa Clara 的應用材料公司。應考量，其他處理系統（包括其他製造商所生產的處理系統）可適於操作本發明。

**【0021】** 處理系統 132 包括處理腔室 100，該處理腔室 100 耦接氣體分配盤 130 與控制器 110。該處理腔室 100 大體上包括界定內部空間 126 的頂部 124、側邊 101 以及底壁 122。水蒸氣生成（water vapor generating (WVG)）系統 152 耦接處理系統 132，該水蒸氣生成系統 152 與處理腔室 132 內所界定的內部空間 126 流體連通。WVG 系統 152 藉由催化  $O_2$  與  $H_2$  反應而生成超高純度的水蒸氣。或者，如需要，WVG 系統 152 也可透過直接將水（ $H_2O$ ）氣化成的水蒸氣而生成水蒸氣。一個實施例中， $H_2$  與  $O_2$  各自以範圍在約 1 sccm 至約 30000 sccm 之間的速率流進 WVG 系統 152。在其中需要富含  $O_2$  的水蒸氣的實施例中，將  $O_2$  流設得高於  $H_2$  流，反之亦然。一旦確定期望的  $H_2/O_2$  濃度，各流速可成比例地改變，而以相同或不同的  $H_2/O_2$  濃度調整向外流動的水蒸氣。

**【0022】** 一個實施例中，WVG 系統 152 具有襯有催化劑的反應器或催化劑匣筒，在該襯有催化劑的反應器或催化劑匣筒中，透過化學反應生成水蒸氣。該催化劑可包括金屬或合金，諸如鈀、鉑、鎳、前述金屬之組合以及前述金屬之合金。超



高純度的水在清洗製程中是理想的，以消除形成至下面介電層（該介電層配置在基材 190 上）的非期望的污染或純質。一個實施例中，爲了防止未反應的  $H_2$  向下游流動，使  $O_2$  流過 WVG 系統 152 五秒。接著，使  $H_2$  進入反應器約 5 秒。 $H_2$  與  $O_2$  之間的催化反應是瞬間的，所以水蒸氣在  $H_2$  與  $O_2$  抵達反應器後立刻生成。調節  $H_2$  與  $O_2$  流使濃度得以準確地被控制在 1% 至 100% 濃度的任一處，即水蒸氣可含有水、 $H_2$ 、 $O_2$  或前述物質之組合。一個實施例中，水蒸氣含有水與  $O_2$ 。另一實施例中，水蒸氣含有水與  $H_2$ 。同樣，透過運用相同的氣流控制方法，也可調節水蒸氣的量，而每一次產生準確且可重覆的流動。當水蒸氣通常由將  $H_2$  與  $O_2$  流入反應器而生成時，可用另一氧源化合物補充或替代  $O_2$ ，所述氧源化合物諸如  $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O_5$ 、 $H_2O_2$  或  $O_3$ 。一個實施例中，如所需般， $H_2$  與  $N_2O$  用於形成水蒸氣。可購得適合的 WVG 系統 152，諸如位在美國加州 Santa Clara 的美國富士金公司的 WVG 以及位在美國加州 Menlo Park 的 Ultra Clean Technology 的 CSGS（催化劑蒸氣生成器系統）。應注意，WVG 系統 152 也可以是什麼類型的能夠生成任何濃度的水蒸氣的設備。

**【0023】** 支撐底座 150 設置在腔室 100 的內部空間 126 中。該底座 150 可由鋁、陶瓷及其他適合材料製造。一個實施例中，底座 150 由陶瓷材料（諸如氮化鋁）所製造，該氮化鋁是適合用在高溫環境（諸如電漿製程環境）且不引發對底座 150 的熱損害的材料。底座 150 可在腔室 100 內透過使用舉升機構（圖中未示）於垂直方向上移動。

【0024】 底座 150 可包括嵌入的加熱器元件 170，該加熱器元件 170 適合用於控制底座 150 上所支撐的基材 190 的溫度。一個實施例中，可透過從電源 106 施加電流至加熱器元件 170 而電阻式加熱底座 150。一個實施例中，加熱器元件 170 可由包覆在鎳鐵鉻合金（例如 INCOLOY®）鞘管中的鎳鉻線所製成。由電源 106 所供應的電流是由控制器 110 調節，以控制加熱器元件 170 生成的熱，因此在任何適合溫度範圍的膜沉積期間將基材 190 與底座 150 維持在實質上恆定的溫度。另一實施例中，底座可維持在如所需的室溫。又一實施例中，底座 150 也可包括如所需之冷卻器（圖中未示），以將底座 150 冷卻於如所需的低於室溫的範圍。所供應的電流可經調整而選擇性將底座 150 之溫度控制在約攝氏 100 度至約攝氏 780 度之間，諸如介於約攝氏 150 度至約攝氏 550 度之間。

【0025】 諸如熱偶之溫度感測器 172 可嵌在支撐底座 150 中，以用習知方式監視底座 150 之溫度。所測量的溫度由控制器 110 使用，以控制供應至加熱元件 170 之功率，而將基材維持在期望溫度。

【0026】 真空泵 102 耦接通口，該通口形成於腔室 100 的壁 101 中。真空泵 102 用於維持處理腔室 100 中的期望氣壓。真空泵 102 也從腔室 100 排空後處理氣體以及製程副產物。

【0027】 具有複數個口孔 128 的噴頭 120 耦接處理腔室 100 頂部 124 而位於基材支撐底座 150 上方。噴頭 120 的口孔 128 用於將製程氣體導入腔室 100 中。該等口孔 128 可具有不同尺寸、數目、分佈、形狀、設計與直徑，以助於各種製程氣

體的流動以用於不同的製程需求。噴頭 120 連接氣體分配盤 130，而使各種氣體得以在製程期間供應至內部空間 126。電漿是由離開噴頭 120 的製程氣體混合物形成，以強化製程氣體的熱分解，導致材料沉積在基材 190 的表面 191 上。

**【0028】** 噴頭 120 與基材支撐底座 150 可形成一對在內部空間 126 中相隔的電極。一或多個 RF 源 140 透過匹配網路 138 提供偏壓電位至噴頭 120，以助於在噴頭 120 與底座 150 之間生成電漿。或者，RF 電源 140 與匹配網路 138 可耦接噴頭 120、基材底座 150，或耦接噴頭 120 與基材底座 150 二者，或耦接天線（圖中未示），所述天線配置在腔室 100 外部。一個實施例中，RF 源 140 可提供頻率為約 30 kHz 至約 13.6 MHz 的約 10 瓦至約 3000 瓦之間。

**【0029】** 控制器 110 包括中央處理單元（CPU）112、記憶體 116 與支援電路 114，以用於控制製程順序及調節來自氣體分配盤 130 與 WVG 系統 152 的氣流。CPU 112 可以是任何形式的通用電腦處理器，此通用電腦處理器可用於工業設施中。軟體常式可儲存在記憶體 116 中，諸如隨機存取記憶體、唯讀記憶體、軟碟或硬碟機或其他形式的數位儲存裝置。支援電路 114 以習知方式耦接 CPU 112 且可包括高速緩衝儲存器、時脈電路、輸入/輸出系統、電源與類似物。控制單元 110 與處理系統 132 之各部件之間的雙向通訊是透過多個訊號電纜所操縱，這些訊號電纜統稱訊號匯流排 118，一些訊號匯流排 118 繪示於第 1 圖中。

**【0030】** 第 2 圖繪示根據本發明一個實施例的方法 200 的製

程流程圖，該方法 200 用於移除配置在基材上的材料層。第 3A 圖至第 3B 圖是繪示根據方法 200 移除基材上形成之材料層（用作為硬光罩層）的順序的示意剖面圖。

**【0031】** 方法 200 開始於步驟 202，該步驟為在處理腔室中提供基材，諸如第 1 圖所描述的處理系統 132 中所配置的基材 190。應考量可利用其他處理腔室，例如其他蝕刻腔室或沉積腔室，包括可由其他製造商所購得之腔室。如第 3A 圖所示，基材 190 可具有配置在該基材 190 上的材料層 308。基材 190 可具有實質上平面的表面、不平坦的表面或具有結構形成在上面的實質上平面的表面。一個實施例中，材料層 308 可以是膜堆疊的一部分，所述膜堆疊是用於形成閘極結構、接觸結構、後端互連結構或淺溝槽隔離（STI）結構、高 k/金屬閘極堆疊、三維（3D）記憶體堆疊或具有高深寬比、畸零或困難幾何形狀或小尺寸的任何適合的結構。在其中不存在材料層 308 的實施例中，該等結構可直接形成在基材 190 中

**【0032】** 一個實施例中，材料層 308 可以是含碳的氧化矽（SiOC）與其他低 k 聚合物，所述含碳的氧化矽諸如為可購自應用材料公司的 BLACK DIAMOND<sup>®</sup>介電材料，其他低 k 聚合物諸如為聚醯胺。其他適合的材料也包括如所需的氧化矽層、矽層、氮氧化矽層或氮化矽層或碳化矽層。又一實施例中，材料層 308 可包括一或多層用於製造半導體元件的其他介電材料。

**【0033】** 透過利用視情況任選的硬光罩層 306，材料層 308 可經圖案化或蝕刻而形成材料層 308 內的開口 304（或所謂的

介層窗、溝槽、通道或其他適合的結構)。應注意在此所指的「開口」之用語包括具有開放區域的所有類型的結構，且該等開放區域形成在該等結構中，所述開放區域包括在島狀物之間的通道、所有類型結構之間的介層窗或類似物。在某些實施例中，基於不同的製程需求，可如所需般消除硬光罩層 306。硬光罩層 306 保護材料層 308 的某些區域免受蝕刻，同時暴露材料層 308 的其他區域以受蝕刻而形成開口 304，直到下面的基材 190 之表面 310 暴露為止。一些實施例中，光阻層（圖中未示）可配置在硬光罩層 306 上，以助於在材料層 308 中形成開口 304。

**【0034】** 一個實施例中，硬光罩層 306 是非晶形碳層、含碳層或硼碳層，上述層是由適合的習知沉積技術所形成，所述習知沉積技術諸如 CVD、PVD、ALD、塗佈、離子佈植與類似技術。硼碳層含有硼與碳二者，且膜中硼對碳的原子比為約 1:1 至約 3:1 的範圍內。

**【0035】** 在步驟 204，將基材定位在支座上之後，將位在硬光罩層 306 上的含碳殘餘物 312 移除。如前文所論述，含碳殘餘物 312 於先前執行的蝕刻製程（其中硬光罩層做為蝕刻硬光罩）期間生成在硬光罩層 306 的上表面上。應注意，含碳殘餘物 312 也可形成或存在於硬光罩層 306 的側壁 316 上或開口 304 的底部 310 上。蝕刻期間，基材與基材上的硼碳硬光罩層 306 暴露至蝕刻劑，以將期望的圖案蝕刻至基材中，該蝕刻劑例如為含氟氣體，諸如  $C_4F_8$ 。由於蝕刻製程期間生成碳與氟的聚合，蝕刻製程產生含碳殘餘物，該含碳殘餘物

也可包括矽及/或氧。含碳殘餘物 312 大體上是在硬光罩層移除製程之前移除，以容許更有效率地移除硼碳硬光罩層 306。

【0036】 一個實施例中，透過將含碳殘餘物 312 暴露至由含氟氣體、含氧氣體或前述氣體組合所形成的電漿，而從硬光罩層 306 表面移除含碳殘餘物 312。例如，含碳殘餘物可透過使用電漿移除，該電漿由比為約 100:1 的氧氣與  $\text{NF}_3$  所形成。電漿中期望的氟量隨含碳殘餘物 312 中存在的矽量增加。

【0037】 含碳殘餘物移除製程期間，提供使用氧氣與  $\text{NF}_3$  氣體的遠端生成的電漿至處理腔室，該電漿的流速為每 300 mm 的基材約 1 sccm 至約 15000 sccm，例如約 100 sccm 至約 5000 sccm。氧對  $\text{NF}_3$  的比為約 100:1 至約 1000:1。處理腔室內的壓力維持在範圍從約 1 毫托至約 760 托的範圍內的壓力（諸如約 4 毫托至約 10 托），同時基材維持在低於  $750^\circ\text{C}$  的溫度。氧與  $\text{NF}_3$  連同含碳殘餘物 312 進行反應，而形成揮發性化合物，該揮發性化合物從處理腔室排放。這樣的條件下，含碳殘餘物 312 以每分鐘約 2000 埃至每分鐘約 10000 埃之速率移除。應考量含碳殘餘物 312 可受過度蝕刻，以確保從基材表面移除。

【0038】 在步驟 206，從基材 190 移除含碳殘餘物 312 後，隨後透過在基材 190 上執行水蒸氣電漿處理製程，而移除硬光罩層 306，如第 3B 圖中所示。電漿處理中生成的水蒸氣可有效地形成氧化劑 ( $\text{O}\cdot$ )、還原劑 ( $\text{H}\cdot$ ) 以及氫氧基團 ( $\text{OH}$ )。相信氧之氧化劑可與來自硬光罩層的碳元素反應，而形成可從腔室排放的揮發性化合物（例如  $\text{CO}_2$ ），同時氫之還原劑

可與硬光罩層 306 中的硼（如果任何硼存在）反應，而形成隨後從腔室排放的揮發性化合物（例如  $B_2H_6$ ）。由水蒸氣提供的氫氧基團（OH）與  $H_2O$  成份可有效地隨著移除製程修飾表面性質，以便有效地助於來自氫氧基團的還原劑與氧化劑持續浸潤與吸收至硬光罩層中，並且強化移除製程的持續。例如，相信氫氧基團可有效地沿硬光罩層移除製程改變表面溼潤性能，因而有效地提供表面不同的溼潤能力。相信氫氧基團在與硬光罩層 306 反應時可減少溼潤角，因而導致膜表面變得更加親水，而助於從基材表面移除碳元素。親水表面可助於來自水蒸氣電漿的氫或氧離子滲透進入硬光罩層，因而有效地分解硬光罩層並且從基材表面移除硬光罩層。在第 4A 圖與第 4B 圖所繪的實施例中，第一液體前驅物 402 具有對基材表面 190 的高溼潤角  $\alpha_1$ （例如疏水表面），如第 4A 圖所示，此高溼潤角會造成第一液體前驅物 402 堆積與聚集在基材表面 190 上，而非吸收或滲透進入基材表面 190 而與配置在基材表面 190 上的膜層中的元素反應。相較之下，第二液體前驅物 404 具有對基材表面 190 的低溼潤角  $\alpha_2$ （例如親水表面），如第 4B 圖所示，此低溼潤角將會助於第二液體前驅物 404 反應、吸收且滲透進入基材 190 上配置的膜層中，因而有效地改善第二液體前驅物 404 與基材表面之間的元素反應，以從基材表面移除此膜層。因此，透過使用水蒸氣電漿製程移除硬光罩層 306，水蒸氣電漿可有效地使硬光罩層 306 有親水表面，因而有效地改善硬光罩層 306 的清洗及/或移除效能。

【0039】 一個實施例中，前驅物對基材表面的溼潤角（例如，當暴露至水蒸氣電漿時所控制的表面溼潤角）可被控制在約低於 40 度，諸如介於約 0 度至約 40 度之間，以維持良好的膜移除效能。

【0040】 再者，也相信將製程壓力控制在中間的壓力工作狀態（諸如約 1 托至約 120 托之間）也可助於造成圖案是形成在更親水的表面中的基材表面，從而有助於硬光罩層 306 的清洗及/或移除效能。相信處理期間中間的壓力工作狀態可助於用期望方式控制製程條件。一個實施例中，水蒸氣電漿處理製程期間控制的製程壓力為 1 托至約 120 托，諸如約 20 托至約 100 托之間。在其中硬光罩層 306 上執行水蒸氣電漿移除的示範性實施例中，製程壓力可被控制在約 40 托至約 70 托之間。其中在含矽層（諸如氧化矽層，例如接觸結構中的氧化矽層）上執行水蒸氣電漿處理製程的另一示範性實施例中，製程壓力可被控制在約 1 托至約 7 托之間。

【0041】 操作中，也可控制數個製程參數。一個範例中，可將水蒸氣以連續模式或脈衝模式生成而供應至處理腔室中。一個實施例中，可用連續模式以約 5 sccm 至約 30000 sccm 之間的流速生成水蒸氣送進處理腔室。可供應約 5 瓦至約 5000 瓦之間的 RF 功率至處理腔室，以分解水蒸氣而用於反應。腔室製程可被控制在低於約 760 托，諸如約 1 托至約 150 托之間。基材溫度可被控制在約攝氏 0 度至約攝氏 760 度之間。可將基材暴露至水蒸氣電漿達約 1 秒至約 36000 秒之間。

【0042】 在其中以脈衝模式將水蒸氣供應至處理腔室中的實



施例中，可用每 60 秒持續約 30 秒之方式將水蒸氣以脈衝式送進製程中。工作週期可被控制在如所需的約 1% 至約 100%。

**【0043】** 此外，當在步驟 206 執行水蒸氣電漿處理製程的同時，也可將其他不同的氣體源供應至處理腔室中，以強化反應效能。一個範例中，水蒸氣含有水且進一步含有 O<sub>2</sub> 氣體。另一範例中，水蒸氣含有水且進一步含有 H<sub>2</sub> 氣體。尚有另一實施例，水蒸氣如所需般含有水且進一步含有 O<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub> 氣體。已發現添加氫增加硬光罩層 306 的移除速率，尤其是在含有更高硼濃度（相較於碳）的硼碳硬光罩層 306 中更是如此。已觀察到添加其他載氣（諸如氬氣、氙氣或氮氣）降低硼碳硬光罩層 306 的移除速率，同時改善蝕刻均勻度。另一實施例中，應考量水蒸氣可用於移除實質上不含硼的碳膜（諸如非晶形碳）。或者，應考量水蒸氣可用於剝除實質上不含碳的硼膜（諸如非晶形硼）。

**【0044】** 其中含氧氣體也可與水蒸氣一併供應進入處理腔室而執行電漿處理製程的實施例中，應考量可在步驟 206 使用及與水蒸氣一併供應任何提供氧之化合物，以執行硼碳硬光罩層移除製程，該化合物諸如 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、NO 或 NO<sub>2</sub>。其中含氫氣體也可與水蒸氣一併供應進入處理腔室而執行電漿處理製程的實施例中，應考量在步驟 206 可使用任何提供氫的化合物，諸如 H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。應注意，不僅在此水蒸氣電漿處理製程中硬光罩層可為待移除之目標材料，在蝕刻期間可能形成而餘留在半導體元件中之結構（諸如接觸結構、金屬閘極結構或金屬接觸結構）上的所有其他蝕刻殘餘

物也可如所需用此水蒸氣電漿處理製程移除或清洗。

**【0045】** 一個實施例中，應考量可由 WVG 系統 152 輸入或生成包括  $H_2O_2$  之非化學當量的氧與氫之組合，例如  $H_xO_y$ ，其中  $x$  與  $y$  可以是大大於 1 的整數或非整數。這樣的實施例中，可由 WVG 系統 152 生成一些過氧化氫。另一實施例中，應考量除了水蒸氣外，可提供如所需的氧氣、氮氣、氬氣、氫氣、一氧化二氮氣體及/或氫氣至製程氣體。

**【0046】** 一個實施例中，當生成電容耦合水蒸氣電漿時，位於腔室內的基材 190 與噴頭 120 之間間距可在約 20 密耳至約 600 密耳之範圍內。當在較高壓力（例如大大於約 7 托）下處理較大體積的基材時（例如，當處理大面積基材時），基材之間減少的間距是有利的。當在大大於約 7 托的壓力下處理基材時，減少的間距助於電漿的持續性。一個範例中，當在約 30 托處理基材時，介於基材與面板之間間距可為約 300 密耳。在 40 托，基材與面板間間距可在約 240 密耳至約 270 密耳範圍內。在約 50 托的壓力下，基材與面板之間間距可低於 200 密耳。

**【0047】** 應注意，可在設置以如步驟 206 所述般移除硬光罩層 306 的相同腔室中實行於步驟 204 執行的含碳殘餘物移除製程。另一實施例中，應考量步驟 204 可發生在分別的腔室（諸如蝕刻腔室）中，且可發生在將基材定位於執行步驟 206 的硬光罩層 306 移除製程所用的處理腔室之前。應注意，步驟 204 的製程可與步驟 206 的製程同時發生。換言之，當水蒸氣電漿處理是在處理腔室中執行時，不僅硬光罩層 306 被

移除（描述於步驟 206），而且含碳殘餘物或副產物（描述於步驟 204）也可被移除。因此，透過執行一個水蒸氣電漿製程，含碳殘餘物或副產物（描述於步驟 204）以及硬光罩層 306（描述於步驟 206）可同時被移除。

**【0048】** 一個實施例中，應考量步驟 204 的電漿與步驟 206 的水蒸氣電漿製程可為電容耦合或感應耦合以替代遠端生成，或除遠端生成之外還可為電容耦合或感應耦合。例如，應考量可由水蒸氣與惰氣生成電容耦合電漿。可用約 5 sccm 至約 3000 sccm（諸如約 4000 sccm）的流速將水蒸氣導至腔室。可用約 5 sccm 至約 3000 sccm（諸如約 1000 sccm）的流速將諸如氬氣或氦氣之惰氣提供至腔室。另一實施例中，應考量水蒸氣可如所需般經由原位蒸氣生成方式所生成。

**【0049】** 在其中硼碳層及/或離子佈植製程後受摻雜的具有摻質的光阻層的實施例中，水蒸氣電漿製程 200 也可用於如所需般清洗或移除此類層。

**【0050】** 一個實施例中，可利用水蒸氣電漿製程 200 清洗形成在介電層 506 中的接觸結構 570，該接觸結構 570 具有特徵 508，該等特徵 508 具有大於約 20:1（諸如約 100:1）的深寬比，該介電層 506 中的接觸結構 570 誠如基材 502 上的場效電晶體 504 上所配置的接觸結構，如第 5 圖所示。介電層 506 可以是含氧化矽層。其他用於介電層 506 的適合材料包括無摻雜的矽玻璃（USG）、硼矽酸鹽玻璃（BSG）、磷矽酸鹽玻璃（PSG）、硼磷矽酸鹽玻璃（BPSG）與前述玻璃之組合，而無摻雜的矽玻璃又諸如為氧化矽或 TEOS。在此描述的示範

性實施例中，介電層 506 是無摻雜的矽玻璃（USG）層。一個實施例中，介電層 506 具有約 3000 Å 至約 15000 Å 之間之厚度，諸如約 4000 Å 至約 12000 Å 之間、例如約 10000 Å。再者，也可利用水蒸氣電漿清洗介電層 506 之表面以及配置在接觸結構 501 上的場效電晶體 504 的表面，此述的表面經常是金屬矽化物層，該金屬矽化物層選自由矽化鎳、矽化鈷、矽化鎢、矽化鉬、矽化鈦與其他適合的金屬矽化物材料所構成的群組。一些實施例中，金屬矽化物層可具有配置在該金屬矽化物層上的氮化矽層，該氮化矽層做為蝕刻停止層。當形成在介電層 506 中的特徵 508 可能具有相當高的深寬比或具有難以清洗的幾何形狀時，透過使用水蒸氣電漿處理製程，可供應水蒸氣更深入特徵底部（例如介層窗/溝槽底部），以清洗基材表面，之後再進行後續的金屬沉積製程，諸如接觸預清洗製程或後蝕刻殘餘物清洗。相信電漿處理製程中供應的水蒸氣可具有極微的金屬氧化效應，因此易於維持低接觸電阻表面而擁有該表面上形成的後續金屬層，以完成接觸結構。

**【0051】** 表面預清洗製程之後，在後續製程中，可稍後使用金屬材料填充或沉積特徵 508，以於基材上形成互連結構。金屬材料的範例包括鎢（W）、氮化鎢（WN）、銅（Cu）、鈦（Ti）、鉬（Ta）、鋁（Al）、氮化鈦（TiN）、氮化鉬（TaN）或類似物。或者，製程 200 可用於清洗或移除如所需的其他結構以及一些非金屬污染物，所述其他結構諸如金屬閘極結構或任何其他適合的結構，所述非金屬污染物諸如氟、氯與

硫污染物。尚有另一實施例，製程 200 可用於進行表面鈍化、腔室壁鈍化或表面處理，以如所需將表面溼潤角在期望範圍內改變。在其中腔室壁包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的實施例中，可執行製程 200 以保護腔室內部隔絕刺激性的化學物質，諸如氟元素。製程 200 也可進一步用於清洗基材晶邊剝除（bevel strip），包括針對硼膜、碳膜或含硼與碳的膜殘餘物的基材晶邊移除製程。

**【0052】** 應注意，在某些例子中（在這些例子中，包括諸如沉積腔室與蝕刻腔室的所有類型處理腔室的處理腔室壁可能會在硼碳層、碳層或硼層沉積製程循環之後具有硼碳層堆積物、碳層堆積物或硼層堆積物或其他累積物），水蒸氣電漿製程 200 也可用於如所需般清洗或移除此類層。此外，在蝕刻製程或沉積製程的循環之後，水蒸氣電漿製程 200 也可助於腔室壁鈍化，或提供腔室壁保護。

**【0053】** 此述的方法之優點包括：移除材料層或清洗基材表面而不至於損害位於基材上的材料層或下面的金屬層。移除及/或清洗方法透過變化電漿組成而使蝕刻速率（以及蝕刻均勻度）得以控制。應注意，如此述的水蒸氣電漿處理製程也可用於清洗所需的具任何材料的基材表面。

**【0054】** 雖然前述內容係針對本發明之實施例，然而可不背離本發明基本範疇設計其他與進一步的本發明之實施例，且本發明之範疇由隨後的申請專利範圍所決定。

#### **【符號說明】**

**【0055】**

100	處理腔室	152	水蒸氣生成系統
101	側邊/壁	170	加熱器元件
102	真空泵	172	溫度感測器
106	電源	190	基材
110	控制器	191	表面
112	CPU	200	方法
114	支援電路	202-206	步驟
116	記憶體	304	開口
118	訊號匯流排	306	硬光罩層
120	噴頭	308	材料層
122	底壁	310	表面
124	頂部	312	含碳殘餘物
124	頂部	316	側壁
126	內部空間	402	第一液體前驅物
128	孔隙	404	第二液體前驅物
130	氣體分配盤	502	基材
132	基材處理系統	504	場效電晶體
138	匹配網路	506	介電層
140	RF 源	508	特徵
150	支撐底座	570	接觸結構

### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

I636501

## 發明摘要

※ 申請案號：101141568

※ 申請日：2012 年 11 月 08 日

※IPC 分類：H01L 21/306 (2006.01)  
H01L 21/3105 (2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

使用水蒸氣處理將材料層從基材移除的方法

METHODS OF REMOVING A MATERIAL LAYER FROM A  
SUBSTRATE USING WATER VAPOR TREATMENT

## 【中文】

本發明的實施例大體上關於透過使用水蒸氣電漿處理而移除及/或清洗上面配置有不同材料層的基材表面的方法。一個實施例中，清洗基材表面的方法包括以下步驟：將基材定位至處理腔室中，該基材具有介電層，該介電層配置在該基材上並且在該基材上形成多個開口；將配置在該基材上的該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣是被供應進入該腔室中而在該水蒸氣中形成電漿；將該腔室中的製程壓力維持在約 1 托至約 120 托之間；以及清洗形成在該基材上的該接觸結構。

## 【英文】

Embodiments of the invention generally relate to methods of removing and/or cleaning a substrate surface having different material layers disposed thereon using water vapor plasma treatment. In one embodiment, a method for cleaning a surface of a substrate includes positioning a substrate into a processing chamber, the substrate having a



dielectric layer disposed thereon forming openings on the substrate, exposing the dielectric layer disposed on the substrate to water vapor supplied into the chamber to form a plasma in the water vapor, maintaining a process pressure in the chamber at between about 1 Torr and about 120 Torr, and cleaning the contact structure formed on the substrate.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 2 ）圖。

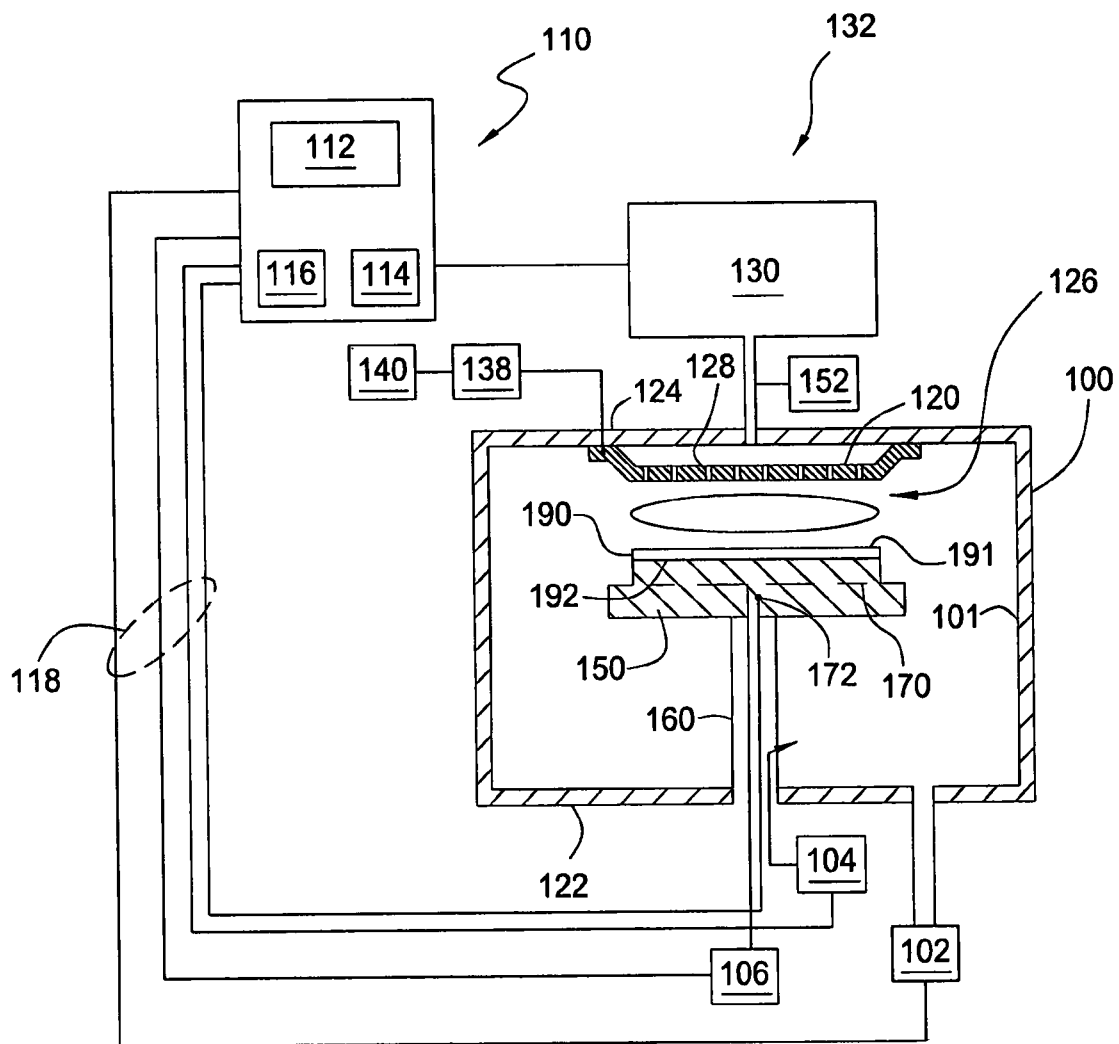
**【本代表圖之符號簡單說明】**：

200 方法

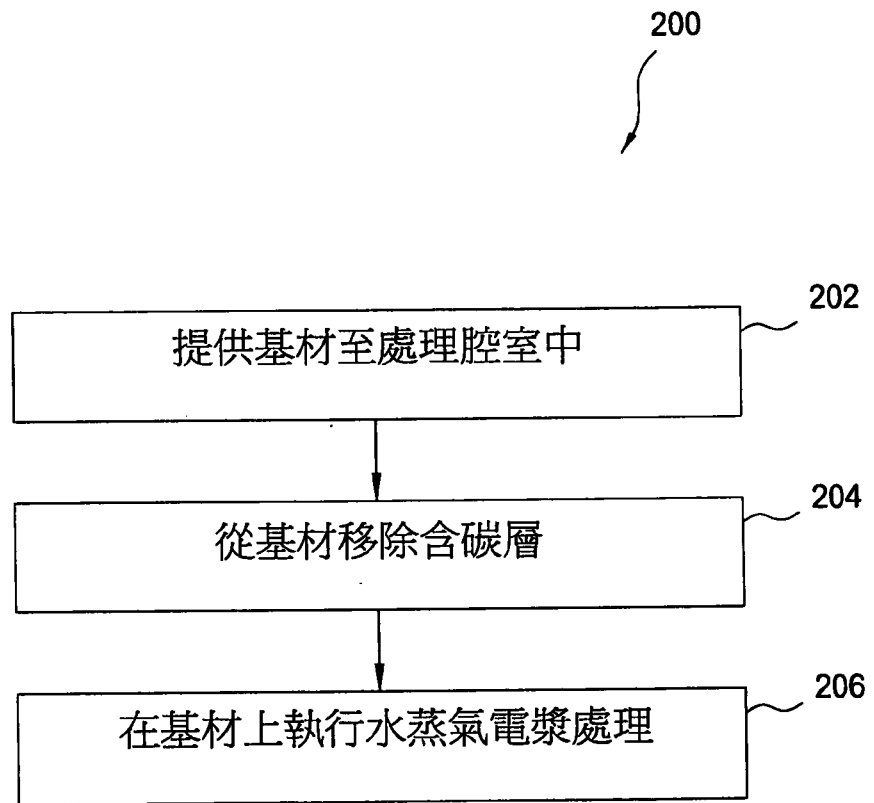
202-206 步驟

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無



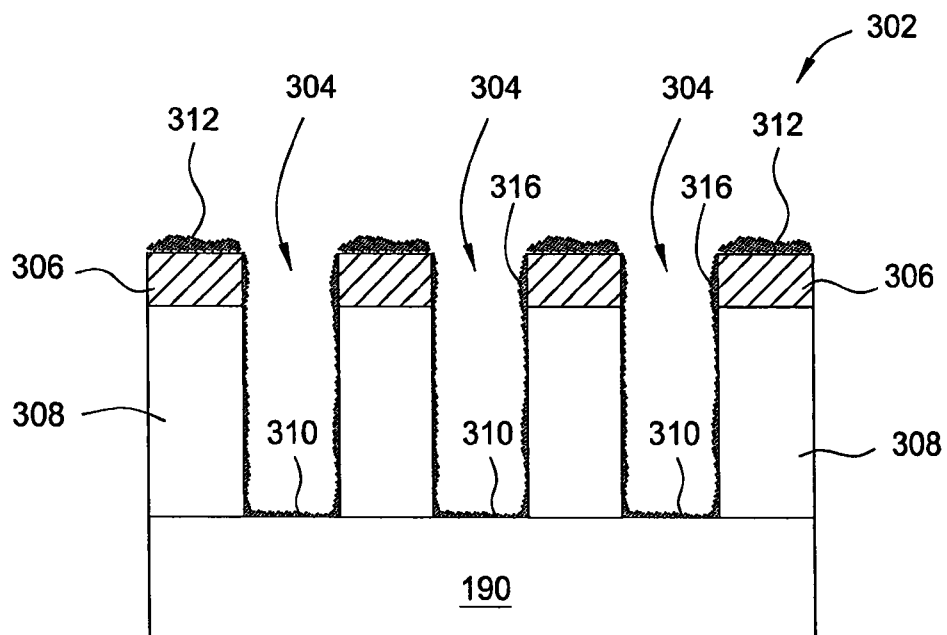
第1圖



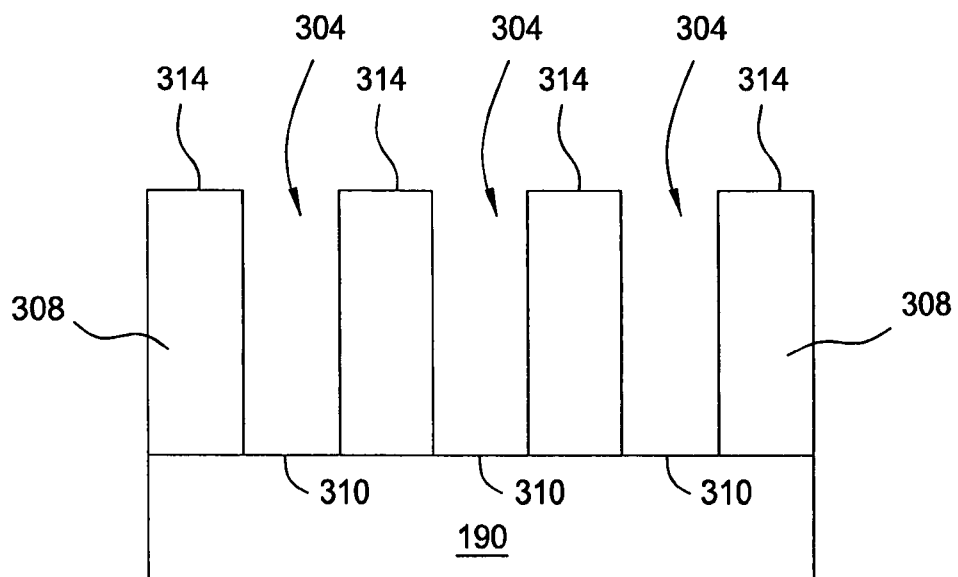
第2圖

┌

3/5

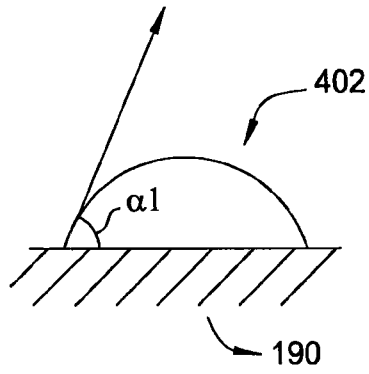


第3A圖

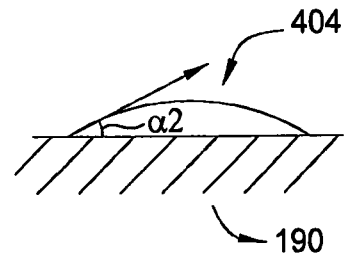


第3B圖

┌



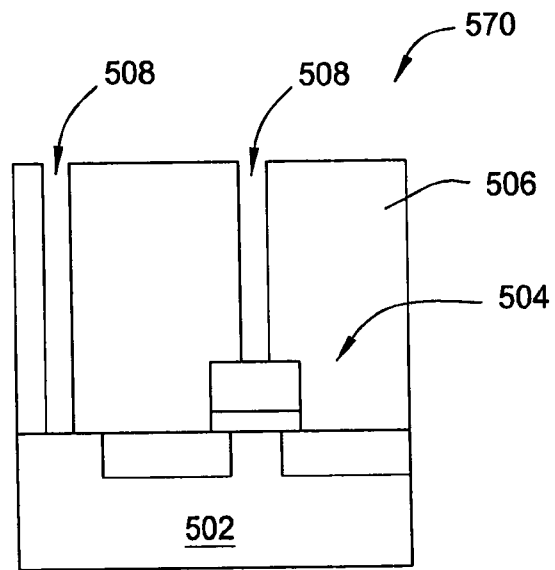
第4A圖



第4B圖

┌

5/5



第5圖

dielectric layer disposed thereon forming openings on the substrate, exposing the dielectric layer disposed on the substrate to water vapor supplied into the chamber to form a plasma in the water vapor, maintaining a process pressure in the chamber at between about 1 Torr and about 120 Torr, and cleaning the contact structure formed on the substrate.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 2 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

200 方法

202-206 步驟

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種清洗一基材之一表面的方法，包括以下步驟：

將具有一接觸結構的一基材定位至一處理腔室中，該基材具有一介電層，該介電層配置在該基材上並且在該基材上形成多個開口，其中該等開口具有大於 20：1 的深寬比；

將配置在該基材上的該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣是被供應進入該腔室中而在該水蒸氣中形成一電漿；

將該腔室中的一製程壓力維持在約 1 托至約 120 托之間；以及

清洗形成在該基材上的該接觸結構。

2. 如請求項 1 所述之方法，其中用於形成該接觸結構的該介電層是選自由無摻雜的矽玻璃（USG）、硼矽酸鹽玻璃（BSG）、磷矽酸鹽玻璃（PSG）、硼磷矽酸鹽玻璃（BPSG）與前述玻璃之組合所構成的群組。

3. 如請求項 1 所述之方法，其中暴露該介電層之步驟進一步包含以下步驟：

將該介電層之一表面控制成具有低於約 40 度的一溼潤角。

4. 如請求項 3 所述之方法，其中暴露該介電層之步驟進一步包含以下步驟：



將該介電層的一表面改變成一親水表面。

5. 如請求項 1 所述之方法，其中將該介電層暴露至該水蒸氣之步驟進一步包含以下步驟：

連同該水蒸氣將一含氧氣體或一含氫氣體供應進入該腔室。

6. 如請求項 1 所述之方法，其中暴露該介電層之步驟進一步包含以下步驟：

施加介於約 5 瓦至約 5000 瓦之間的一 RF 功率，以在該水蒸氣中形成該電漿。

7. 如請求項 1 所述之方法，其中暴露該介電層之步驟進一步包含以下步驟：

使該介電層在暴露至該水蒸氣前先暴露至一含碳氟氣體。

8. 如請求項 1 所述之方法，其中該水蒸氣是在氫氣、氮氣或氬氣的存在下生成。

9. 如請求項 1 所述之方法，其中將該介電層暴露至該水蒸氣之步驟進一步包含以下步驟：

以一脈衝模式供應該水蒸氣至該腔室。

10. 如請求項 1 所述之方法，進一步包含以下步驟：

將該基材溫度控制在約攝氏 0 度至約攝氏 760 度之間。

11. 如請求項 1 所述之方法，其中形成在配置在該基材上的該介電層中的該等開口暴露一下面的接觸金屬或接觸金屬矽化物層或接觸氮化矽層。

12. 如請求項 11 所述之方法，其中供應至該腔室的該水蒸氣清洗該接觸金屬或接觸金屬矽化物層或接觸氮化矽層，也清洗配置在該基材上的該介電層。

13. 一種用於清洗一基材表面的方法，包括以下步驟：

於一腔室中定位具有一介電層的一基材，該介電層配置在該基材上，該介電層在該基材上形成多個開口，其中該等開口具有大於 20：1 的深寬比；

將該介電層暴露至水蒸氣，該水蒸氣被供應進入該腔室而在該水蒸氣中形成一電漿；

控制該介電層的一表面具有低於約 40 度的一溼潤角；以及

從該基材清洗該介電層。

14. 如請求項 13 所述之方法，其中將該介電層暴露至水蒸氣之步驟進一步包含以下步驟：

將該腔室中的一製程壓力維持在約 1 托至約 120 托之間。

15. 如請求項 13 所述之方法，其中將該介電層暴露至水蒸氣之步驟進一步包含以下步驟：

施加一 RF 功率至水蒸氣。

16. 如請求項 13 所述之方法，其中將該介電層暴露至水蒸氣之步驟進一步包含以下步驟：

連同該水蒸氣將一含氧氣體及/或一含氫氣體流入該處理腔室中。

17. 如請求項 16 所述之方法，其中該含氧氣體是選自由  $O_2$ 、 $N_2O$ 、 $CO_2$ 、 $NO$  與  $NO_2$  所構成的群組，且該含氫氣體是選自由  $H_2$ 、 $H_2O_2$  與  $NH_3$  所構成的群組。