



(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 I780050 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：106120365

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 19 日

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

C23C16/455 (2006.01)

H01L21/285 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

H01L23/532 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/19 美國

62/364,185

2016/10/28 美國

62/414,408

(71)申請人：荷蘭商 A S M 智慧財產控股公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B. V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：高梵琴 亞力斯 Y KOVALGIN, ALEXEY Y. (RU)；楊夢迪 YANG MENGDI

(CN)；阿爾尼 安東尼 A I AARNINK, ANTONIUS A. I. (NL)；華德 羅伯 A

M WOLTERS, ROB A. M. (NL)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201603124A

JP 2006-28572A

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：11 共 47 頁

(54)名稱

鎢之選擇性沉積

(57)摘要

本發明揭示一種選擇性地沉積金屬膜至基板上之方法。特別是，該方法包含使金屬前驅物流動至基板上且使非金屬前驅物流動至基板上，並使非金屬前驅物與熱絲接觸。具體的說，鎢前驅物與氫前驅物的反應選擇性地形成鎢膜，其中氫前驅物被鎢熱絲激發。

A method for selectively depositing a metal film onto a substrate is disclosed. In particular, the method comprising flowing a metal precursor onto the substrate and flowing a non-metal precursor onto the substrate, while contacting the non-metal precursor with a hot wire. Specifically, a reaction between a tungsten precursor and a hydrogen precursor selectively forms a tungsten film, where the hydrogen precursor is excited by a tungsten hot wire.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 金屬前驅物
流動步驟

200 . . . 非金屬前驅
物流動步驟

300 . . . 第一路徑

310 . . . 第二路徑

320 . . . 第三路徑

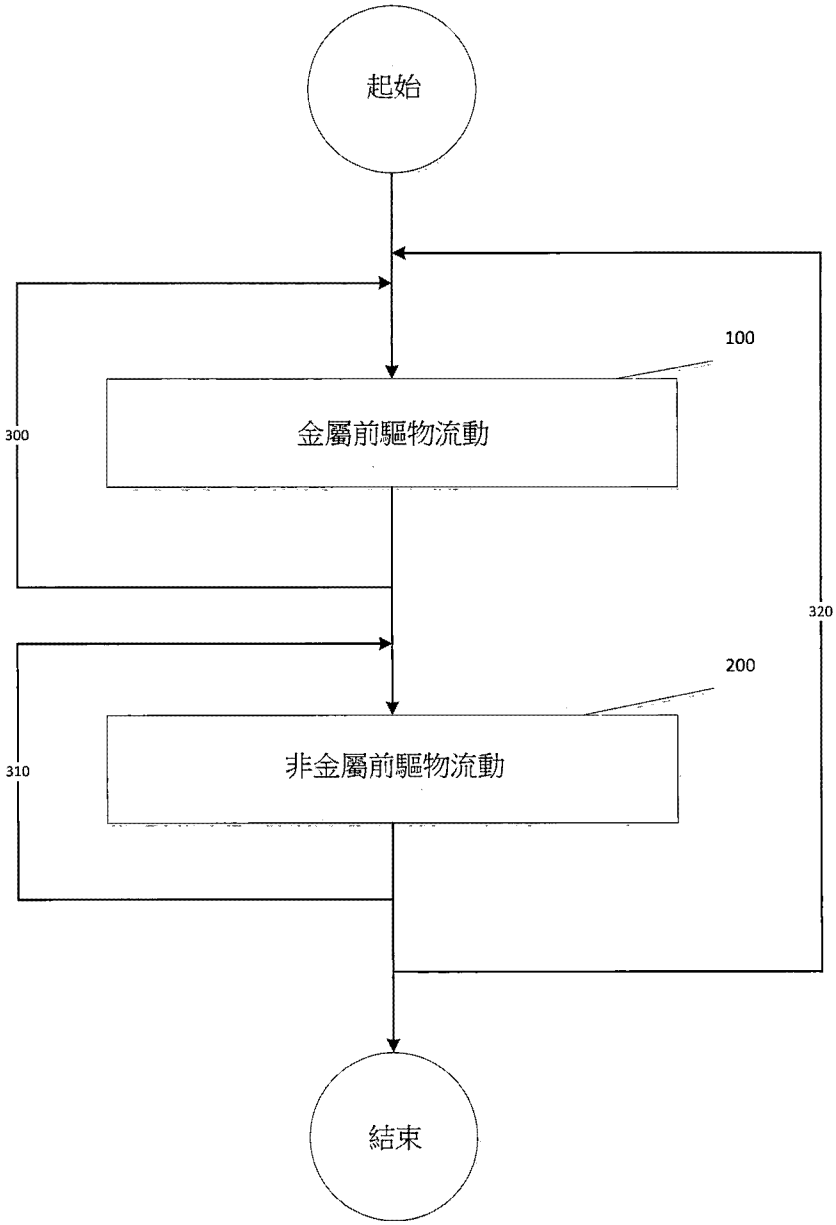


圖1

I780050

發明摘要

※ 申請案號： 106120365

※ 申請日： 106/06/19

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

鎢之選擇性沉積

SELECTIVE DEPOSITION OF TUNGSTEN

【中文】

本發明揭示一種選擇性地沉積金屬膜至基板上之方法。特別是，該方法包含使金屬前驅物流動至基板上且使非金屬前驅物流動至基板上，並使非金屬前驅物與熱絲接觸。具體的說，鎢前驅物與氫前驅物的反應選擇性地形成鎢膜，其中氫前驅物被鎢熱絲激發。

【英文】

A method for selectively depositing a metal film onto a substrate is disclosed. In particular, the method comprising flowing a metal precursor onto the substrate and flowing a non-metal precursor onto the substrate, while contacting the non-metal precursor with a hot wire. Specifically, a reaction between a tungsten precursor and a hydrogen precursor selectively forms a tungsten film, where the hydrogen precursor is excited by a tungsten hot wire.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 100 金屬前驅物流動步驟
- 200 非金屬前驅物流動步驟
- 300 第一路徑
- 310 第二路徑
- 320 第三路徑

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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)

鎢之選擇性沉積

SELECTIVE DEPOSITION OF TUNGSTEN

【相關專利申請案之參考】

【0001】 本發明聲明 2016 年 7 月 19 日提出的名稱為「鎢之選擇性沉積」之美國臨時申請案案號 62/364,185 以及 2016 年 10 月 28 日提出的名稱為「鎢之選擇性沉積」之美國臨時申請案案號 62/414,408 之權益，兩者皆透過引用併入。

【技術領域】

【0002】 本發明概括地說係關於製造電子裝置之方法。更具體而言，本發明係關於通過循環暴露或原子層沉積(ALD)與熱絲系統(hot wire system)的選擇性沉積。具體地說，本發明係關於藉由熱絲循環暴露程序形成鎢膜。

【先前技術】

【0003】 現有的選擇性的沉積鎢的方法係使用二矽烷(Si_2H_6)與六氟化鎢(WF_6)作為前驅物。Haukka 等人在 US8,956,971 中揭示該種方法，其中沉積約在 150°C 的溫度下發生。該沉積可能致使在銅表面上形成鎢層。

【0004】 由於電漿對選擇性有負面影響，因此藉由電漿形成鎢的方法尚不是可行的。具體地說，電漿傾向在多種表面上形成膜，且不區分不同的表面。

【0005】 鎢膜的形成可用來提升電遷移(EM)抗性。電遷移抗性可藉

由在介電擴散阻障層與金屬性材料間的界面上形成金屬帽來達成。然而，與在介電表面上相比，在金屬性表面上達到良好選擇性是困難的。已採取幾種方法，諸如包含熱處理或自由基處理的溫和表面處理，以得到所需的表面終止(surface termination)。然而，溫和表面處理可能不能充分地製備用於選擇性沉積的所需表面。

【0006】 因此，期望一種以高選擇性沉積鎢或其他金屬膜的方法。

【發明內容】

【0007】 根據本發明的至少一個具體實例揭示了一種選擇性地形成鎢膜的方法。方法包含：提供用於在反應腔室中處理的包含第一表面與第二表面的基板以及用於產生氣體的激發物質的熱絲；進行鎢前驅物脈衝/吹洗步驟(pulse/purge step)至基板上，該步驟包含：脈衝鎢前驅物至基板上；及自反應腔室吹洗過量的鎢前驅物；以及進行氫前驅物脈衝/吹洗步驟至基板上，該步驟包含：脈衝氫前驅物至基板上，其中氫前驅物以熱絲激發；以及自反應腔室吹洗過量的氫前驅物；其中鎢前驅物包含以下至少一者：六氟化鎢(WF_6)；其中氫前驅物包含以下至少一者：氫氣(H_2)；其中熱絲的溫度高於約 $1000^{\circ}C$ ；且其中鎢膜選擇性地形成在第一表面上。

【0008】 根據本發明的至少一個具體實例揭示了一種選擇性地形成包含金屬之膜的方法。該方法包含：提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於接觸至少一種氣體的熱絲元件；將基板暴露於金屬前驅物；及將基板暴露於已暴露於熱絲鄰近的氣體；其中基板包含至少兩種不同材料且金屬膜選擇性地形成在其中一處表面中。

【0009】 根據本發明的至少一個具體實例揭示了一種形成鎢膜的方

法。該方法包含：提供用於在反應腔室中處理的基板與用於使至少一種氣體通過至反應腔室之熱絲；使鎢前驅物流動至基板上；以及使氫前驅物流動至基板上，其中氫前驅物與熱絲接觸；且其中鎢前驅物與接觸於熱絲的氫前驅物的反應形成鎢膜；且其中反應腔室為熱壁反應腔室。

【0010】 為了總結本發明的目的和所達成的優點，本發明的某些目的和優點已在上文中描述。當然，應當理解，不一定能夠根據本發明的任何特定具體實例實現所有目的或優點。因此，舉例而言，熟習此項技藝者將認識到，本發明可以以實現或最佳化本發明所教示或建議的一個優點或一組優點的方式來實現或實施，而不必要達成本發明可能教示或建議的其它目的或優點。

【0011】 所有的這些具體實例都旨在落在本發明所揭示的本發明的範圍內。對於熟習此項技藝者來說，這些和其他具體實例將從以下具有參照附圖的某些具體實例的詳細描述變得很明顯，本發明不限於所揭示的任何具體實例。

【圖式簡單說明】

【0012】 以下參照某些具體實例（其旨在說明而不是限制本發明）的圖式描述本發明所揭示的這些以及其他特徵、態樣與優點。

【0013】 圖 1 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。

【0014】 圖 2 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。

【0015】 圖 3 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法步驟。

【0016】 圖 4 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法步驟。

【0017】 圖 5A 與 5B 說明一種根據本發明至少一個具體實例的結構

的上視圖。

【0018】 圖 6A 與 6B 說明一種根據本發明至少一個具體實例的結構的剖面圖。

【0019】 圖 7 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。

【0020】 圖 8 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。

【0021】 圖 9 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。

【0022】 圖 10 說明一種根據本發明至少一個具體實例的結構的剖面圖。

【0023】 圖 11 說明一種根據本發明至少一個具體實例的結構的剖面圖。

【實施方式】

【0024】 雖然以下揭示某些具體實例與實施例，熟習此項技藝者將了解本發明延伸超出具體揭示的具體實例及/或本發明及其顯而易知的修改與均等物之使用。因此，所揭示的本發明範圍不應被以下敘述的特定揭示的具體實例所限制。

【0025】 可使用利用熱絲(hot wire)或加熱絲(heating filament)自沿著熱絲流動並靠近熱絲之流動前驅物氣體產生自由基物質的設備來進行膜的沉積。如通用引用併入本文之 U.S.專利案公開號 2013/0337653 A 中揭示的設備。其他加熱絲揭示於 U.S. 專利案公開號 2014/0120723 A1 中。設備可包括反應腔室、基板支持器、氣體源、以及用於自沿著熱絲流動的氣體產生自由基之熱絲或加熱絲、用於加熱基板支持器之加熱器以及用於加熱反應腔室壁之加熱器。

【0026】 在反應腔室內，基板支持器被設置成支持基板。氣體源可提供前驅物氣體至反應腔室內。在反應腔室內也可以有熱絲或加熱絲。熱絲或加熱絲可包含纏繞成線圈的線、帶或類似結構，使得其包括圍繞中心縱向軸線螺旋地延伸的多個繞組。熱絲或加熱絲可包含金屬，諸如鎢或其他能承受高於 1000°C、高於 1200°C、高於 1300°C、或高於 1500°C 的溫度的合適材料。根據至少一個具體實例，流動氣體可與熱絲或加熱絲直接接觸，熱絲或加熱絲通過裂化流動氣體催化程序。

【0027】 前驅物氣體可與熱絲或加熱絲直接接觸，然後解離以形成前驅物氣體自由基，然後其可吸附到上基板或與基板上的吸附的前驅物反應。

【0028】 基板可包含各類材料。當製造積體電路時，基板典型地包含許多具有不同化學和物理性質的薄膜。舉例而言且非限制性地，基板可包含含矽層與金屬層。在一些具體實例中，基板可包含金屬碳化物。在一些具體實例中，基板可包含導電氧化物。在一些具體實例中，基板為包含矽且具有約 100 mm 至約 450 mm、約 200 至約 300 mm 的直徑的半導體晶圓。在其他具體實例中，基板可包含其他類型基板，諸如玻璃；半導體；類似化合物半導體，例如 III-V 或 II-VI 半導體；氧化物；以及各種其它類型的基板，諸如非平面或平面基板。

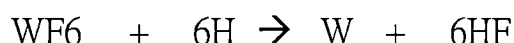
【0029】 在至少一個具體實例中，基板可具有包含金屬的第一表面，本發明稱第一金屬表面(first metal surface)或第一金屬性表面(first metallic surface)。第一表面可基本上是元素金屬，諸如 Cu 或 Co。在其他具體實例中，第一表面可包含金屬氮化物或過渡金屬。過渡金屬可選自以下

之群：Ti、V、Cr、Mn、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Au、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 及 Pt。在一些具體實例中，第一表面可包含貴金屬，舉例而言，諸如 Au、Pt、Ir、Pd、Os、Ag、Re、Rh 及 Ru。在其他具體實例中，相對於其他表面，金屬膜可被選擇性地沉積至金屬氧化物表面上，其中金屬氧化物表面可為例如 WO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 或 ZrO_x 表面。在一些具體實例中，金屬氧化物表面可以是金屬性材料的氧化表面。

【0030】 在至少一個具體實例中，基板可具有第二表面，其較佳為含矽表面，本發明稱第二含矽表面或包含矽的第二表面。在一些具體實例中，含矽表面可包含例如 SiO_2 。在一些具體實例中，含矽表面可包含具有 Si-O 鍵的材料，例如 SiO_2 或基於 SiO_2 的低介電材料(low-k material)。在一些具體實例中，第二表面可包含氧化矽、氮化矽、碳化矽、氮氧化矽、二氧化矽、或其混合物。在一些具體實例中，包含第二表面的材料可為多孔材料。在一些具體實例中，多孔材料可含有彼此連接的孔，而在其他具體實例中，孔不彼此連接。在一些具體實例中，第二表面可包含低介電材料，其定義為具有低於約 4.0 之介電值或相對介電係數。在一些具體實例中，低介電材料的介電值或相對介電係數可低於約 3.5、低於約 3.0、低於約 2.5、或低於約 2.3。

【0031】 本發明之具體實例可關於選擇性地形成金屬性膜、包含過渡金屬的膜、或包含過渡金屬的金屬性膜。在一些具體實例中，膜可包含包含元素週期表第 IV、V 或 VI 族元素的金屬膜或金屬性膜。在一些具體實例中，膜可包含包含元素週期表第 V 或 VI 族元素的金屬膜或金屬性膜。在一些具體實例中，膜可包含包含元素週期表第 VI 族元素的金屬膜

或金屬性膜。在一些具體實例中，膜可為包含鎢或鉬的膜。本發明具體實例可導致鎢或鉬的形成。在一些具體實例中，所形成的膜具有小於約 200、小於約 100、小於約 50、小於約 30、小於約 20、或小於約 15 $\mu\Omega\text{cm}$ 的電阻係數。典型的，當膜比較薄時，電阻係數可能高於整體膜(bulk film)或整體材料(bulk material)的電阻係數；舉例而言，厚度小於 5 nm 的膜可能呈現小於約 200 $\mu\Omega\text{cm}$ 的電阻係數，而相同沉積程序與條件的較厚的膜可能呈現小於約 20 $\mu\Omega\text{cm}$ 的電阻係數。舉例而言，本發明具體實例可涉及鎢前驅物與包含還原反應物之前驅物(諸如包含氫的前驅物，例如氫前驅物)的反應。在該具體實例中，鎢前驅物或六氟化鎢(WF₆)可與諸如在下列反應中氫或原子氫的激發物質之包含氫物質的氫前驅物反應：



在至少一個具體實例中，氫可為原子物質、或當暴露於熱絲時可成為激發或化學活化物質。

【0032】 本發明具體實例可涉及在積體電路製造期間將金屬選擇性地沉積於微米級（或更小）的特徵上。舉例而言，本發明所描述的程序流程可用於製造具有小於 100 微米、小於 1 微米、或小於 200 nm 的尺寸的特徵。在用於互連的銅上選擇性沉積鎢的情況下，特徵或線寬尺寸可小於 1 微米、小於 200 nm、小於 100 nm、或小於 50 nm 或小於 30 nm 或小於 20 nm。熟習此項技藝者可以認識到，使用所揭示的方法可在較大特徵或較小特徵上以及在其他情況下選擇性沉積。

【0033】 圖 1 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。該方法包含金屬前驅物流動步驟 100 與非金屬流動步驟 200，兩者皆可包含吹

洗步驟。非金屬流動步驟 200 可發生，使得非金屬前驅物接觸或接近熱絲。可根據需要經由第一路徑 300 和第二路徑 310 重複這些步驟中的每一個。可根據需要經由第三路徑 320 重複整個循環。可重複步驟以形成所期望厚度的鎢膜。

【0034】 方法可在以下條件下進行。反應腔室中的壓力可介於約 0.001 mbar 和約 1000 mbar 之間、介於約 0.01 mbar 和約 100 mbar 之間、或介於約 0.05 mbar 和 20 mbar 之間。基板溫度可介於約 0 和約 800°C 之間、介於約 20 和約 500°C 之間、介於約 50 和約 450°C 之間、介於約 100 和約 400°C 之間、介於約 150 和約 350°C 之間、介於約 250 和約 300°C 之間、或約 275°C。基板溫度可藉由基板支持器的加熱器維持。熱絲溫度可高於約 1000°C、介於約 1000 和約 2500°C 之間、介於約 1100 和約 2000°C 之間、介於約 1200 和約 1900°C 之間、或介於 1700 和 1800°C 之間、或約 1750°C。

【0035】 此外，反應腔室中的一面壁可為熱壁或冷壁。在較小體積的反應器中可使用熱壁反應器，但也可用於較大體積的反應器，諸如批次爐反應器。另一方面，對於體積大約數十升的大體積反應器來說，可使用冷壁反應器，但是冷壁反應器也可以是小體積反應器，例如設計為具有小體積的噴淋式反應器及/或可能在反應腔室的上部具有冷卻系統的反應器。在熱壁反應器中，可將晶圓放置在腔室中，其中晶圓支持器和置於晶圓上方的蓋都被加熱，或者放置在反應器中，其中所有反應腔室部分及/或壁的溫度等於或接近基板溫度。對於熱壁，一個或多個反應腔室壁和基板的溫度差異（正或負）可為小於約 100°C、可為小於約 50°C、可為小於約 25°C、可為小於約 5°C、或可為約 0°C，並且可通過單獨的加熱器來維持。對於

冷壁，一個或多個反應腔室壁（比基板冷）和基板（比腔室壁熱）的溫度差異可為高於約 25°C、高於約 50°C、高於約 75°C 或高於約 100°C。

【0036】 圖 2 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。方法與圖 1 所示者相同，差異在於，非金屬前驅物流動步驟 200 在金屬前驅物流動步驟 100 之前，兩者皆可包含吹洗步驟。可根據需要經由第一路徑 300 和第二路徑 310 重複這些步驟中的每一個。可根據需要經由第三路徑 320 重複整個循環。可重複這些步驟以形成所期望厚度的金屬膜。金屬膜可包含以下至少一者：過渡金屬；金屬性材料；元素過渡金屬膜；元素鎢；元素鉬。

【0037】 方法可在以下條件下進行。反應腔室中的壓力可介於約 0.001 mbar 和約 1000 mbar 之間、介於約 0.01 mbar 和約 100 mbar 之間、或介於約 0.05 mbar 和 20 mbar 之間或在一些情況下約 0.05 mbar。基板溫度可介於約 0 和約 800°C 之間、介於約 20 和約 500°C 之間、介於約 50 和約 450°C 之間、介於約 100 和約 400°C 之間、介於約 150 和約 350°C 之間、或介於約 250 和約 300°C 之間，且可藉由基板支持器的加熱器維持。熱絲溫度可高於約 1000°C、介於約 1000 和約 2500°C 之間、介於約 1100 和約 2000°C 之間、介於約 1200 和約 1900°C 之間、或介於 1700 和 1750°C 之間。

【0038】 圖 3 說明金屬前驅物流動步驟 100，其包含金屬流動 110 和視情況的惰性氣體流動 120。金屬流動 110 涉及金屬前驅物的流動、暴露或脈衝。金屬前驅物可包含以下至少一者：過渡金屬元素；第 IV 族元素；第 V 族元素；第 VI 族元素；含鎢前驅物；過渡金屬鹵化物；過渡金屬氟化物；六氟化鎢(WF₆)；或含鉬前驅物，諸如氟化鉬(MoF₃ 或 MoF₆)、氯化

鉬(MoCl_5)、或其他鉬鹵化物。流動步驟 110 中的金屬前驅物的流速可介於約 1 和約 1000 sccm 之間、約 3 和約 500 sccm 之間、或約 5 和約 250 sccm 之間。在一些具體實例中，流動步驟 110 中的金屬前驅物的流速可為約 3 sccm。流動步驟 110 中金屬前驅物動的持續時間可介於 0.01 和 20 秒之間、介於 0.05 和 10 秒之間、或介於 0.1 和 5 秒之間，或在一些情況下約 0.5 秒。在具有多個基板的批次反應器的情況下，例如，時間可能更長且流量可能高於前述。

【0039】 視情況的惰性氣體流動 120 可包含吹洗氣體流動。吹洗氣體可為以下一者：氫、氮、氬、或其它稀有或惰性氣體。視情況的惰性氣體流動 120 的流速可介於約 25 和約 5000 sccm 之間、介於約 50 和約 2500 sccm 之間、或介於約 100 和約 2000 sccm 之間。視情況的惰性氣體流動 120 的持續時間可介於約 0.1 和 60 秒之間、介於約 0.5 和約 20 秒之間、或介於約 1 和 10 秒之間，或在一些情況下約 7 秒。在本發明的至少一個具體實例中，在視情況的惰性氣體流動 120 中可能不存在惰性氣體的流動。在一些情況下，例如，在具有多個基板的批次反應器的情況下，時間可能更長，例如，超過約 60 秒且流量可能高於上述。

【0040】 圖 4 說明非金屬前驅物流動步驟 200，其包含非金屬流動 210 和視情況的惰性氣體流動 220。非金屬流動 210 涉及非金屬前驅物的流動、暴露或脈衝。非金屬流動 210 可涉及使非金屬前驅物流動以使其接近或接觸熱絲，導致形成激發、自由基或原子物質。非金屬前驅物可包含以下至少一者：包含氫的物質，諸如用熱絲從其產生激發、自由基或原子物質的氫(H_2)。非金屬流動 210 的流速可介於約 1 和約 2000 sccm 之間、介於

約 5 和約 1000 sccm 之間、介於約 50 和 500 sccm 之間、或在某些情況下約 50 sccm。非金屬流動 210 的持續時間可介於約 0.1 和約 60 秒之間、介於約 0.5 和約 20 秒之間、介於約 1 和 10 秒之間、或在某些情況下約 7 秒。在一些情況下，例如，在具有多個基板的批次反應器的情況下，時間可能更長，例如大於約 60 秒，並且流量高於前述。

【0041】 視情況的惰性氣體流動 220 可包含吹洗氣體流動。吹洗氣體可為以下一者：氫、氮、氬、或其它稀有氣體。視情況的惰性氣體流動 220 的流速可介於約 25 和約 5000 sccm 之間、介於約 50 和約 2500 sccm 之間、或介於約 100 和約 2000 sccm 之間。視情況的惰性氣體流動 220 的持續時間可介於約 0.1 和 60 秒之間、介於約 0.5 和約 20 秒之間、或介於約 1 和 10 秒之間，或在一些情況下約 7 秒。在本發明的至少一個具體實例中，在視情況的惰性氣體流動 220 中可能不存在惰性氣體的流動。在一些情況下，例如，在具有多個基板的批次反應器的情況下，時間可能更長，例如，超過約 60 秒且流量可能高於上述。

【0042】 在本發明至少一個具體實例中，選擇性沉積可發生在基板上。基板可包含第一表面和第二表面。第一表面可包含以下至少一者：過渡金屬；其下方設置有元素金屬導電膜或金屬性導電膜的氧化金屬；元素金屬；金屬性表面；鎢；銅；或鈷。第二表面可包含以下至少一者：矽；矽與氧；Si-O 鍵；SiO₂；低介電材料；氧化矽；氮化矽；碳化矽；氮氧化矽；二氧化矽；或其混合物。可進行選擇性沉積，使得沉積的膜僅形成在第一表面上。

【0043】 圖 5A 藉由熱絲原子層沉積(ALD)沉積鎢之前的上視圖說明

結構 400。結構 400 包含基板 410 與至少一個通道 420。基板 410 可包含至少以下一者：二氧化矽(SiO_2)、矽(Si)、矽鍺(SiGe)、或其他適合材料。至少一個通道 420 可包含以下至少一者：鎢(W)或其他金屬。

【0044】 前述熱絲 ALD 程序可應用於結構 400，使得沉積的鎢僅形成在至少一個通道 420 上。如圖 5B 所示，其中熱絲金屬 430 的膜可僅形成在至少一個通道 420 上而不在基板 410 上。熱絲金屬 430 之膜可包含至少以下一者：鎢(W)或其他金屬。

【0045】 圖 6A 說明一種根據本發明至少一個具體實例的結構 500 的側視圖。結構 500 包含基板 510、基板鎢插件 520、熱絲沉積鎢層 530、及膠接層 540。膠接層 540 可不具有與熱絲沉積程序的任何連接，並且可用於允許執行橫截面分析的能力。

【0046】 圖 6B 說明圖 6A 所示之結構 500 的放大視圖。熱絲沉積程序可達成膜厚 16.92 nm 的熱絲沉積鎢層 530。

【0047】 在至少一個具體實例中，可選擇溫度以促進選擇性沉積。若第一表面上的每表面積或體積(例如， /cm^2 或 /cm^3)的沉積材料的量大於第二表面上的每表面積或體積的沉積材料的量，則沉積一般被定義為選擇性的。沉積在表面上的材料的量可通過測量每個層的厚度來確定。在一些情況下，厚度量測可能由於不連續膜而不可行。在一些情況下，選擇性可藉由量測每表面積或體積的沉積原子來確定。

【0048】 如上所述，選擇性可表現為在第一表面上形成的材料(A)減掉在第二表面上形成的材料的量(B)與在第一表面上形成的材料的量(A)的比率(即，選擇性可藉由 $[(\text{第一表面上的沉積})-(\text{第二表面上的沉積})]/(\text{第一表$

面上的沉積)或 $[(A-B)/A]$ 計算的百分比表示。較佳地，選擇性高於約 70%、高於約 80%、高於約 90%、高於約 95%、或高於約 98%、或高於約 99%、或約 100%。在一些情況下，高於 80%的選擇性於某些應用是可接受的。在一些情況下，高於 50%的選擇性於某些應用是可接受的。在一些具體實例中，可選擇沉積溫度使得選擇性高於約 90%。在一些具體實例中，可選擇沉積溫度使得實現約 100%的選擇性。

【0049】 在一些具體實例中，選擇性地沉積的膜的厚度可小於約 100 nm、小於約 50 nm、約 25 nm 或小於約 10 nm、約 0.5 nm 至約 100 nm、或約 1 nm 至約 50 nm。然而，在一些情況下，可藉由超過約 2.5 nm、約 5 nm、超過約 10 nm、超過約 25 nm 或超過約 50 nm 的選擇性沉積膜的厚度來實現期望的選擇性程度，例如大於 50%、更佳大於 80%。

【0050】 在一些具體實例中，選擇性沉積的膜可具有小於約 5Å/循環、小於約 2.5Å/循環、小於約 1.5Å/循環、或小於約 1.0Å/循環的生長速率。在其它具體實例中，選擇性沉積膜可具有約 0.01 至約 5Å/循環、約 0.05 至約 2.5Å/循環或約 0.1 至約 2Å/循環、或在一些情況下為約 0.5 至約 1.5Å/循環或約 1.1Å/循環。在一些具體實例中，選擇性沉積的膜可具有比第二表面上的沉積速率大約兩倍、大約五倍或大約 10 倍或大約 50 倍的第一表面上的沉積速率。在一些具體實例中，沉積可發生在第二表面上，但是沉積在第二表面上的厚度可藉由在膜沉積程序期間發生的蝕刻而減小，例如，蝕刻在第二表面上比在第一表面上更顯著。在一些具體實例中，可發生在第二表面上的沉積，但是沉積程序中沉積的材料可能幾乎完全或完全從第二表面移除。

【0051】 在一些具體實例中，可在選擇性地沉積包含金屬的膜之前執行基板的一或多個表面的一或多個預處理及/或鈍化程序或處理。圖 7 說明在金屬前驅物流動 100 和非金屬前驅物流動 200 之前發生的鈍化或預處理步驟 10。鈍化或預處理可增強所需表面上的選擇性和生長，並且可降低或阻止(在一些情況下幾乎完全地阻止)生長。在根據本發明的至少一個具體實例中，鎢的預沉積處理暴露於空氣中。在這個情況下，鎢可具有至少部分氧化的鎢，亦即在表面上的鎢氧化物質與原子氫，其可還原鎢的氧化物質為金屬性或元素鎢。這可允許鎢的選擇性熱絲原子層沉積。

【0052】 在一些具體實例中，整個程序流程可在諸如例如單個晶圓模組的單個反應腔室中進行。然而，在其他具體實例中，各種步驟可在兩個或更多反應腔室中進行。在一些具體實例中，也可使用第二不同反應腔室以在其中形成鈍化層。如果需要或期望視情況的退火或熱處理，則可將基板輸送到第二反應腔室，其中進行熱退火或處理(如果使用)和選擇性沉積。在一些具體實例中，退火或熱處理步驟可在第二反應腔室中進行，並且將基板輸送回第一反應腔室、或輸送至第三反應腔室進行選擇性沉積。

【0053】 在一些具體實例中，第一表面處理可在第一反應腔室中進行，並且選擇性沉積可在第二不同反應腔室中進行，且在第一表面處理和沉積步驟之間沒有退火步驟。如果需要，基板可在輸送前被冷卻一段時間。在一些具體實例中，冷卻在真空至約 2 atm、或約 0.1 torr 至約 760 torr、或約 1 torr 至約 760 torr 的壓力下進行約 0 至 30 min、或約 0 至 10 分鐘。基板可例如在真空下或在約 1 至 1000 torr 下在 N_2 (可能有一些 O_2)的存在下被輸送。

【0054】 在本發明的至少一個具體實例中，可達成約 $15\ \mu\Omega\text{cm}$ 的低電阻係數鎢膜。在一些具體實例中，低電阻係數鎢膜可具有小於約 100、小於約 50、小於約 30、小於約 20、或小於約 $15\ \mu\Omega\text{cm}$ 之電阻係數。在熱壁反應器中可更可能實現低電阻係數，而在冷壁反應器中可獲得較高的電阻係數。在一些具體實例中，低電阻係數鎢膜可包含由 X 光繞射(XRD)特徵化的 α 相鎢。在一些具體實例中，低電阻係數鎢膜可包含大於約 50% 的 α 相鎢。在一些具體實例中，低電阻係數鎢膜可包含 α 相鎢與 β 相鎢兩者。在一些具體實例中，低電阻係數鎢膜可完全地或幾乎完全地為 α 相鎢。在一些具體實例中，低電阻係數鎢的沉積可能不是選擇性的。在其他具體實例中，低電阻係數鎢的沉積是選擇性的。在一些具體實例中，低電阻係數鎢的沉積可沉積在基板表面上僅存在有一種材料的基板上。在一些具體實例中，低電阻係數鎢的沉積可沉積在表面上存在有大於一種材料的基板上。

【0055】 在一些具體實例中，過渡金屬膜，諸如鎢膜，可包含大於約 75 %、大於約 85 %、大於約 90 %、大於約 95 %、大於約 98 %、大於約 99 % 或大於約 99.5 % 的過渡金屬，諸如鎢。在一些具體實例中，過渡金屬膜，諸如鎢膜，可包含過渡金屬、氫、或諸如氟的鹵素之外的其他金屬形式的不純物。不純物可包含小於約 25 %、小於約 15 %、小於約 10 %、小於約 5 %、小於約 2 %、小於約 1 % 或小於約 0.5 %。

【0056】 根據本發明至少一個具體實例，金屬膜或鎢膜的選擇性沉積可藉由添加額外的物質至反應器中抑制或停止。舉例而言，鎢的選擇性沉積可藉由添加氮化物質，諸如 N_2O 或 NH_3 ，至反應器中完全停止。在其

他實例中，氧化物質(諸如 O_2)的添加可抑制但非完全停止沉積，但是用氫的激發物質(諸如氫自由基或原子氫)進行適當的處理可允許沉積進行。

【0057】 圖 8 說明一種根據本發明至少一個具體實例之方法。方法關於金屬(諸如鎢)在包含或具有另一金屬(諸如鈷)層的基板的相對於基板的第二表面(諸如二氧化矽層)的第一表面上的選擇性沉積。方法可包含視情況的金屬氧化物移除/轉化 600 與金屬沉積 700。方法步驟可重複且步驟的順序可依需要交換。根據至少一個具體實例，視情況的金屬氧化物移除/轉化 600 可在金屬沉積 700 之前或期間發生，諸如：在金屬沉積 700 的前 50 個循環之前或期間；在金屬沉積 700 的前 20 個循環之前或期間；或在金屬沉積 700 的前 10 個循環之前或期間。

【0058】 視情況金屬氧化物移除/轉化 600 可部分地或完全地移除金屬氧化物。視情況金屬氧化物移除/轉化 600 可移除過量金屬氧化物或轉化金屬氧化物為金屬膜。視情況金屬氧化物移除/轉化 600 中移除的金屬氧化物可包含氧化鎢或氧化鈷。

【0059】 根據本發明至少一個具體實例，視情況金屬氧化物移除/轉化 600 可包含在到達反應器中的基板前接觸熱絲的流動氫。氫與熱絲的接觸導致 H_2 分裂為原子 H。反應器的溫度可設定於介於 100 和 400°C 之間、介於 200 和 350°C 之間、或介於 250 和 300°C 之間。反應器內的壓力可大於 0.01 mbar、大於 0.05 mbar、或大於 0.2 mbar。氫流動可大於 25 sccm、大於 50 sccm 或大於 75 sccm。熱絲溫度可高於約 1000°C、介於約 1000 和約 2500°C 之間、介於約 1100 和約 2000°C 之間、介於約 1200 和約 1900°C 之間、或介於 1700 和 1750°C 之間。視情況金屬氧化物移除/轉化 600 可持續

介於 1 和 30 分鐘之間、介於 2 和 20 分鐘之間、或介於 5 和 15 分鐘之間的時間。

【0060】 視情況金屬氧化物移除/轉化 600 可導致金屬氧化物的移除，留下金屬層。在鈷層的頂部，金屬沉積 700 可沉積一層鎢。圖 9 說明一種根據本發明至少一個具體實例之金屬沉積 700。金屬沉積 700 可包含氫脈衝/吹洗 710 和金屬前驅物脈衝/吹洗 720。基板溫度，其可藉由基板支持器加熱器維持，可介於約 0 和約 800°C 之間、介於約 20 和約 500°C 之間、介於約 50 和約 450°C 之間、介於約 100 和約 400°C 之間、介於約 150 和約 350°C 之間、或介於約 250 和約 300°C 之間、或約 275°C。反應器中的壓力可大於 0.01 mbar、大於 0.05 mbar、或大於 0.2 mbar。方法步驟可重複且步驟的順序可依需要交換。

【0061】 氫脈衝/吹洗 710 可包含速率介於 1 和 5000 sccm 之間、介於 5 和 2000 sccm 之間、介於 10 和 1000 sccm 之間、介於 20 和 800 sccm 之間、或在一些情況下介於 20 和 80 sccm 之間、或介於 40 和 60 sccm 之間之第一流動氫。氫流動可持續發生介於 0.1 和 60 秒之間、介於 0.5 和 60 秒之間、介於 1 和 30 秒之間、介於 4 和 15 秒之間、或介於 7 和 10 秒之間的期間。氫脈衝/吹洗 710 亦可包含使吹洗氣體流動以移除任何過量氫。吹洗氣體可包含例如氮或氬。吹洗氣體流動可持續發生介於 0.1 和 60 秒之間、介於 1 和 20 秒之間、介於 4 和 15 秒之間、或介於 7 和 10 秒之間的期間。在一些具體實例中，不需要 710 的吹洗或者其可小於 1.0 秒。

【0062】 金屬前驅物脈衝/吹洗 720 可包含速率介於 0.1 和 15 sccm 之間、介於 1 和 10 sccm 之間、或介於 3 和 7 sccm 之間之第一流動金屬前驅

物。金屬前驅物可包含以下至少一者：過渡金屬元素；第 IV 族元素；第 V 族元素；第 VI 族元素；含鎢前驅物；過渡金屬鹵化物；過渡金屬氟化物；六氟化鎢(WF_6)；或含鉬前驅物，諸如氟化鉬，如 MoF_5 或 MoF_6 。金屬前驅物流動可持續發生介於 0.1 和 10 秒之間、介於 0.2 和 5 秒之間、或介於 0.5 和 3 秒之間的期間。金屬脈衝/吹洗 720 亦可包含使吹洗氣體流動以移除任何過量金屬前驅物。吹洗氣體可包含例如氮或氬。吹洗氣體流動可持續發生介於 0.1 和 60 秒之間、介於 1 和 20 秒之間、介於 4 和 15 秒之間、或介於 7 和 10 秒之間的期間。在一些具體實例中，不需要 720 的吹洗或者其可小於 1.0 秒。

【0063】 圖 10 說明一種根據本發明至少一個具體實例形成之裝置 800。裝置 800 包含鎢層 810(顯示為黑色層)、鈷層 820(顯示為深灰色層)、以及二氧化矽層 830(顯示為淺灰色層)。熱絲的使用允許鎢層 810 選擇性地沉積在鈷層 820 而不是在二氧化矽層 830 的暴露部分上。此外，鈦黏合層(未顯示)可設置在二氧化矽層 830 與鈷層 820 之間。

【0064】 圖 11 說明根據本發明至少一個具體實例形成的半導體裝置 900。半導體裝置 900 由於在長寬比為 40(特徵深度：寬度)的三維結構上的熱絲鎢程序的結果表現出良好的保形性(conformality)。鎢膜在三維結構上是保形的。

【0065】 在圖 11 所示的樣品的製備中，氧化鋁層 920 在結構 930 上形成且隨後是 0.5 nm 的非晶矽種晶層。12 nm 的 W 沉積 910 使用本發明說明的熱絲沉積方法。然後將樣品用較厚的非晶矽層覆蓋。在一些具體實例中，熱絲沉積金屬膜(諸如選擇性或非選擇性金屬膜，例如鎢膜)具有大於

約 50%、大於約 80%、大於約 90%、大於約 95%、大於約 98%、大於約 99% 的階梯覆蓋或大於約 5、大於約 10、大於約 20 及在一些情況下甚至大於約 40 或大於約 80 的長寬比(深度：寬度)。可以注意到，對於比溝槽或導通孔更複雜的結構，長寬比可能難以確定，但是在本發明中，長寬比也可被理解為晶圓/基板中或部分晶圓/基板中的結構的總表面積與晶圓/基板或部分晶圓/基板的平面表面積的比。

【0066】 實施例

【0067】 以下列出的實施例說明本發明例示性具體實例的各種態樣。其中反映的組成、方法和各種參數僅旨在舉例說明發明的各個態樣和具體實例，並不意圖限制所要求保護的發明的範圍。

1. 一種形成金屬膜的方法，其包含：

提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於使至少一種氣體通過至反應腔室之熱絲，其中基板表面包含鈷；

使氫前驅物流動至基板上，其中氫前驅物與熱絲接觸；

使金屬前驅物流動至基板上；及

藉由金屬前驅物和與熱絲接觸的氫前驅物的反應，在包含鈷的表面上選擇性地形成金屬膜或金屬性膜(metal or metallic film)。

2. 如實施例 1 之方法，其中金屬前驅物包含以下至少一者：過渡金屬元素；第 IV 族元素；第 V 族元素；第 VI 族元素；含鎢前驅物；過渡金屬鹵化物；過渡金屬氟化物；六氟化鎢(WF₆)；或含鉬前驅物，諸如氟化鉬，如 MoF₅ 或 MoF₆。

3. 如實施例 1-2 中任一者之方法，其中氫前驅物包含以下至少一者：氫

(H₂)。

4. 如實施例 1-3 中任一者之方法，其中表面包含氧化鈷且使氫前驅物流經表面、部分地還原氧化鈷。
5. 如實施例 4 之方法，其中氫前驅物與熱絲接觸。
6. 如實施例 1-5 中任一者之方法，其中所形成的金屬膜包含鎢。
7. 如實施例 1-6 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含 ALD 程序。
8. 如實施例 1-7 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含循環 (cyclic) 程序。
9. 如實施例 1-8 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含循環或順序 (sequential) CVD 程序。
10. 一種反應腔室，其經配置以進行實施例 1-9 中任一者之方法。
11. 如實施例 1-10 中任一者之方法，其中基板表面包含氧化鈷。
12. 如實施例 11 之方法，其中氧化鈷為至少部份地還原、還原成金屬性鈷。
13. 如實施例 1-12 中任一者之方法，其中基板亦包含包含 SiO₂ 之另一表面。
14. 如實施例 13 之方法，其中相對於包含 SiO₂ 的另一基板，金屬膜或金屬性膜選擇性地沉積至包含鈷的表面上。
15. 如實施例 1-14 中任一者之方法，其中反應腔室為熱壁反應腔室。
16. 一種形成金屬膜的方法，其包含：

提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於使至少一種氣體通過

至反應腔室之熱絲，其中基板表面包含鈷；

使基板暴露於與熱絲接觸之氫前驅物；

使基板暴露於金屬前驅物；及

藉由金屬前驅物和與熱絲接觸的氫前驅物的反應，在包含鈷的表面上選擇性地形成金屬膜或金屬性膜。

17. 如實施例 16 之方法，其中金屬前驅物包含以下至少一者：過渡金屬元素；第 IV 族元素；第 V 族元素；第 VI 族元素；含鎢前驅物；過渡金屬鹵化物；過渡金屬氟化物；六氟化鎢(WF_6)；或含鉬前驅物，諸如氟化鉬，如 MoF_5 或 MoF_6 。
18. 如實施例 16-17 之方法，其中氫前驅物包含以下至少一者：氫(H_2)。
19. 如實施例 16-18 中任一者之方法，其中表面包含氧化鈷且使氫前驅物流經表面、部分地還原氧化鈷。
20. 如實施例 19 之方法，其中氫前驅物與熱絲接觸。
21. 如實施例 16-20 中任一者之方法，其中所形成的金屬膜包含鎢。
22. 如實施例 16-21 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含 ALD 程序。
23. 如實施例 16-22 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含循環程序。
24. 如實施例 16-23 中任一者之方法，其中選擇性地形成金屬膜包含循環或順序 CVD 程序。
25. 一種反應腔室，其經配置以進行實施例 16-24 中任一者之方法。
26. 如實施例 16 之方法，其中基板表面包含氧化鈷。

27. 如實施例 26 之方法，其中氧化鈷為至少部份地還原、還原成金屬性鈷。
28. 如實施例 16-27 中任一者之方法，其中基板亦包含包含 SiO_2 之另一表面。
29. 如實施例 16-28 中任一者之方法，其中相對於包含 SiO_2 的另一基板，金屬膜或金屬性膜選擇性地沉積至包含鈷的表面上。
30. 如實施例 16-29 中任一者之方法，其中反應腔室為熱壁反應腔室。
31. 一種形成金屬膜的方法，其包含：

提供用於在反應腔室中處理的具有三維結構的基板以及用於使至少一種氣體通過至反應腔室之熱絲；

使氫前驅物流動至基板上，其中氫前驅物與熱絲接觸；

使金屬前驅物流動至基板上；及

藉由金屬前驅物和與熱絲接觸的氫前驅物的反應，在三維結構上形成金屬膜或金屬性膜；及

其中，金屬膜或金屬性膜在具有大於約 5 之長寬比的三維結構中具有大於約 50% 的階梯覆蓋。
32. 如實施例 31 之方法，其中金屬膜或金屬性膜在具有大於約 5 之長寬比的三維結構中具有大於約 80% 的階梯覆蓋。
33. 如實施例 31-32 中任一者之方法，其中金屬膜或金屬性膜在具有大於約 20 之長寬比的三維結構中具有大於約 50% 的階梯覆蓋。
34. 如實施例 31-33 中任一者之方法，其中金屬膜或金屬性膜包含過渡金屬膜。

35. 如實施例 31-34 中任一者之方法，其中金屬膜或金屬性膜為鎢膜。
36. 如實施例 31-36 中任一者之方法，其中反應腔室為熱壁反應腔室之一部分。
37. 一種反應腔室，其經配置以進行實施例 31-36 中任一者之方法。
38. 一種選擇性地形成鎢膜的方法，其包含：

提供用於在反應腔室中處理的包含第一表面與第二表面的基板以及用於產生氣體的激發物質的熱絲；

進行鎢前驅物脈衝/吹洗步驟至基板上，該步驟包含：

脈衝鎢前驅物至基板上；及

自反應腔室吹洗過量的鎢前驅物；及

進行氫前驅物脈衝/吹洗步驟至基板上，該步驟包含：

脈衝氫前驅物至基板上，其中氫前驅物以熱絲激發；及

自反應腔室吹洗過量的氫前驅物；

其中鎢前驅物包含以下至少一者：六氟化鎢(WF_6)；

其中氫前驅物包含以下至少一者：氫氣(H_2)；

其中熱絲的溫度高於約 $1000^{\circ}C$ ；且

其中鎢膜選擇性地形成在第一表面上。
39. 如實施例 38 之方法，其中反應腔室中之一面壁為熱壁。
40. 如實施例 39 之方法，其中熱壁與基板之溫度差異可為 $100^{\circ}C$ 、可為小於約 $50^{\circ}C$ 、可為小於約 $25^{\circ}C$ 、可為小於約 $5^{\circ}C$ 、或可為約 $0^{\circ}C$ 。
41. 如實施例 38 之方法，其中反應腔室中之一面壁為一冷壁。
42. 如實施例 41 之方法，其中冷壁與基板之溫度差異可為小於約 $100^{\circ}C$ 、

可為小於約 50°C、可為小於約 25°C、可為小於約 5°C、或可為約 0°C。

43. 如實施例 38-42 中任一者之方法，其中反應腔室中的壓力可介於 0.001 mbar 和約 1000 mbar 之間、介於約 0.01 mbar 和約 100 mbar 之間、或介於約 0.05 mbar 和 20 mbar 之間。
44. 如實施例 38-43 中任一者之方法，其中過量的鎢前驅物的吹洗包含以下至少一者吹洗反應腔室：氮(N₂)、氬(Ar)、氦(He)、或其他稀有或惰性氣體。
45. 如實施例 38-42 中任一者之方法，其中過量的氫前驅物的吹洗包含以下至少一者吹洗反應腔室：氮(N₂)、氬(Ar)、氦(He)、或其他稀有或惰性氣體。
46. 一種選擇性地形成包含金屬的膜之方法，該方法包含：

 提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於接觸至少一種氣體的熱絲元件；

 將該基板暴露於金屬前驅物；及

 將該基板暴露於已暴露於該熱絲鄰近的氣體；

 其中基板包含至少兩種不同材料且金屬膜選擇性地形成在其中一處表面中。
47. 如實施例 46 之方法，其中金屬前驅物包含過渡金屬元素。
48. 如實施例 46 之方法，其中金屬前驅物包含第 IV、V 或 VI 族元素。
49. 如實施例 46 之方法，其中金屬前驅物包含含鎢前驅物或含鉬前驅物。

50. 如實施例 46-49 中任一者之方法，其中氣體包含還原氣體。
51. 如實施例 46-50 中任一者之方法，其中氣體包含氫。
52. 如實施例 46 之方法，其中選擇性地形成的膜包含過渡金屬。
53. 如實施例 46-52 中任一者之方法，其中選擇性地形成的膜包含金屬性材料。
54. 如實施例 46-53 中任一者之方法，其中選擇性地形成的膜包含元素過渡金屬膜。
55. 如實施例 46-54 中任一者之方法，其中選擇性地形成的膜包含元素鎢或元素鉬。
56. 如實施例 46-55 中任一者之方法，其中當氣體暴露於熱絲鄰近時，氣體形成激發自由基或原子物質。
57. 如實施例 46-56 中任一者之方法，其中當氣體暴露於熱絲鄰近時，氣體形成包含氫之激發自由基或原子物質。
58. 如實施例 46-57 中任一者之方法，其中基板包含第一表面與第二表面。
59. 如實施例 58 之方法，其中第一表面包含過渡金屬。
60. 如實施例 58-59 中任一者之方法，其中第一表面包含氧化金屬，且氧化金屬之下是元素金屬導電膜或金屬性導電膜。
61. 如實施例 58 之方法，其中第二表面包含矽。
62. 如實施例 58 之方法，其中第二表面包含矽和氧。
63. 如實施例 62 之方法，其中第二表面包含 Si-O 鍵。
64. 如實施例 58 之方法，其中第二表面包含 SiO₂。

65. 如實施例 58 之方法，其中第二表面包含低介電材料。
66. 如實施例 58 之方法，其中第二表面包含氧化矽、氮化矽、碳化矽、氮氧化矽、二氧化矽、或其混合物。
67. 如實施例 58 之方法，其中第一表面包含金屬且第二表面包含矽和氧。
68. 如實施例 58 之方法，其中第一表面包含元素金屬且第二表面包含矽和氧。
69. 如實施例 58 之方法，其中第一表面包含金屬性表面且第二表面包含矽和氧。
70. 如實施例 58 之方法，其中第一表面包含 W、Cu 或 Co 且第二表面包含矽和氧。
71. 如實施例 58-70 中任一者之方法，其中膜選擇性地形成在第一表面上。
72. 如實施例 46-71 中任一者之方法，其進一步在將基板暴露於金屬前驅物的步驟之後包含將基板暴露於吹洗氣體的步驟。
73. 如實施例 46-72 中任一者之方法，其進一步在將基板暴露於通過熱絲之氣體的步驟之後包含將基板暴露於吹洗氣體的步驟。
74. 如實施例 46-73 中任一者之方法，其中熱絲溫度高於 500°C。
75. 如實施例 46-74 中任一者之方法，其中熱絲溫度高於 1000°C。
76. 如實施例 46-75 中任一者之方法，其中熱絲溫度高於 1500°C。
77. 如實施例 46-76 中任一者之方法，其中選擇性高於 50%。
78. 如實施例 46-77 中任一者之方法，其中選擇性高於 90%。

79. 如實施例 46 之方法，其中反應腔室的溫度保持在約 0°C 至約 800°C。
80. 如實施例 46-79 中任一者之方法，其中膜厚度高於 1 nm。
81. 如實施例 46-80 中任一者之方法，其中膜厚度高於 5 nm。
82. 如實施例 46-81 中任一者之方法，其中膜厚度高於 10 nm。
83. 如實施例 46-82 中任一者之方法，其中膜厚度高於 25 nm。
84. 如實施例 46 之方法，其中反應腔室中之一面壁為熱壁。
85. 如實施例 84 之方法，其中熱壁與基板之溫度差異可為 100°C、可為小於約 50°C、可為小於約 25°C、可為小於約 5°C、或可為約 0°C。
86. 如實施例 46 之方法，其中反應腔室中之一面壁為冷壁。
87. 如實施例 86 之方法，其中冷壁與基板之溫度差異可為小於約 100°C、可為小於約 50°C、可為小於約 25°C、可為小於約 5°C、或可為約 0°C。
88. 如實施例 46-87 中任一者之方法，其中反應腔室中的壓力可介於 0.001 mbar 和約 1000 mbar 之間、介於約 0.01 mbar 和約 100 mbar 之間、或介於約 0.05 mbar 和 20 mbar 之間。
89. 如實施例 46-88 中任一者之方法，其中過量的鎢前驅物的吹洗包含以下至少一者吹洗反應腔室：氮(N₂)、氬(Ar)、氦(He)、或其他稀有氣體。
90. 如實施例 46-89 中任一者之方法，其中過量的氫前驅物的吹洗包含以下至少一者吹洗反應腔室：氮(N₂)、氬(Ar)、氦(He)、或其他稀有氣體。
91. 如實施例 46-90 中任一者之方法，其中選擇性地形成膜包含 ALD 程

序。

92. 如實施例 46-91 中任一者之方法，其中選擇性地形成膜包含循環程序。

93. 如實施例 46-92 中任一者之方法，其中選擇性地形成膜包含循環或順序 CVD 程序。

94. 一種反應腔室，其經配置以進行實施例 46-93 中任一者之方法。

95. 一種形成鎢膜的方法，其包含：

提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於使至少一種氣體通過至反應腔室之熱絲；

使鎢前驅物流動至基板上；及

使氫前驅物流動至基板上，其中氫前驅物與熱絲接觸；及

其中，鎢前驅物和經與熱絲接觸的氫前驅物的反應形成鎢膜；且其中反應腔室為熱壁反應腔室。

96. 如實施例 95 之方法，其中鎢前驅物包含以下至少一者：六氟化鎢 (WF_6)。

97. 如實施例 95-96 中任一者之方法，其中氫前驅物包含以下至少一者：氫(H_2)。

98. 如實施例 95-97 中任一者之方法，其中熱絲溫度約 $1000^{\circ}C$ 、介於約 1000 和約 $2500^{\circ}C$ 之間、介於約 1100 和約 $2000^{\circ}C$ 之間、介於約 1200 和約 $1900^{\circ}C$ 之間、或介於 1700 和 $1750^{\circ}C$ 之間。

99. 如實施例 95-98 中任一者之方法，其進一步包含：自反應腔室吹洗過量的鎢前驅物。

100. 如實施例 95-99 中任一者之方法，其進一步包含：自反應腔室吹洗過量的氫前驅物。
101. 如實施例 95-100 中任一者之方法，其中所形成的鎢膜具有小於約 100 $\mu\Omega\text{cm}$ 之電阻係數。
102. 如實施例 95-101 中任一者之方法，其中所形成的鎢膜具有小於約 50 $\mu\Omega\text{cm}$ 之電阻係數。
103. 如實施例 95-102 中任一者之方法，其中所形成的鎢膜具有小於約 15 $\mu\Omega\text{cm}$ 之電阻係數。
104. 如實施例 95-103 中任一者之方法，其中形成鎢膜包含 ALD 程序。
105. 如實施例 95-104 中任一者之方法，其中形成鎢膜包含循環程序。
106. 如實施例 95-105 中任一者之方法，其中形成鎢膜包含循環或順序 CVD 程序。
107. 一種反應腔室，其經配置以進行實施例 95-106 中任一者之方法。

【0068】 所呈現與描述的具體實現方式是本發明及其最佳模式的說明，並不意圖於任何方面限制態樣與實現方式的範圍。實際上，為簡潔起見，系統的習知製造、連接、準備和其他功能方面可能不會詳細描述。此外，各圖中所示的連接線旨在表示各種元件之間的例示性功能關係及/或物理耦合。許多替代或附加的功能關係或物理連接可存在於實際系統中，及/或可不存在於一些具體實例中。

【0069】 應當理解，本文描述的配置和/或方法本質上是例示性的，並且這些特定具體實例或實施例不被認為是限制性的，因為可能有許多變化。本發明描述的特定例程或方法可表示任何數量的處理策略中的一個或

多個。因此，所示的各種動作可按照所示的順序執行、以其他順序執行、或者在某些情況下被省略。

【0070】 本發明的標的包括本發明揭示的各種程序、系統和配置、以及其他特徵、功能、動作及/或性質的所有新穎和非顯而易見的組合和子組合，以及其任何和所有均等物。

【符號說明】

【0071】

- 10 鈍化或預處理步驟
- 100 金屬前驅物流動步驟
- 110 金屬流動
- 120 視情況的惰性氣體流動
- 200 非金屬前驅物流動步驟
- 210 非金屬流動
- 220 視情況的惰性氣體流動
- 300 第一路徑
- 310 第二路徑
- 320 第三路徑
- 400 結構
- 410 基板
- 420 至少一個通道
- 430 熱絲金屬膜
- 500 結構

510	基板
520	基板鎢插件
530	熱絲沉積鎢層
540	膠接層
600	視情況的金屬氧化物移除/轉化
700	金屬沉積
710	氫脈衝/吹洗
720	金屬前驅物脈衝/吹洗
800	裝置
810	鎢層
820	鈷層 820
830	二氧化矽層
900	半導體裝置
910	12 nm W 沉積
920	氧化鋁層
930	結構

申請專利範圍

1. 一種選擇性地形成包含金屬的膜之方法，該方法包含：
提供用於在反應腔室中處理的基板以及用於接觸至少一種氣體的熱絲；
將該氣體與該熱絲接觸以形成該氣體之激發物質；
將該基板暴露於金屬前驅物；及
將該基板暴露於該氣體之該激發物質；
其中該基板包含至少兩種不同材料且該金屬膜選擇性地形成在該至少兩種不同材料之一者上，
其中該基板包含第一表面與第二表面，其中該第一表面包含過渡金屬。
2. 如請求項 1 之方法，其中該金屬前驅物包含過渡金屬元素。
3. 如請求項 1 之方法，其中該金屬前驅物包含含鎢前驅物或含鉬前驅物。
4. 如請求項 1 之方法，其中該氣體包含氫。
5. 如請求項 1 之方法，其中該選擇性地形成的膜包含金屬性材料。
6. 如請求項 1 之方法，其中自該氣體形成自由基或原子物質。
7. 如請求項 1 之方法，其中該第一表面包含氧化金屬，且該氧化金屬之下是元素金屬導電膜或金屬性導電膜。
8. 如請求項 1 之方法，其中該第二表面包含 Si-O 鍵。
9. 如請求項 1 之方法，其中該第二表面包含氧化矽、氮化矽、碳化矽、氮氧化矽、二氧化矽、或其混合物。

10. 如請求項 1 之方法，其中該膜選擇性地形成在該第一表面上。
11. 如請求項 1 之方法，其進一步在將該基板暴露於該金屬前驅物的該步驟之後包含將該基板暴露於吹洗氣體의步驟。
12. 如請求項 1 之方法，其中選擇性高於 50%。
13. 如請求項 1 之方法，其中該膜厚度高於 1 nm。
14. 如請求項 1 之方法，其中該反應腔室中之一面壁為熱壁。
15. 如請求項 1 之方法，其中選擇性地形成該膜包含 ALD 程序。
16. 如請求項 1 之方法，其中選擇性地形成該膜包含循環(cyclic)程序。
17. 如請求項 1 之方法，其中選擇性地形成該膜包含循環或順序(sequential) CVD 程序。
18. 一種反應腔室，其經配置以進行請求項 1 之方法。

圖式

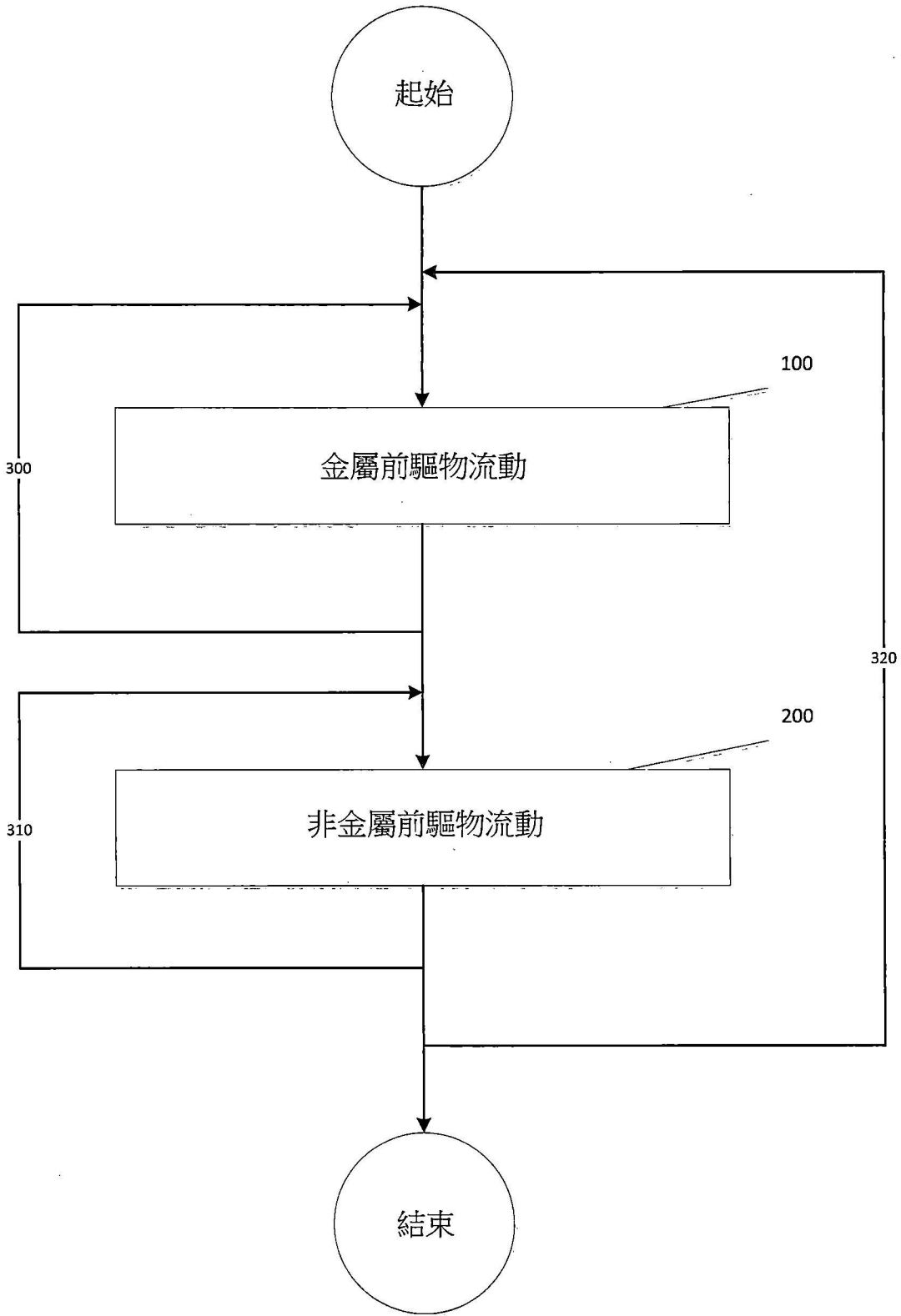


圖1

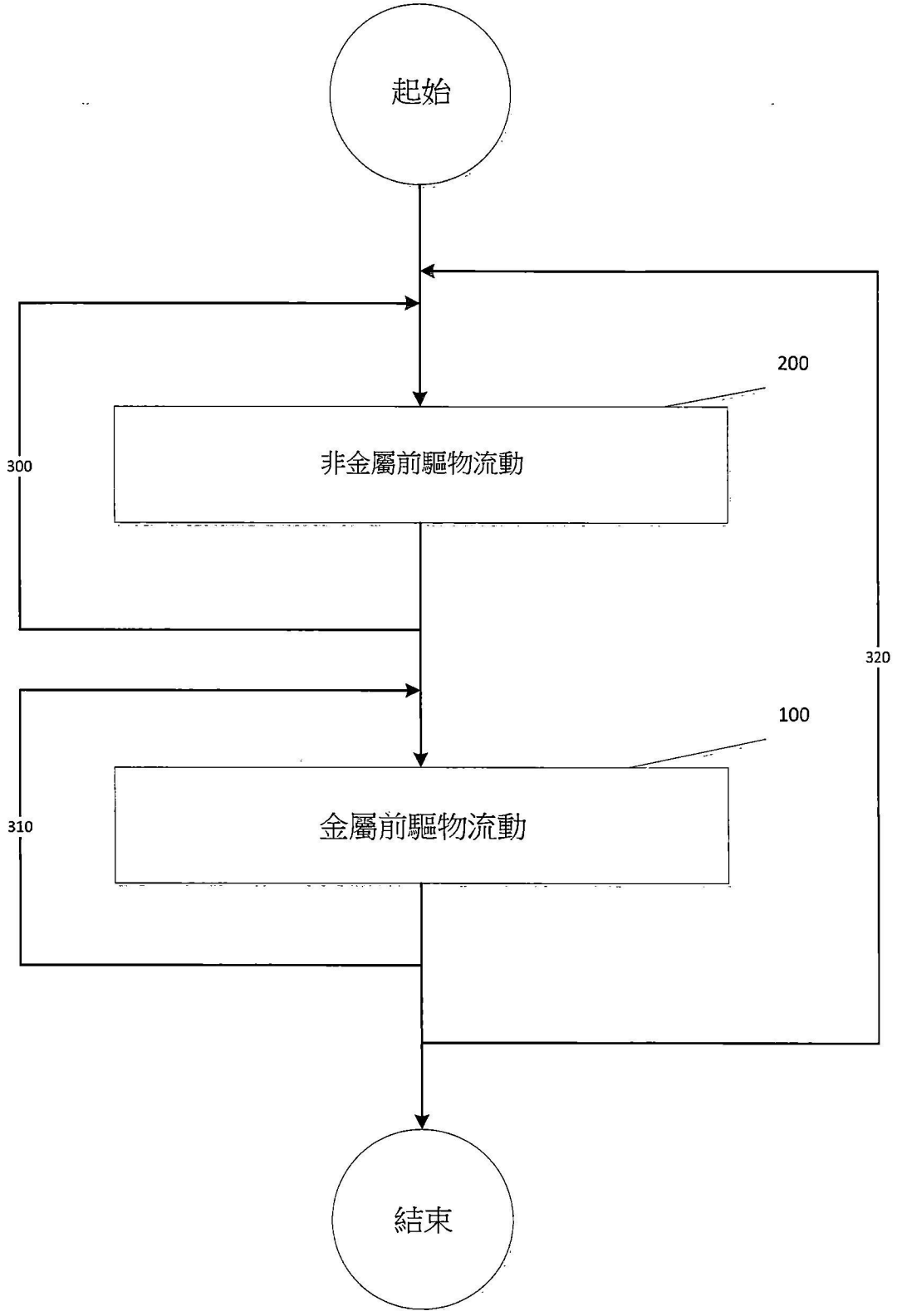


圖2

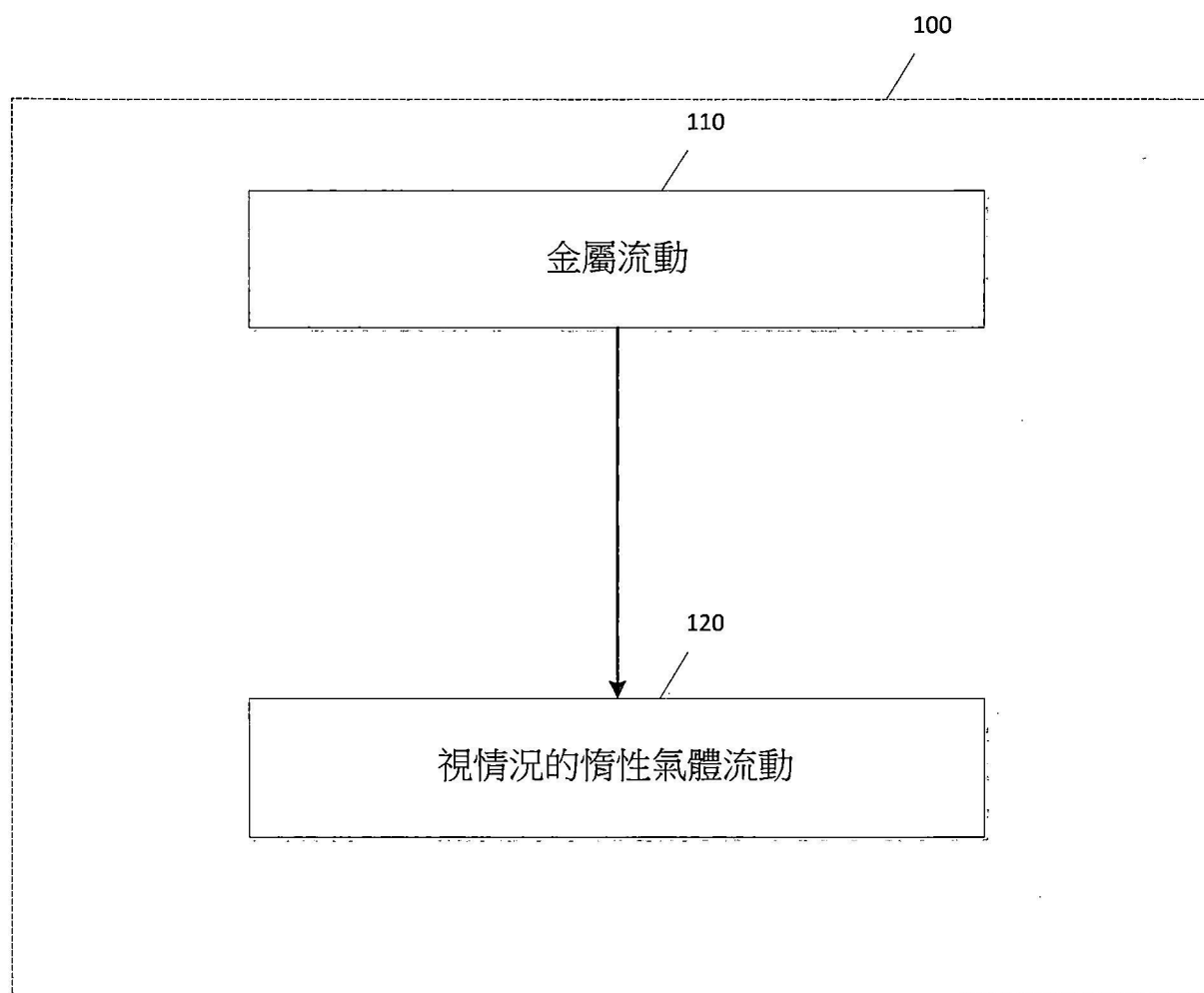


圖3

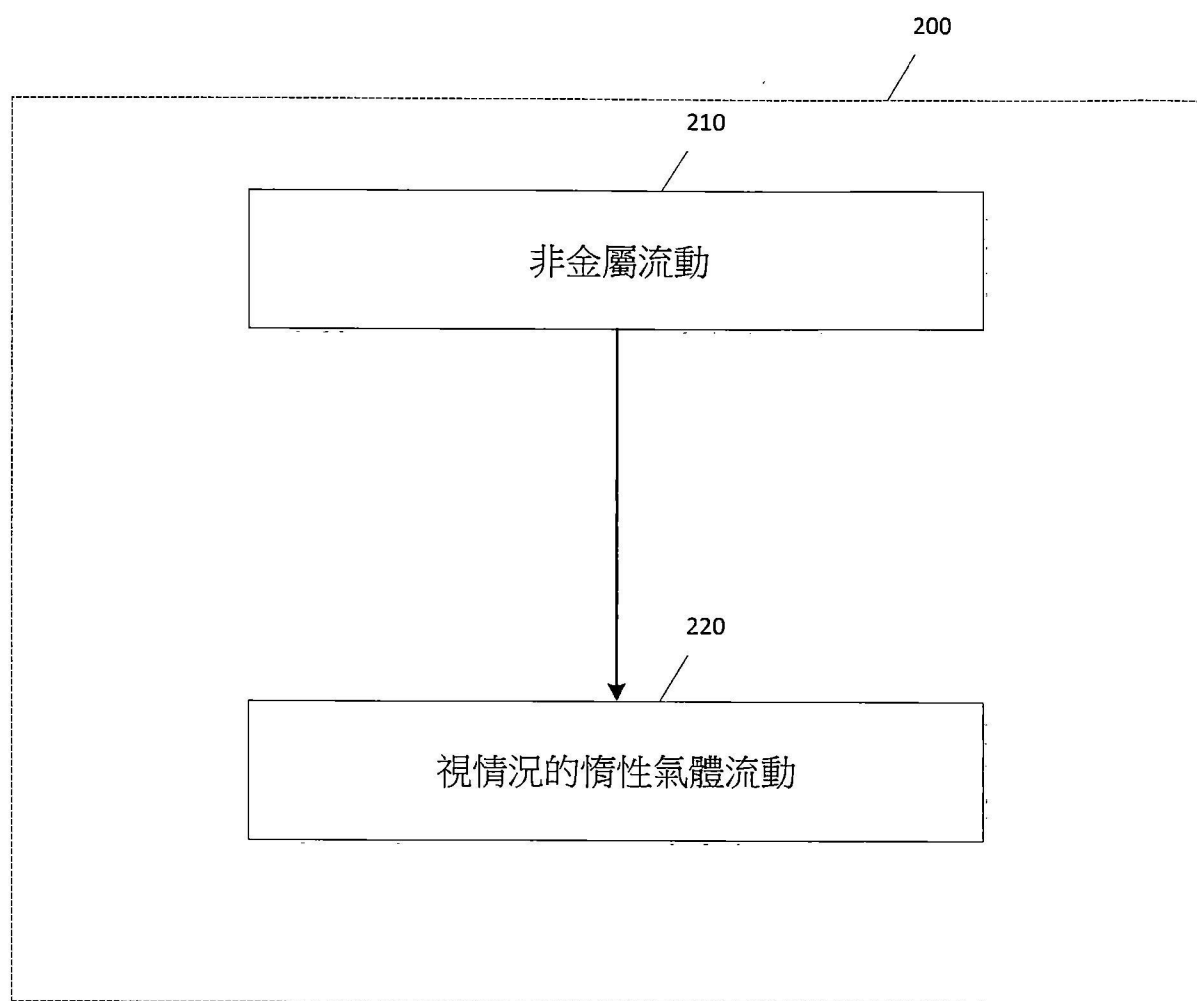


圖4

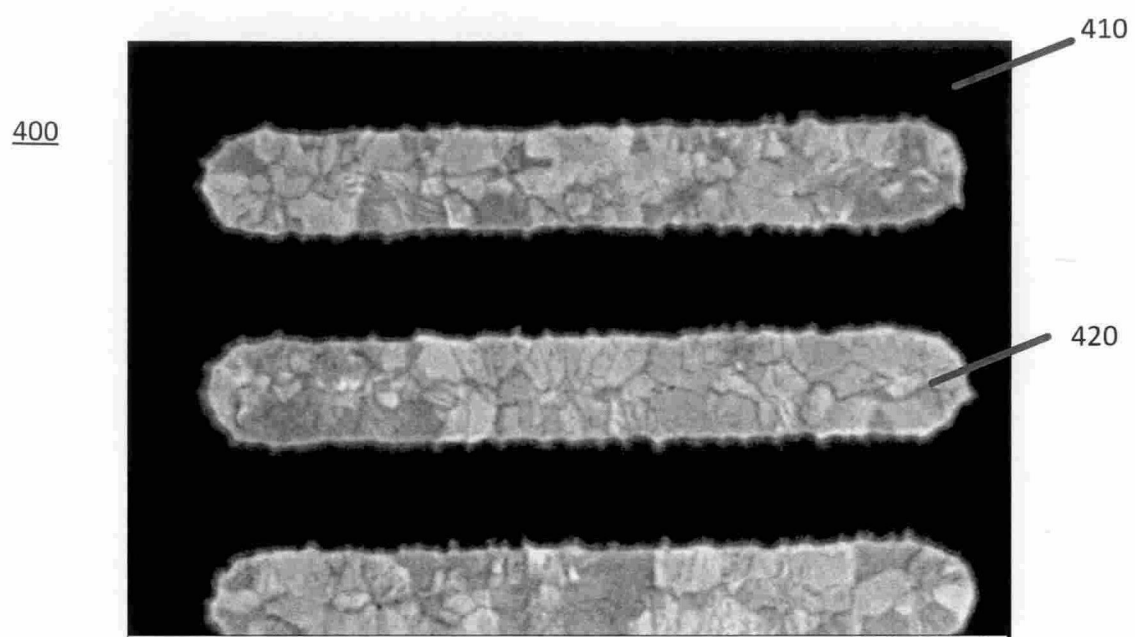


圖5A

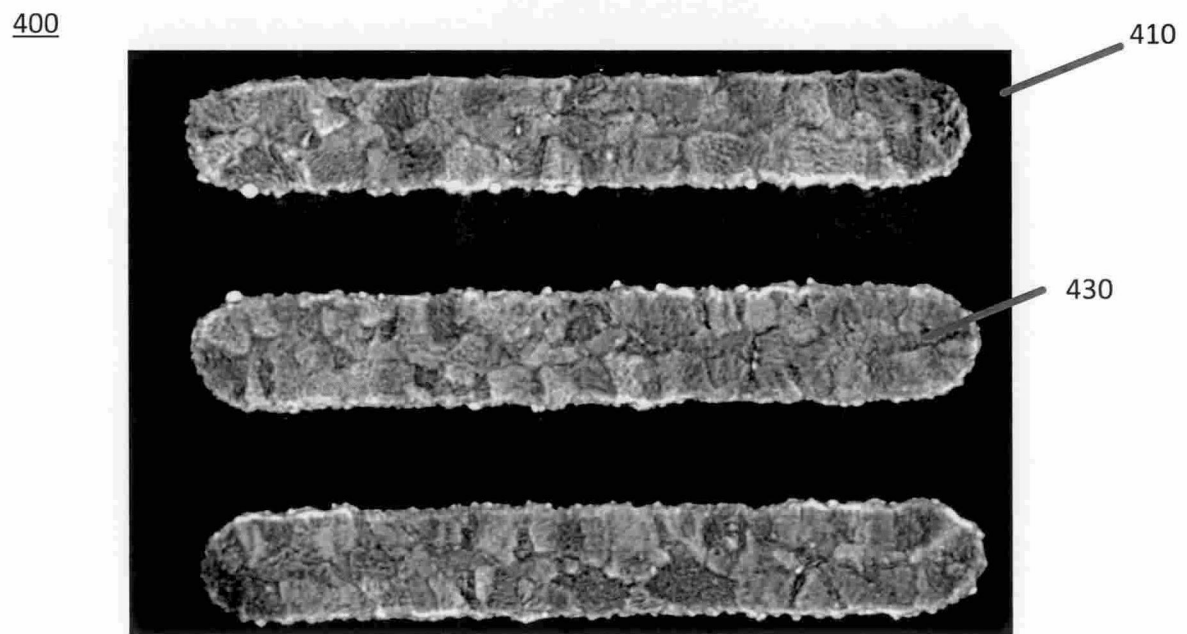


圖5B

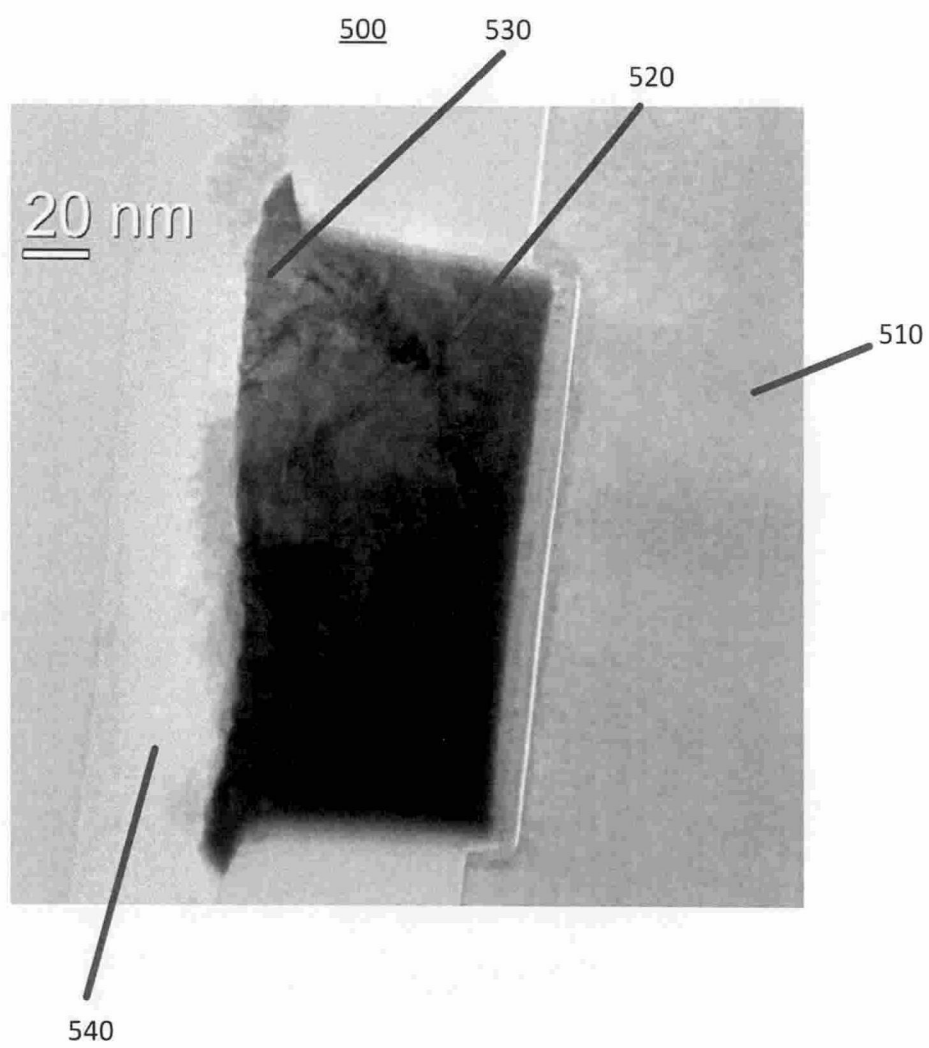


圖6A

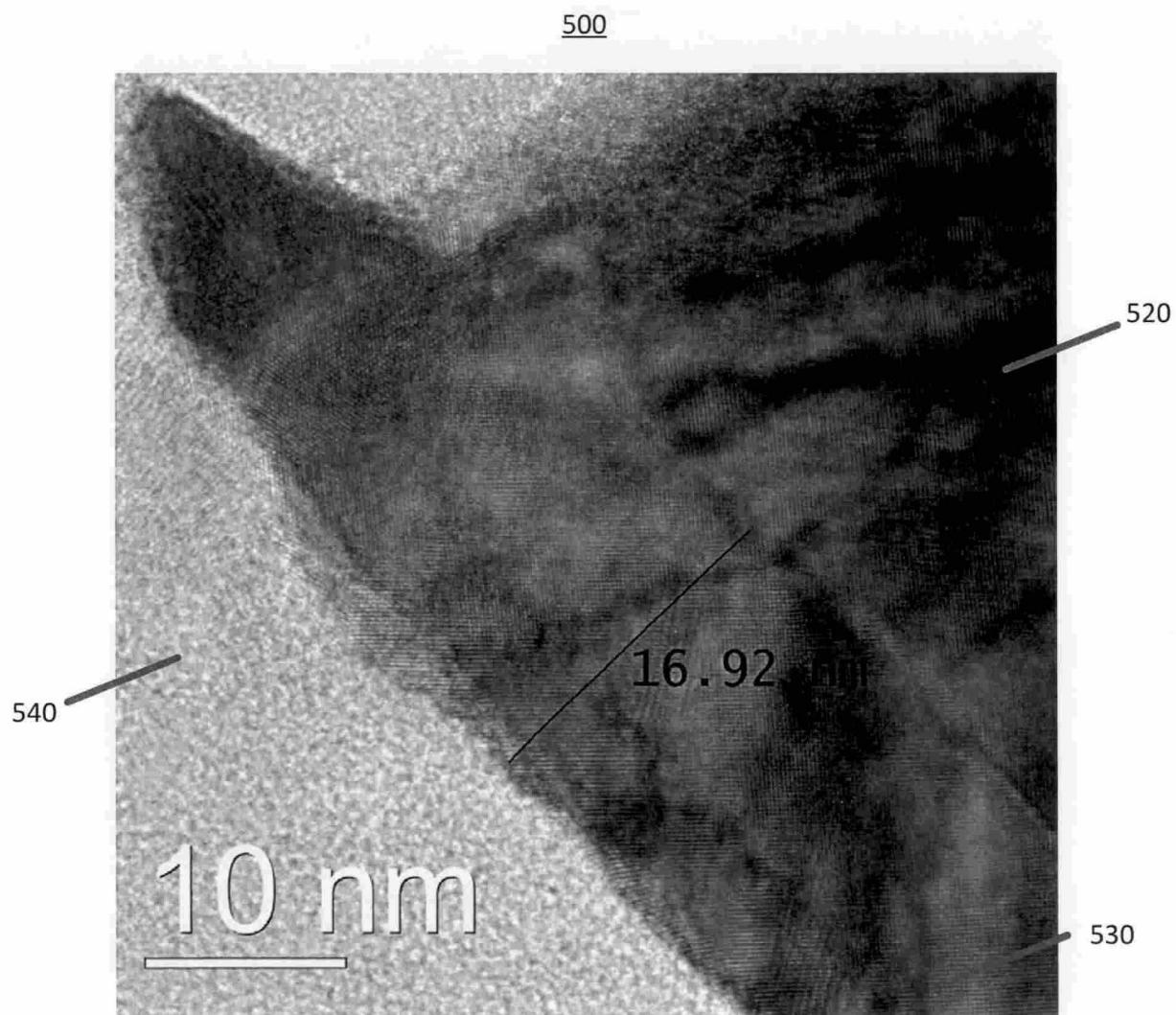


圖6B

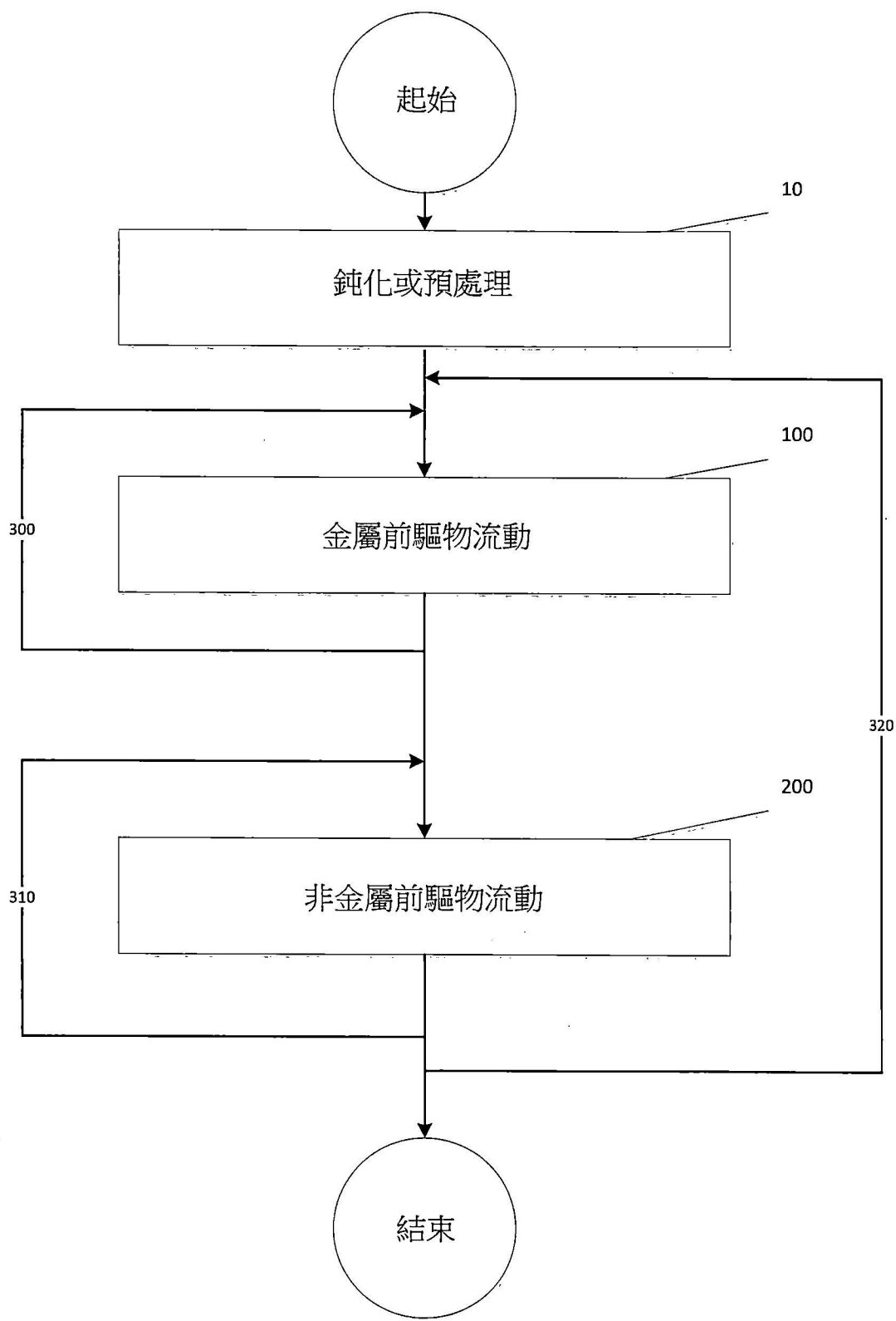


圖7

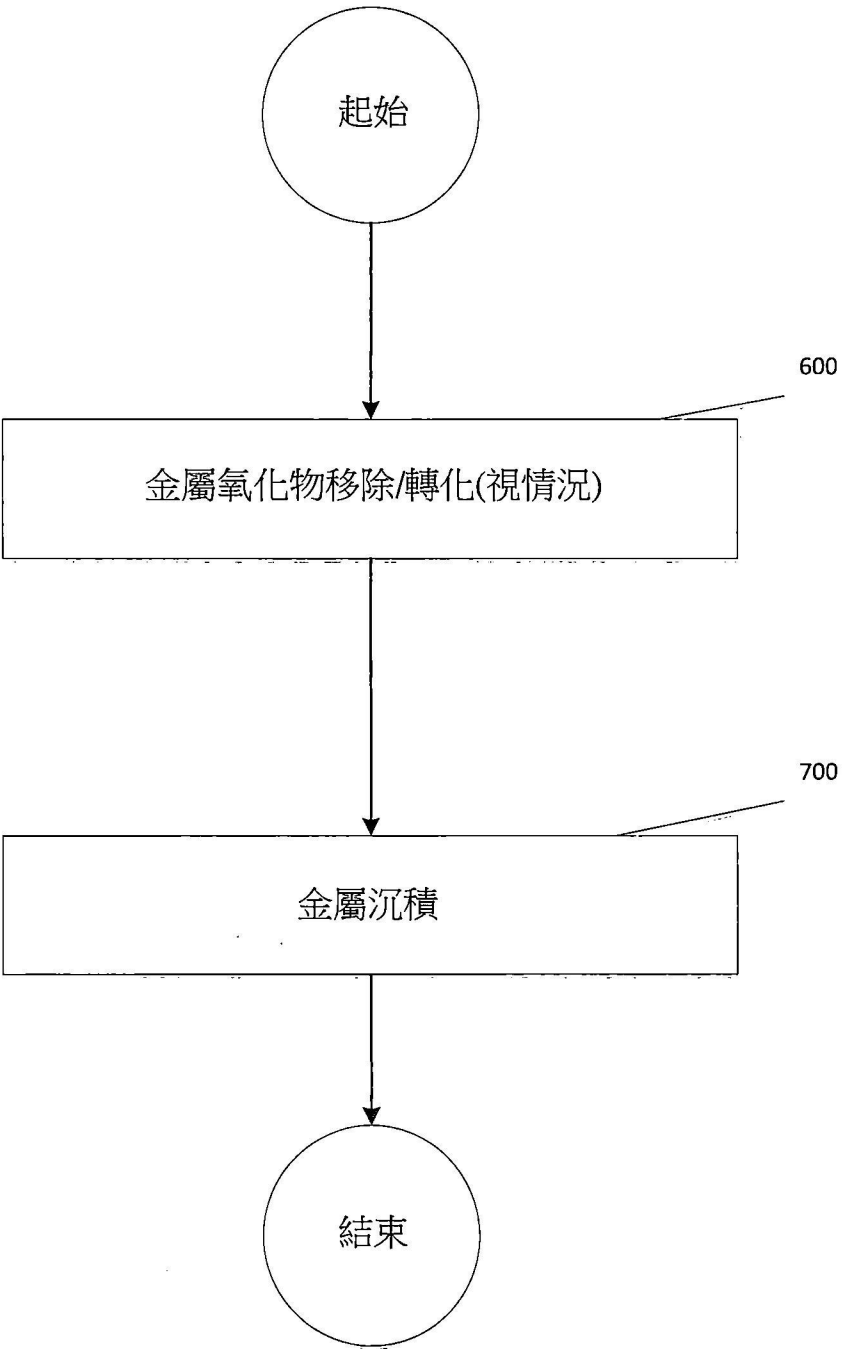


圖8

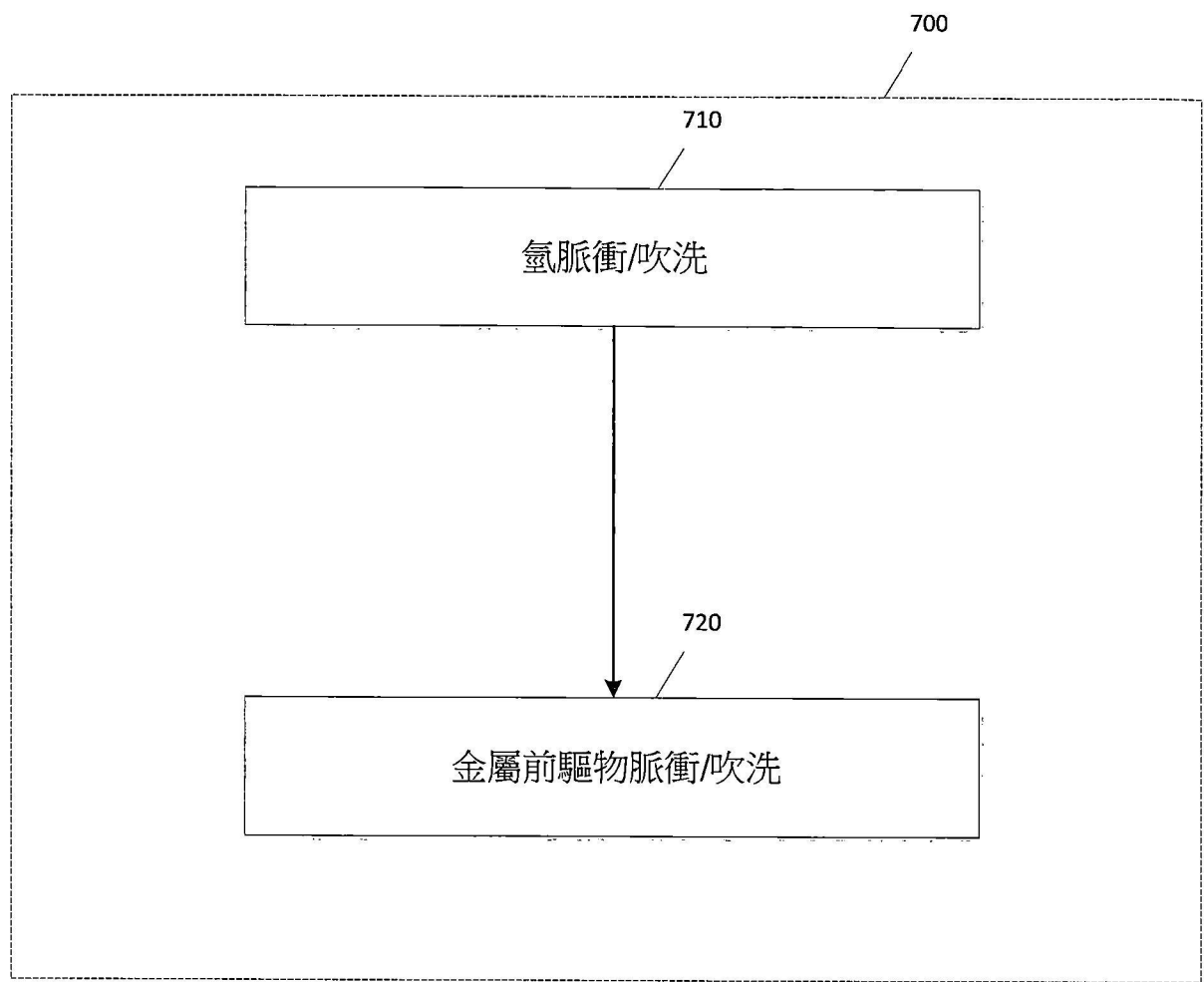


圖9

800

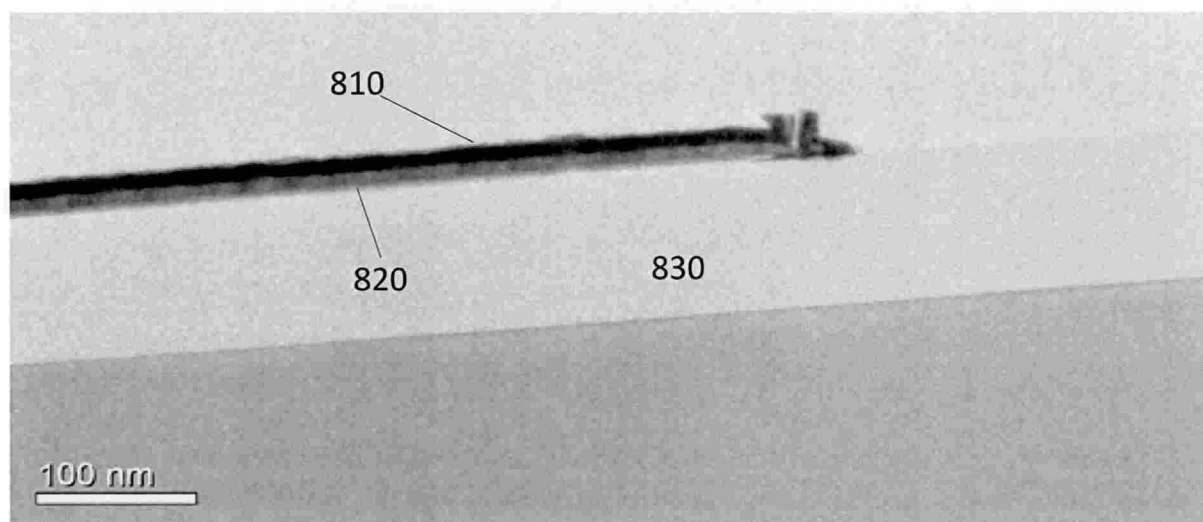


圖10

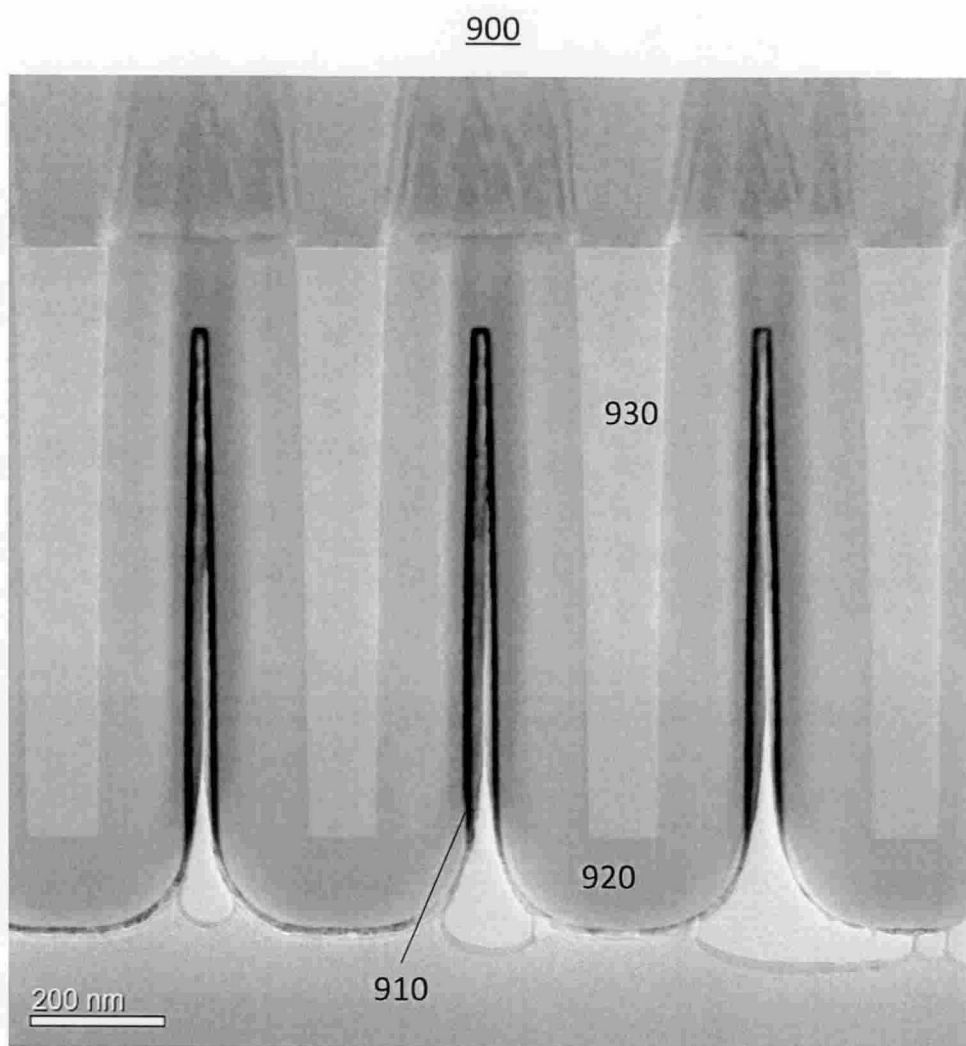


圖11