

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： 95108722

※申請日期： 95.7.15

※IPC 分類：H01L 21/768, C23C16/02,
(2006.01) 16/18

一、發明名稱：(中文/英文)

在圖型化之基板上形成鈦金屬層之方法/A METHOD FOR FORMING A RUTHENIUM METAL LAYER ON A PATTERNED SUBSTRATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東京威力科創股份有限公司/TOKYO ELECTRON LIMITED

代表人：(中文/英文) (簽章) 佐藤 潔/SATO, KIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國 107 東京都港區赤坂五丁目 3 番 6 號 TBS 放送中心/TBS
Broadcast Center, 3-6 Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo 107, JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本/JP

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 松田 司/MATSUDA, TSUKASA

國 籍：(中文/英文)

1. 日本/JP

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/US 2005/3/16 10/907,022

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

本發明係關於半導體處理，更具體而言，係關於一種在圖型化之基板上形成薄鈳金屬層之方法。可使用鈳金屬層來作為擴散阻障層、電鍍之晶種層，或兩者。

【先前技術】

將銅(Cu)金屬引進多層金屬化結構以製造積體電路，需要使用到擴散阻障層/隔離層，以提升 Cu 層之附著及成長，並防止 Cu 擴散進入介電材料中。沈積於介電材料上之阻障層/隔離層可包含耐火材料，諸如鎢(W)、鉬(Mo)及鉭(Ta)等與 Cu 呈非反應性且不互融且可提供低電阻率之材料。目前將 Cu 金屬化及介電材料整合在一起之整合結構，需要可於基板溫度介於約 400 °C 至約 500 °C 或更低下施行之阻障層/隔離層沈積製程。

例如，用於技術節點小於或等於 130 nm 之 Cu 整合結構可使用低介電(low-k)層間介電質，再接續以物理性氣相沈積(PVD)之 TaN 層及 Ta 阻障層、再接續以 PVD Cu 種晶層，然後填入電化學沈積(ECD)之 Cu。一般而言，吾人因附著特性而選擇 Ta 層 (即，其附著在 low-k 膜上之能力)，而通常因阻障特性而選擇 Ta/TaN 層 (即，其防止 Cu 擴散進入 low-k 膜之能力)。

如上述，過去已有極大的努力注入於薄過渡金屬層如 Cu 之擴散阻障層的研究及施行，這些研究包含諸如鉻、鉭、鉬及鎢等金屬。這些材料每一者在 Cu 中呈低互融性。另外最近，其他材料諸如鈳(Ru)及銻(Rh)由於其預期之行為相似於習知之耐火材料，故已被認定為可能之阻障層。然而，相對於如 Ta/TaN 之兩層結構，鈳(Ru)或銻(Rh)之使用可容許單一阻障層的使用。例如，一 Ru 層可取代 Ta/TaN 阻障層。此外，近來之研究發現一 Ru 更可取代 Cu 之種晶層，因而可直接在 Ru 沈積之後進行大塊 Cu 之填入。

Ru 層可自含鈳之前驅物來沈積，如羰基鈳前驅物或鈳之有機

金屬前驅物。然而，即使鈦層之沈積在高深寬比之圖樣上提供良好的階梯覆蓋性，但由於數種鈦前驅物之低蒸氣壓與其相關之輸送問題，鈦之沈積處理為沈積速率低落所苦，使得鈦層之沈積不具實用性。換言之，製造用之具有足夠高之沈積速率的 Ru 沈積處理，其在高深寬比之圖樣上無法提供可接受之階梯覆蓋性。整體而言，本發明者觀察到：業界需要較新之 Ru 沈積處理，其在高深寬比之圖樣上可提供高沈積速率及良好之階梯覆蓋性。

【發明內容】

本發明提供一種方法，其結合原子層沈積(ALD)處理之良好保形性與階梯覆蓋性及化學氣相沈積(CVD)處理之高沈積速率，以將 Ru 金屬層沈積至高深寬比之圖樣上。本發明之實施例可使 Ru 金屬層沈積應用於阻障及晶種層，包含 Cu 金屬化技術之 Ru 晶種層及 Ru 擴散阻障層。

因此，本方法包含：提供一圖型化之基板至沈積系統之處理室中，其中該圖型化基板包含一或多個通孔或溝槽或其組合；在原子層沈積處理中將第一鈦金屬層沈積至基板上；及在熱化學氣相沈積處理中將第二鈦金屬層沈積至第一鈦金屬層上。

根據本發明之一實施例，本方法包含：提供一圖型化之基板至沈積系統之處理室中，其中該圖型化基板包含一或多個通孔或溝槽或其組合；藉由將基板交替暴露於 a)鈦之有機金屬前驅物及 b)電漿中之含氫氣體，以在電漿增加之原子層沈積處理中將第一鈦金屬層沈積至基板上；及藉由將基板交替暴露於鈦之有機金屬前驅物及含氫氣體，以在熱化學氣相沈積系統中將第二鈦金屬層沈積至第一鈦金屬層上。

根據本發明之另一實施例，該方法包含：提供一圖型化之基板至沈積系統之處理室中，其中該圖型化基板包含一或多個通孔或溝槽或其組合；在一原子層沈積處理中將第一鈦金屬層沈積基板上，其中該原子層沈積處理包含藉由交替將基板暴露至 a)鈦之

有機金屬前驅物及 b) 含氫氣體之熱原子層沈積處理；及藉由交替將基板暴露至鈦之有機金屬前驅物及含氫氣體中而在熱化學氣相沈積處理中將第二鈦金屬層沈積第一鈦金屬層上。

【實施方式】

本發明之實施例提供一種沈積方法，以形成包含第一及第二鈦金屬層之鈦金屬層。本沈積處理結合了 ALD 處理之良好保形性與階梯覆蓋性及 CVD 處理之高沈積速率，以提供一製造處理將具有期望特性之鈦金屬層沈積至基板圖型上，包含通孔或溝槽或其組合。

為促進對本發明之全盤了解以及作為解釋性而非限制性之目的，在下列闡述中將提出特定細節，如沈積系統之特定幾何特徵及多種組件之詳細描述。然而應了解：在脫離此處所述之具體細節的其他實施例中仍可施行本發明。

現參照附圖，相似之參考號碼係用以指示相似之特徵部。圖 1 係根據一實施例顯示用以自鈦之有機金屬前驅物而將 Ru 金屬層沈積至基板上之沈積系統 1。該沈積系統 1 包含：處理室 10，具有用以支撐基板 25 之基板支架 20，而薄層係形成在該基板上。處理室 10 係經由蒸氣輸送系統 40 而連接於金屬前驅物蒸發系統 50。

處理室 10 更藉由輸送管 36 而連接至真空泵抽系統 38，其中該真空泵抽系統 38 係用以排空處理室 10、蒸氣輸送系統 40 及金屬前驅物蒸發系統 50 至適合在基板 25 上形成金屬膜，且適合在金屬前驅物蒸發系統 50 中使鈦之有機金屬前驅物 52 蒸發的壓力。

仍參照圖 1，金屬前驅物蒸發系統 50 係用以儲存鈦之有機金屬前驅物 52，及將鈦之有機金屬前驅物 52 加熱至足以蒸發鈦之有機金屬前驅物 52 及將鈦之有機金屬前驅物 52 的蒸氣通入至蒸氣輸送系統 40 的溫度。在金屬前驅物蒸氣系統 50 中於所選定之加熱條件下，鈦之有機金屬前驅物 52 可為固體。或者，鈦之有機金屬前驅物 52 可為液體。以下將敘述固體鈦之有機金屬前驅物 52

之使用，但熟知本技藝者應注意：在不脫離本發明之範疇下，可使用在所選定之加熱條件下為液體之鈦之有機金屬前驅物。尤其熟知本技藝者應知，液體輸送系統可包含：液體前驅物源、液體質量流量控制器及蒸發器。

根據本發明之一實施例，該鈦之有機金屬前驅物可為液體前驅物，如(2,4-二甲基五(二烯基))(乙基環五(二烯基))鈦

$[(2,4\text{-dimethylpentadienyl})(\text{ethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}][(\text{Ru}(\text{DMPD})(\text{EtCp}))]$ 。根據本發明之另一實施例，該鈦前驅物可為固體前驅物，如雙(2,4-二甲基五(二烯基))鈦

$[\text{bis}(2,4\text{-dimethylpentadienyl})\text{ruthenium}][\text{Ru}(\text{DMPD})_2]$ 。根據本發明之更另一實施例，該鈦前驅物可為液體前驅物，如(2,4-二甲基五(二烯基))(甲基環五(二烯基))鈦

$[(2,4\text{-dimethylpentadienyl})(\text{methylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}]$ 。在 75 °C 下，此三前驅物之蒸氣壓約為 0.1 Torr。但上述前驅物並非本發明所必須，例如可使用其他鈦之有機金屬前驅物，包含液體前驅物如雙(乙基環五(二烯基))鈦

$[\text{bis}(\text{ethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}][\text{Ru}(\text{EtCp})_2]$ ，以及其他上述或其他前驅物之組合。

為達到使鈦之有機金屬前驅物 52 蒸發(或昇華)之期望溫度，將金屬前驅物蒸發系統 50 連接至用以控制蒸發溫度的蒸發溫度控制系統 54。例如，可將鈦之有機金屬前驅物 52 的溫度升高至約 30 °C 及約 150 °C 之間。當加熱鈦之有機金屬前驅物而使其蒸發(或昇華)時，可使載氣流動越過鈦之有機金屬前驅物 52，或任何其組合。或者，其他實施例考慮省略載氣。例如當使用載氣時，其可包含：惰性氣體，如稀有氣體(即 He、Ne、Ar、Kr、Xe)，或其兩者或更多者之組合。

例如，氣體供給系統 60 係連接至金屬前驅物蒸發系統 50，且用以藉由饋送管線 61 將載氣、含氫氣體或其組合供應至鈦之有機金屬前驅物 52 下方，或藉由饋送管線 62 供應至鈦之有機金屬前

驅物 52 上方。此外或在另一例中，氣體供給系統 60 係連接至自金屬前驅物蒸發系統 50 下游之蒸氣輸送系統 40，當鈎之有機金屬前驅物 52 之蒸氣進入蒸氣輸送系統 40 之時或之後，藉由饋送管線 63 將氣體供應至鈎之有機金屬前驅物 52 之蒸氣。雖然未圖示，但氣體供給系統 60 可包含：載氣源、含氫氣體源、一或多個控制閥、一或多個過濾器、及質量流量控制器。例如，載氣及含氫氣體之流量範圍可介於約 0.1 每分鐘標準立方公分(sccm)至約 1000 sccm。或者，流量範圍可介於約 10 sccm 至約 500 sccm。更或者，流量範圍可介於約 50 sccm 至約 200 sccm。根據本發明之一實施例，該含氫氣體可為 H_2 、 NH_3 或其組合。

自金屬前驅物蒸發系統 50 下游，包含鈎之有機金屬前驅物 52 蒸氣之處理氣體流過蒸氣輸送系統 40，直到其藉由連接至處理室 10 之蒸氣分配系統 30 而進入處理室 10 為止。為了控制蒸氣管線之溫度與防止鈎之有機金屬前驅物 52 蒸氣分解及凝結，蒸氣輸送系統 40 可連接至蒸氣管線溫度控制系統 42。

再參照圖 1，連接至處理室 10 並形成其一部分之蒸氣分配系統 30 包含：蒸氣分配充氣室 32，在蒸氣通過蒸氣分配板 34 然後進入基板 25 上之處理區 33 前，在此充氣室 32 中將處理氣體分散。另外，蒸氣分配板 34 可連接至用以控制其溫度之分配板溫度控制系統 35。

根據本發明之一實施例，氣體源 37 係連接至處理室 10，且氣體源 37 可用以將含氫氣體、稀釋氣體或其組合加入至包含鈎之有機金屬前驅物蒸氣之處理氣體。如圖 1 中所示，氣體源 37 可藉由饋送管線 37a 連接至蒸氣分配系統 30，且用以於處理氣體通過蒸氣分配板 34 而進入處理區 33 前，將含氫氣體/稀釋氣體加入至充氣室 32 之處理氣體。或者，氣體源 37 可藉由饋送管線 37b 連接至處理室 10，且用以在處理氣體通過蒸氣分配板 34 後，將含氫氣體/稀釋氣體加入至基板 25 上方之處理區 33 中的處理氣體。又或者，氣體源 37 可藉由饋送管線 37c 連接至蒸氣分配系統 30，且用

以將含氫氣體/稀釋氣體加入至分配板 34 中之處理氣體。熟知本技藝者應注意：在不脫離本發明之範疇下，可在蒸氣分配系統 30 及處理室 10 之其他位置處，將來自氣體源 37 之含氫氣體/稀釋氣體加入至處理氣體。

仍參照圖 1，沈積系統 1 可在處理室 10 之處理區 33 中增進電漿之產生。可藉由一 RF 電漿源來產生電漿，而該電漿源包含蒸氣分配板 34(上電極)，RF 能量係自 RF 產生器 72 經由阻抗匹配網路 70 而耦合至該分配板 34。施加至蒸氣分配板 34 之 RF 能量的頻率範圍可自 10 MHz 至 200 MHz，其可為 60 MHz。施加至蒸氣分配板 34 之 RF 能量可自約 500W 至約 2200W。該 RF 電漿源更包含一 RF 源，將 RF 能量施加至基板支架 20 以使基板 25 產生偏壓。該 RF 源包含一 RF 產生器 76 及阻抗匹配網路 74，其藉由將受到反射之能量最小化，而將輸送至處理區 33 而至電漿的 RF 能量最大化。匹配網路拓撲(例如 L 類型、 π 類型、T 類型等)及自動控制方法係廣為熟知本技藝者所知。施加至基板支架 20 之能量頻率範圍自 0.1 MHz 至 30 MHz，其可為 2 MHz。施加至支架 20 之 RF 能量可自約 0W 至約 1000W。再者，控制器 80 連接至 RF 產生器 72 與 76 及阻抗匹配網路 70 與 74，以控制施加至蒸氣分配板 34 及基板支架 20 之 RF 能量。在另一實施例中，可在多重頻率下將 RF 能量施加至基板支架 20。

一旦包含鈦之有機金屬前驅物蒸氣的處理氣體進入處理室 10 之處理區 33，鈦之有機金屬前驅物蒸氣暴露至經加熱之基板 25。基板支架 20 係藉由其連接至基板溫度控制系統 22 的優點，以升高基板 25 之溫度。例如，基板溫度控制系統 22 可用以將基板 25 之溫度升高上至約 500°C。此外，處理室 10 可連接至用以控制室壁溫度之室體溫度控制系統 12。

仍參照圖 1，沈積系統 1 更可包含用以操作及控制沈積系統 1 之操作的控制系統 80。除了如上述連接至 RF 產生器 72 與 76 及阻抗匹配網路 70 與 74 外，該控制系統 80 係連接至處理室 10、基

板支架 20、基板溫度控制系統 22、室體溫度控制系統 12、蒸氣分配系統 30、蒸氣輸送系統 40、金屬前驅物蒸發系統 50、分配板溫度控制系統 35 及氣體供給系統 60。該控制系統更連接至氣體閥(未圖示)，以促進在 ALD 處理期間快速的氣體轉換。

在另一實施例中，圖 2 顯示用以將金屬膜層(如鈎金屬膜)沈積至基板上之沈積系統 100。該沈積系統 100 包含：處理室 110，具有用以支撐基板 125 之基板支架 120，而金屬膜層係形成在該基板上。處理室 110 係連接至前驅物輸送系統 105，該前驅物輸送系統 105 具有用以儲存及蒸發鈎之有機金屬前驅物 152 之金屬前驅物蒸發系統 150 及用以輸送鈎之有機金屬前驅物 152 蒸氣至處理室 110 的氣相前驅物輸送系統 140。

處理室 110 包含：上部腔室 111、下部腔室 112 及排氣室 113。一開口 114 係形成於下部腔室 112 內，自該開口處下部腔室 112 與排氣室 113 相連接。

仍參照圖 2，基板支架 120 提供一水平表面以支撐待處理之基板(或晶圓)125。可藉由自排氣室 113 之下部向上延伸之柱形支撐構件 122 支撐基板支架 120。此外，基板支架 120 包含連接至基板支架溫度控制系統 128 之加熱器 126。該加熱器 126 可例如包含一或多個電阻式加熱元件。或者，加熱器 126 可例如包含輻射加熱系統，如鎢-鹵素燈。基板支架溫度控制系統 128 可包含：用以提供電力至一或多個加熱元件之電源；用以量測基板溫度、基板支架溫度或兩者之溫度的一或多個溫度感測器；用以施行監控、調整或控制基板 125 溫度或基板支架 120 溫度至少其中一種之控制器。

在處理期間，經加熱之基板 125 暴露至鈎之有機金屬前驅物蒸氣，以使鈎金屬層沈積在基板 125 上。將基板支架 120 加熱至適合用以將期望之鈎金屬層沈積至基板 125 上之預定溫度。此外，可將連接至腔室溫度控制系統 121 之加熱器(未圖示)嵌於處理室 110 之壁中，以將腔室壁加熱至預定之溫度。該加熱器可將處理室

之壁溫維持在自約 40°C 至約 100°C，或自約 40°C 至約 80°C。壓力儀(未圖示)係用以量測處理室壓力。

在圖 2 中亦顯示，蒸氣分配系統 130 係連接至處理室 110 之上部腔室 111。蒸氣分配系統 130 包含用以自蒸氣分配充氣室 132 將前驅物蒸氣經由一或多個孔口 134 通入至基板 125 上方之處理區 133 的蒸氣分配板 131。

根據本發明之一實施例，氣體源 137 連接至處理室 110，並利用饋送管線 137a、137b 及/或 137c、閥 197、一或多個過濾器(未圖示)及質量流量控制器，將含氫氣體、稀釋氣體或其組合通入至包含鈦之有機金屬前驅物蒸氣的處理氣體。如圖 1 中所示，氣體源 137 可連接至處理室 110 之蒸氣分配系統 130，且用以於處理氣體通過蒸氣分配板 131 而進入基板 125 上方之處理區 133 前，藉由饋送管線 137a 將含氫氣體/稀釋氣體加入至蒸氣分配充氣室 132 中之處理氣體；或氣體源 137 可藉由饋送管線 137c 將含氫氣體/稀釋氣體加入至蒸氣分配板 131 內之處理氣體。或者，氣體源 137 可連接至處理室 110，且用以在處理氣體通過蒸氣分配板 131 後，藉由饋送管線 137b 將含氫氣體/稀釋氣體加入至處理區 133 中的處理氣體。熟知本技藝者應注意：在不脫離本發明之範疇下，可在處理室 110 之其他位置處，將含氫氣體/稀釋氣體加入至處理氣體。

此外，在上部腔室 111 中設置開口 135，以將鈦之有機金屬前驅物蒸氣自氣相前驅物輸送系統 140 通入蒸氣分配充氣室 132。並且，設置溫度控制元件 136(如用以使經冷卻或經加熱之液體流動的同軸液體管道)，以控制蒸氣分配系統 130 之溫度，因而防止蒸氣分配系統 130 內部之鈦之有機金屬前驅物分解或凝結。例如，可將一液體(如水)自蒸氣分配溫度控制系統 138 供應至液體管道。蒸氣分配溫度控制系統 138 可包含：液體源；熱交換器；一或多個用以量測液體溫度或蒸氣分配板溫度或兩者之溫度的感測器；及用以將蒸氣分配板 131 之溫度控制在例如自約 20°C 至約 150°C 的控制器。

如圖 2 所示，金屬前驅物蒸發系統 150 係用以支撐釘之有機金屬前驅物 152 及藉由升高釘之有機金屬前驅物的溫度而使釘之有機金屬前驅物 152 蒸發。前驅物加熱器 154 係用以加熱釘之有機金屬前驅物 152，以將釘之有機金屬前驅物 152 維持在可產生期望釘之有機金屬前驅物 152 蒸氣壓的溫度。前驅物加熱器 154 係連接至用以控制釘之有機金屬前驅物 152 溫度之蒸發溫度控制系統 156。例如，前驅物加熱器 154 可用以調整釘之有機金屬前驅物 152 自約 40 °C 至 150 °C，或自約 60 °C 至 90 °C。

當加熱釘之有機金屬前驅物 152 以使其蒸發(或昇華)時，可使載氣、含氫氣體或其組合流動越過或經過釘之有機金屬前驅物 152。該載氣可包含，例如惰性氣體，如稀有氣體(如 He、Ne、Ar、Kr、Xe)。或者，其他實施例考慮省略載氣。根據本發明之一實施例，可將一還原氣體加入至載氣。或者，其他實施例考慮以還原氣體取代載氣。例如，氣體供給系統 160 係連接至金屬前驅物蒸發系統 150，且其用以例如使載氣、含氫氣體或其組合流動越過或通過釘之有機金屬前驅物 152。雖然圖 2 未圖示，但氣體供給系統 160 亦可以、或者連接至氣相前驅物輸送系統 140，以在金屬前驅物 152 之蒸氣進入氣相前驅物輸送系統 140 之時或之後，供應載氣及/或含氫氣體至金屬前驅物 152 之蒸氣。氣體供給系統 160 可包含：包含載氣、含氫氣體或其組合之氣體源 161、一或多個控制閥 162、一或多個過濾器 164 及質量流量控制器 165。例如，載氣或含氫氣體之流量範圍可自約 0.1 sccm 至約 1000 sccm。根據本發明之一實施例，該含氫氣體可為 H₂、NH₃ 或其組合。

另外，感測器 166 係設置用以量測來自金屬前驅物蒸發系統 150 之總氣體流量。該感測器 166 可例如包含質量流量控制器，使用感測器 166 及質量流量控制器 165 可決定輸送至處理室 110 之釘之有機金屬前驅物蒸氣的量。或者，感測器 166 可包含吸光感測器以量測流至處理室 110 之氣體流中的釘之有機金屬前驅物濃度。

旁通管線 167 可位於自感測器 166 之下游，且其可將氣相前驅物輸送系統 140 連接至排氣管線 116。旁通線 167 係設置用以排空氣相前驅物輸送系統 140，及用以穩定輸送至處理室 110 之鈎之有機金屬前驅物的供給。此外，旁通閥 168 位於自氣相前驅物輸送系統 140 之分支的下游，係設置於旁通管線 167 之上。

仍參照圖 2，氣相前驅物輸送系統 140 包含具有第一閥 141 及第二閥 142 之高傳導蒸氣管線。此外，氣相前驅物輸送系統 140 更可包含用以藉由加熱器(未圖示)加熱氣相前驅物輸送系統 140 之蒸氣線溫度控制系統 143。可控制蒸氣管線之溫度以防止鈎之有機金屬前驅物在蒸氣管線中凝結。例如，可將蒸氣管線之溫度控制自約 20 °C 至約 100 °C，或自約 40 °C 至約 90 °C。

再者，可自氣體供給系統 190 供給稀釋氣體，但此並非本發明所必須。例如，氣體供給系統 190 係連接至氣相前驅物輸送系統 140，且用以例如使稀釋氣體與例如閥 141 下游之氣相前驅物輸送系統 140 中的前驅物蒸氣相混合。氣體供給系統 190 可包含稀釋氣體源 191、一或多個控制閥 192、一或多個過濾器 194 及質量流量控制器 195。例如，稀釋氣體之質量流量範圍可自約 0.1 sccm(每分鐘立方公分)至約 1000 sccm。

質量流量控制器 165 及 195，與閥 162、192、168、141 及 142 係藉由控制器 196 來控制，該控制器控制供給、中止及載氣、含氫氣體及鈎之有機金屬前驅物蒸氣之流量。感測器 166 亦連接至控制器 195，且控制器 195 可根據感測器 166 之輸出而藉由質量流量控制器 165 來控制氣體流量，以使期望之鈎之有機金屬前驅物流量流至處理室 110。

如圖 2 所示，排氣線 116 將排氣室 113 連接至泵抽系統 118。真空泵浦 119 係用以將處理室 110 排空至期望之真空程度，及用以在處理期間自處理室 110 移除氣態物種。自動壓力控制器 (APC) 115 及收集器 117 可與真空泵浦 119 串連使用。真空泵浦 119 可包含抽取速度能上至每秒 500 升(或更大)之渦輪分子泵浦

(TMP)，或者真空泵浦 119 可包含一乾式低真空泵浦。於處理期間，可將處理氣體通入至處理室 110 中，並藉著壓力控制器 115 來調整腔體壓力。壓力控制器 115 可包含一蝴蝶閥或閘閥。收集器 117 可自處理室 110 收集未反應之鈦之有機金屬前驅物蒸氣及副產物。

參照回處理室 110 中之基板支架 120，如圖 2 所示，其具有三枚基板升降銷 127(只有其中兩者有圖示)，用以支撐、舉升和降下基板 125。該基板升降銷 127 係連接至碟 123，並可下降至基板支架 120 上表面之下的位置。一驅動機構 129 利用如氣缸之裝置來升、降碟 123。藉著自動傳送系統(未圖示)，基板 125 可經由閘閥 200 和腔體進出通道 202 而傳送進、出處理室 110，並為基板升降銷 127 所接收。一旦基板 125 自傳送系統所接收，基板升降銷 127 會下降而將基板降至基板支架 120 的上表面。

仍參照圖 2，沈積系統 100 係用以促進處理室 110 之處理區 133 中的電漿生成。可藉由一 RF 電漿源來產生電漿，而該電漿源包含蒸氣分配板 131(上電極)，RF 能量係自 RF 產生器 172 經由阻抗匹配網路 170 而耦合至該分配板 131。施加至蒸氣分配板 131 之 RF 能量的頻率範圍可自 10 MHz 至 200 MHz，其可為 60 MHz。施加至蒸氣分配板 131 之 RF 能量可自約 500W 至約 2200W。該 RF 電漿源更包含一 RF 源，將 RF 能量施加至基板支架 120 以使基板 125 產生偏壓。該 RF 源包含一 RF 產生器 176 及阻抗匹配網路 174，其藉由將受到反射之能量最小化，而將輸送至處理區 133 而至電漿的 RF 能量最大化。匹配網路拓撲(例如 L 類型、 π 類型、T 類型等)及自動控制方法係廣為熟知本技藝者所知。施加至基板支架 120 之能量頻率範圍自 0.1 MHz 至 30 MHz，其可為 2 MHz。施加至支架 120 之 RF 能量可自約 0W 至約 1000W。再者，控制器 180 連接至 RF 產生器 172 與 176 及阻抗匹配網路 170 與 174，以控制施加至蒸氣分配板 131 及基板支架 120 之 RF 能量。在另一實施例中，可在多重頻率下將 RF 能量施加至基板支架 120。

仍參照圖 2，控制器 180 包含：微處理器、記憶體及數位輸入輸出接口。該數位輸入輸出接口能夠產生控制電壓，此控制電壓不但足以溝通和活化製程系統 100 之輸入訊號，而且可監測來自製程系統 100 之輸出訊號。此外，製程系統控制器 180 可連接至：處理室 110；包含了控制器 196、蒸氣線溫度控制系統 143 及蒸發溫度控制系統 156 之前驅物輸送系統 105；蒸氣分配溫度控制系統 138；真空泵抽系統 118 及基板支架溫度控制系統 128，並可和上述者交換資訊。於真空泵抽系統 118 中，控制器 180 連接至用於控制處理室 110 壓力的自動壓力控制器 115，並和其交換資訊。一儲存於記憶體中的程式可用以根據經儲存之製程處方來控制沈積系統 100 之前述元件。製程系統控制器 180 之一例為自德州達拉斯之戴爾公司(Dell Corporation, Dallas, Texas)所生產的 DELL PRECISION WORKSTATION 610TM。控制器 180 亦可以普通用途之電腦、數位訊號處理器等方式施行之。

可以普通用途電腦系統之方式來施行控制器 180，執行一部份或全部以微處理器為主之本發明處理步驟，以對執行包含於記憶體中之一或多個指令之一或多個序列之處理器作回應。此類指令可自另一電腦可讀媒體(如硬碟或卸除式媒體驅動器機)讀入控制器記憶體內。亦可利用在多處理配置中之一或多個處理器來作為控制器微處理器，以執行包含於主記憶體中之指令序列。在另一實施例中，硬線電路可取代軟體指令或與軟體指令結合使用。因此，實施例並不限於任何特定的硬體電路或軟體組合。

控制器 180 包含至少一電腦可讀媒體或記憶體如控制器記憶體，用以容納根據本發明之教示所撰寫的程式指令，及用以容納資料結構、表格、記錄或其他施行本發明所需之資料。電腦可讀媒體為例如光碟、硬碟、軟碟、磁帶、磁光碟、PROMs (EPROM、EEPROM、快閃 EPROM)、DRAM、SRAM、SDRAM 或任何其他磁性媒體、光碟(如 CD-ROM)或任何其他光學媒體、打孔卡片、紙帶，或其他具有孔洞式樣之實體媒體、載波(如下述)或任何

其他電腦可讀取之媒體。

儲存於任一或電腦可讀媒體組合上，本發明包含用以控制控制器 180、用以驅動一或多個施行本發明之裝置及/或用以使控制器能夠和人類使用者互動之軟體。此類之軟體可包含但不限於：裝置驅動器、作業系統、發展工具及應用軟體。此類電腦可讀媒體更包含本發明之電腦程式產品，該電腦程式產品用以施行在執行本發明時所施行之全部或部份(若處理為離散式)處理。

本發明之程式碼裝置可為任何可編譯或可執行程式碼機構，包含但不限於：程式碼(scripts)、可編譯程式(interpretable programs)、動態連結程式庫(DLLs)、爪哇類別(Java classes)及完全可執行程式。此外，可將部份本發明之處理分散，以獲得較佳效能、可靠度及/或成本。

此處所使用之「電腦可讀媒體」一詞，意指參與提供指令予控制器 180 之處理器以執行之任何媒體。電腦可讀取媒體，可以為任何形式，包括但不限於：非揮發性媒體、揮發性媒體及傳輸媒體。舉例來說，非揮發性媒體包括光學、磁碟及磁光碟，如硬碟或卸除式媒體機。揮發性媒體包括動態記憶體，如主記憶體。又，各種電腦可讀媒體可參與將一或多個指令之一或多個序列輸送至控制器之處理器以執行之。例如，初始時可將指令載於遠端電腦之磁碟上。而遠端電腦可將用以施行全或部分本發明之指令載入至動態記憶體，並透過網路而將指令傳送至控制器 180。

控制器 180 可設置在沈積系統 100 之附近，或其可藉由網際網路或內部網路設置在沈積系統 100 之遠端。因此，控制器 180 可使用直接連結、內部網路或網際網路中之至少一種來與沈積系統 100 交換資料。控制器 180 可連接至客戶端(即，裝置製造者)之內部網路，或可連接至供應商端之內部網路(即，機台製造者)。而且，另一台電腦(即，控制器、伺服器等)可使用控制器以藉由直接連結、內部網路或網際網路中之至少一種來交換資料。

圖 3 係根據本發明之一實施例之於基板上沈積金屬層之方

法。方法 300 包含：在步驟 302 處，提供基板至沈積系統之處理室中。例如，該沈積系統可包含圖 1 及 2 中所述之沈積系統。例如，該基板可為矽基板。根據形成之裝置的類型，該矽基板可為 n 型或 p 型。該基板可為任何尺寸，例如 200 mm 基板、300 mm 基板或更大之基板。根據本發明之實施例，該基板可為包含一或多個通孔或溝槽或其組合之圖型化基板。例如，該些通孔及溝槽可具有在次微米範圍中之開口，例如小於 65 nm 或小於 45 nm。例如，該些通孔及溝槽可具有高深寬比(深度/寬度)介於約 2 至約 10，但此並非本發明所必需。

在 304 處，在 ALD 處理中將第一鈎金屬層沈積至基板上。該 ALD 處理可為熱原子層沈積(TALD)或電漿增強原子層沈積(PEALD)處理。該 PEALD 處理包含：交替地將基板暴露至鈎之有機金屬前驅物以吸附前驅物層或使前驅物在基板上部分地分解；及將基板暴露至包含氫氣之電漿。該 TALD 處理包含：交替地將基板暴露至鈎之有機金屬前驅物；及將基板暴露至包含氫氣之電漿。可重覆交替暴露，直到吾人將具有期望厚度之第一鈎金屬層形成於基板上為止。例如，可重覆交替暴露，直到達到約 1-10 nm 之厚度為止。

在交替暴露之間，可使用惰性氣體來淨化處理室，以防止處理室中之氣相交互作用發生。除了分隔該些暴露外，惰性氣體具有清理作用，包含自處理室輸送過量之反應物及自處理室壁使材料去吸附。可固定基板溫度、處理室壁溫度及淨化時間，以在淨化期間維持基板表面上之鈎有機金屬前驅物層，及將淨化效果最大化。

圖 4 係根據本發明之一實施例顯示於 ALD 處理期間交替氣體暴露以在基板上沈積第一鈎金屬層。處理 400 係根據本發明之一實施例，概略地顯示鈎有機金屬前驅物 410、惰性淨化氣體 420 及含氫氣體 430 之氣體暴露時間點(使用電漿之 PEALD 或不使用電漿 TALD 之情況)。然而，熟知本技藝者應注意：圖 4 中所示之時序

圖 5D 為圖型化結構 503 之示意圖，其包含形成於開口 530 中之第二釘膜層 550 上的 Cu 層 570。吾人可在電鍍(EP)處理中藉著將 Cu 沈積至結構 503 上，並在化學機械研磨(CMP)處理中使結構 503 平坦化來形成 Cu 層 570。覆蓋圖型 503 之釘膜 560 在 EP 處理中可具有晶種層之作用，以達到開口 530 之無孔填充。

雖然只對本發明之數個實施例進行詳細說明，但熟知此技藝者應明瞭：在實質上不背離本發明之新穎教示及優點之下，可實施某些改變或修改。因此，所有諸如此類之修改皆應包含於本發明之範疇內。

【圖式簡單說明】

圖 1 係根據本發明之一實施例之沈積系統之示意圖。

圖 2 係根據本發明之另一實施例之沈積系統之示意圖。

圖 3 係根據本發明之在基板上沈積釘金屬層之方法。

圖 4 係根據本發明之一實施例之於 ALD 處理期間之交替氣體暴露示意圖。

圖 5A-5D 係根據本發明之實施例之在圖型化之基板上形成 Ru 金屬層的示意圖。

【主要元件符號說明】

- 1：沈積系統
- 10：處理室
- 12：室體溫度控制系統
- 20：基板支架
- 22：基板溫度控制系統
- 25：基板
- 30：蒸氣分配系統
- 32：充氣室
- 33：處理區

- 34：蒸氣分配板
- 35：分配板溫度控制系統
- 36：輸送管
- 37：氣體源
- 37a：饋送管線
- 37b：饋送管線
- 37c：饋送管線
- 38：真空泵抽系統
- 40：蒸氣輸送系統
- 42：蒸氣線溫度控制系統
- 50：金屬前驅物蒸發系統
- 52：鈎之有機金屬前驅物
- 54：蒸發溫度控制系統
- 60：載氣供給系統
- 61：饋送管線
- 62：饋送管線
- 63：饋送管線
- 70：阻抗匹配網路
- 72：RF 產生器
- 74：阻抗匹配網路
- 76：RF 產生器
- 80：控制系統
- 100：沈積系統
- 105：前驅物輸送系統
- 110：處理室
- 111：上部腔室
- 112：下部腔室
- 113：排氣室
- 114：開口

- 115：自動壓力控制器
- 117：收集器
- 116：排氣線
- 118：泵抽系統
- 119：真空泵浦
- 120：基板支架
- 121：腔室溫度控制系統
- 122：柱形支撐構件
- 123：碟
- 125：基板
- 126：加熱器
- 127：基板升降銷
- 128：基板支架溫度控制系統
- 129：驅動機構
- 130：蒸氣分配系統
- 131：蒸氣分配板
- 132：蒸氣分配充氣室
- 133：處理區
- 134：孔口
- 135：開口
- 136：溫度控制元件
- 137a：饋送管線
- 137b：饋送管線
- 137c：饋送管線
- 138：蒸氣分配溫度控制系統
- 140：氣相前驅物輸送系統
- 141：第一閥
- 142：第二閥
- 143：蒸氣線溫度控制系統

- 150：金屬前驅物蒸發系統
- 152：鈎之有機金屬前驅物
- 154：前驅物加熱器
- 156：蒸發溫度控制系統
- 160：氣體供給系統
- 161：氣體源
- 162：控制閥
- 164：過濾器
- 165：質量流量控制器
- 166：感測器
- 167：旁通線
- 168：旁通閥
- 180：控制器
- 190：氣體供給系統
- 191：氣體源
- 192：控制閥
- 194：過濾器
- 195：質量流量控制器
- 196：控制器
- 197：閥
- 200：閘閥
- 202：腔體進出通道
- 302：將圖型化之基板設置於沈積系統之處理室中，其中該圖型化之基板包含一或多個通孔或溝槽或其組合
- 304：在原子層沈積處理中將第一鈎金屬層沈積至基板上
- 306：在熱化學氣相沈積處理中將第二鈎金屬層沈積至基板上
- 410：鈎有機屬前驅物暴露
- 420：惰性淨化氣體暴露
- 430：含氫氣體暴露

500：圖型化結構
501：圖型化結構
502：圖型化結構
510：第一金屬層
520：圖型化膜層
530：開口
540：第一釘膜層
550：第二釘膜層
560：結果釘膜層
570：Cu 層

五、中文發明摘要：

一種鈦金屬層之形成方法，包含：將一圖型化基板設置於一沈積系統之一處理室中，其中該圖型化基板包含一或多個通孔或溝槽，或其組合；在一原子層沈積處理中將一第一鈦金屬層沈積至該基板上；及在一熱化學氣相沈積處理中將一第二鈦金屬層沈積至該第一鈦金屬層上。所沈積之鈦金屬層可用以作為擴散阻障層、電鍍之晶種層，或兩者。

六、英文發明摘要：

A method for forming a ruthenium metal layer includes providing a patterned substrate in a process chamber of a deposition system, where the patterned substrate contains one or more vias or trenches, or combinations thereof, depositing a first ruthenium metal layer on the substrate in an atomic layer deposition process, and depositing a second ruthenium metal layer on the first ruthenium metal layer in a thermal chemical vapor deposition process. The deposited ruthenium metal layer can be used as a diffusion barrier layer, a seed layer for electroplating, or both.

圖式

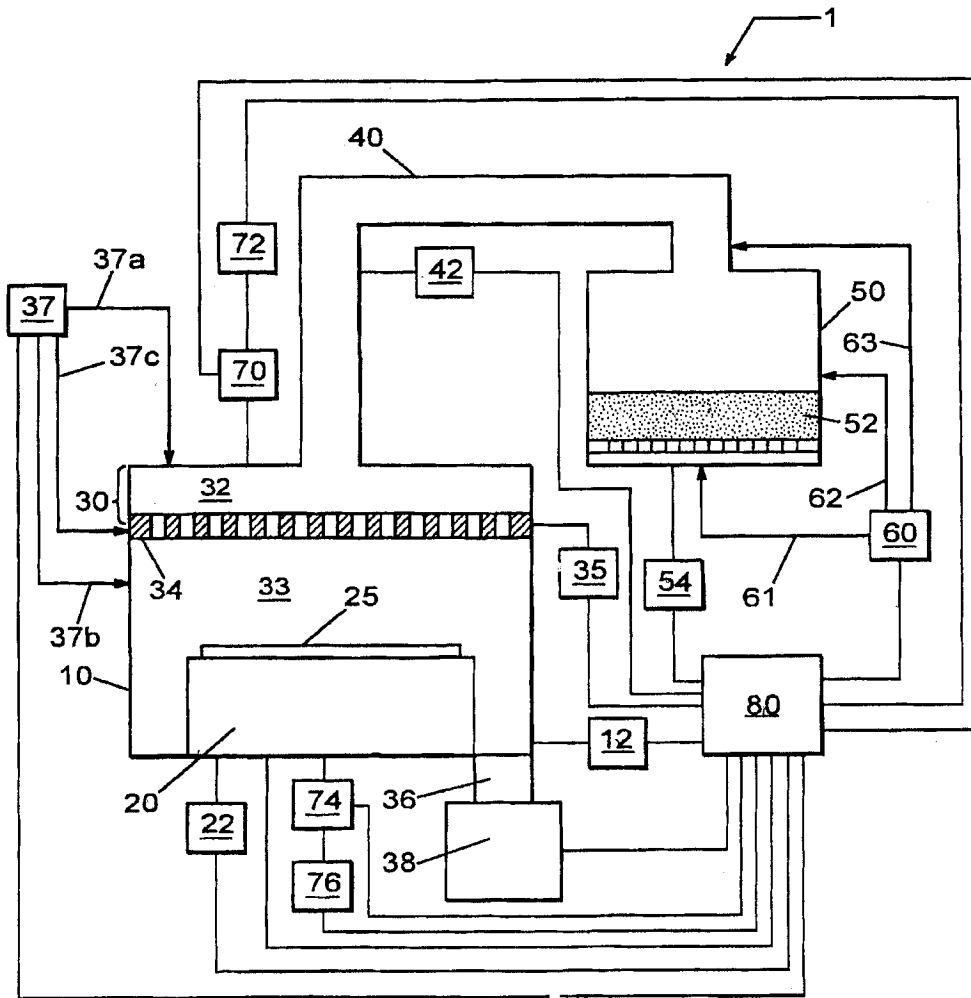


圖 1

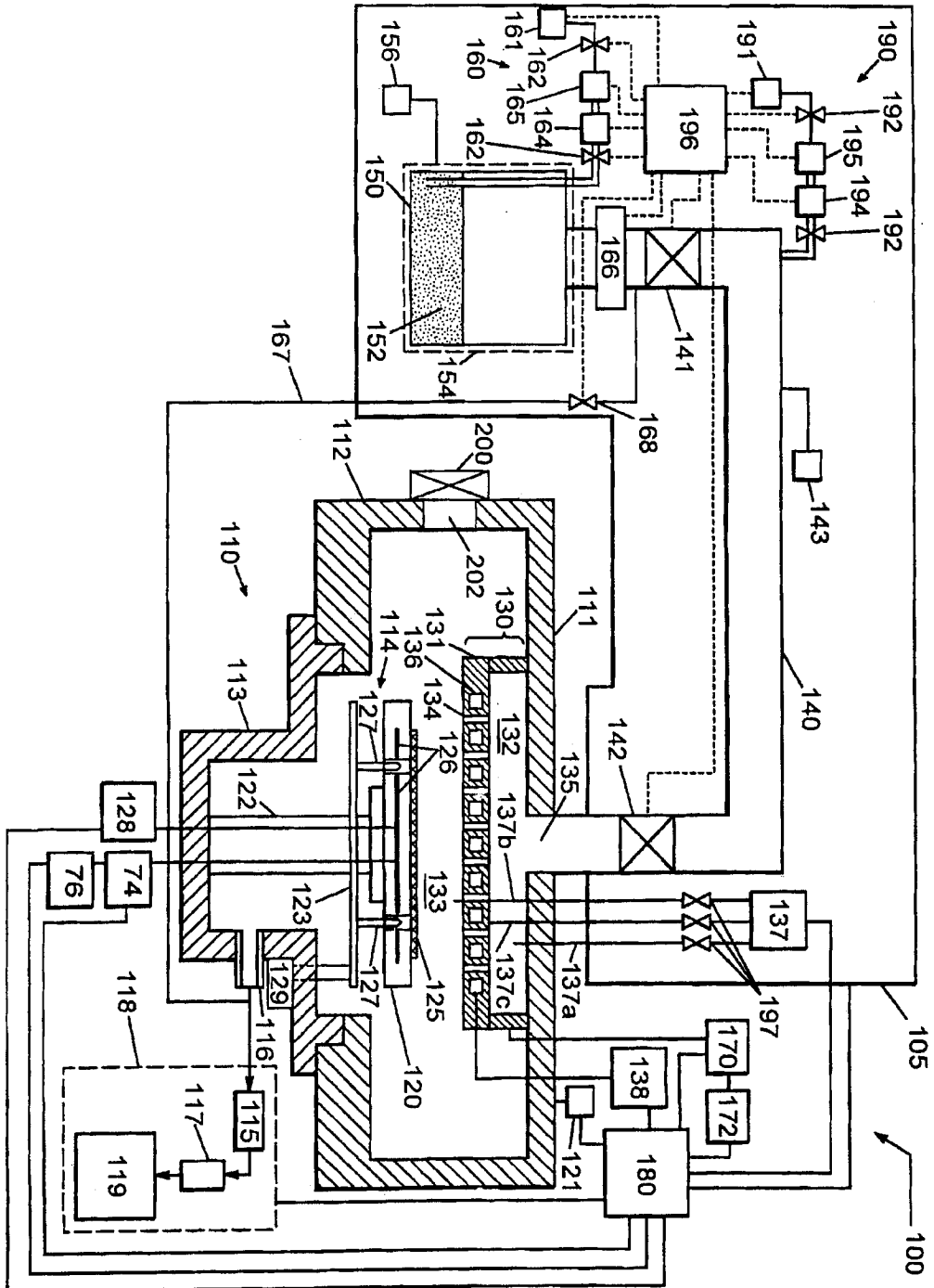


圖 2

圖式

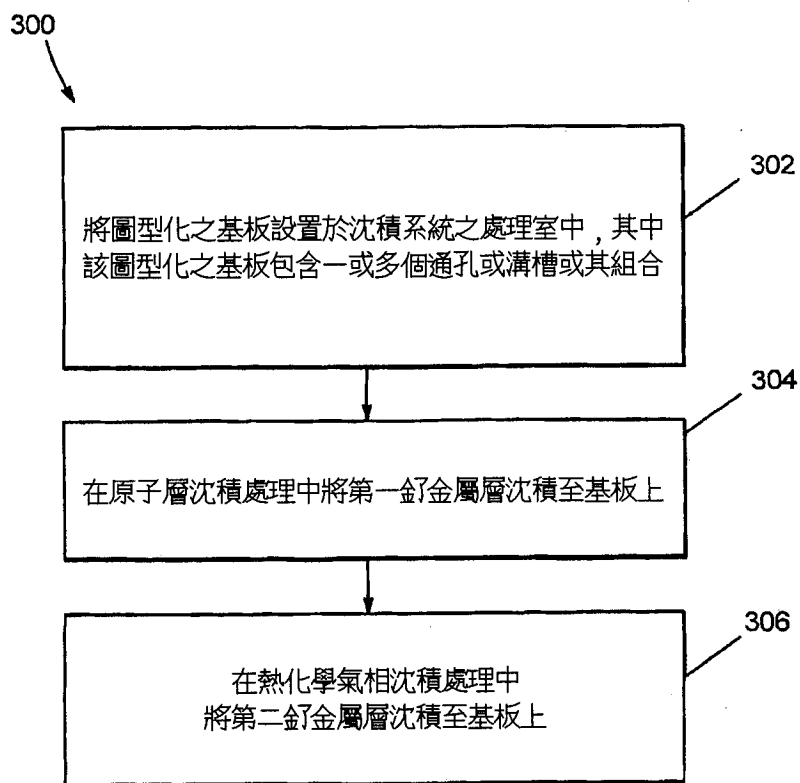


圖 3

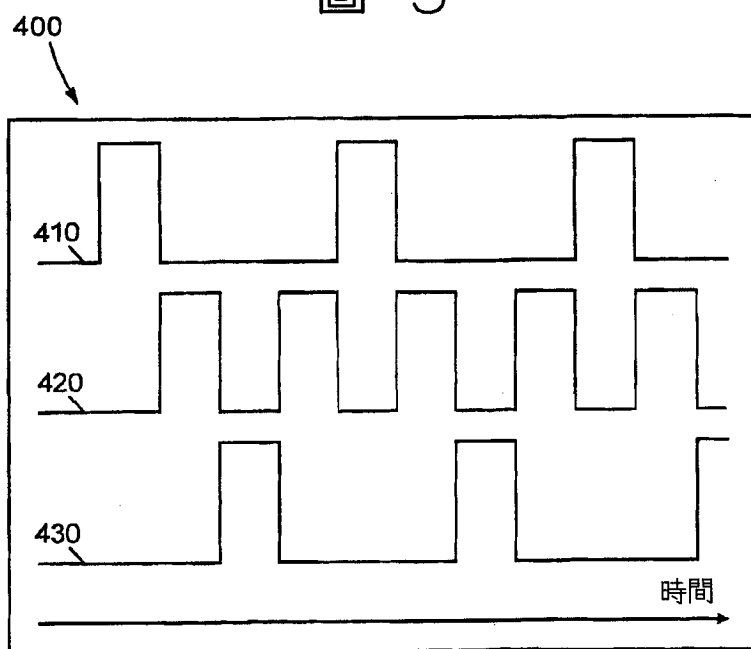


圖 4

圖式

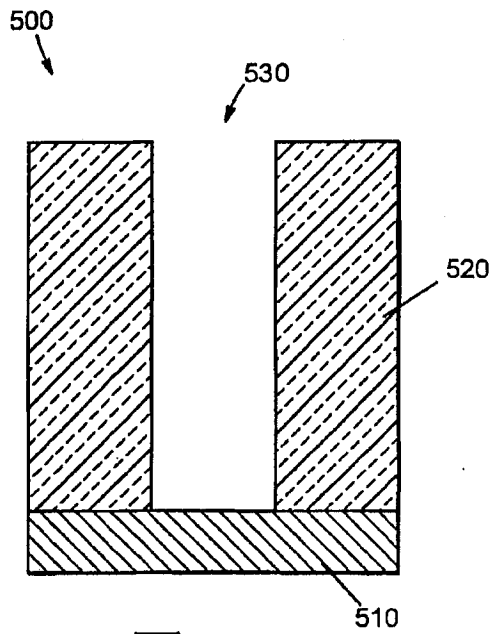


圖 5A

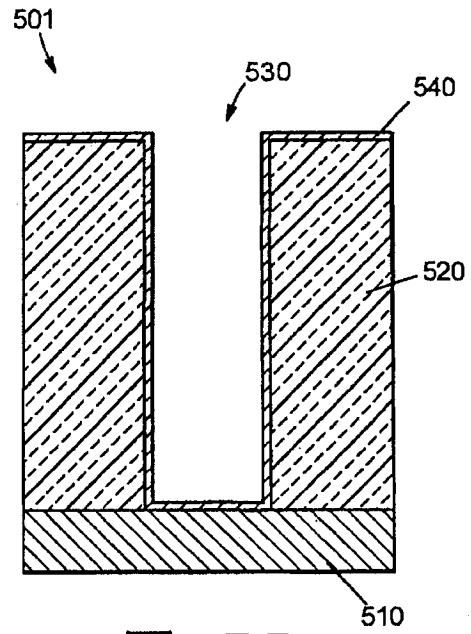


圖 5B

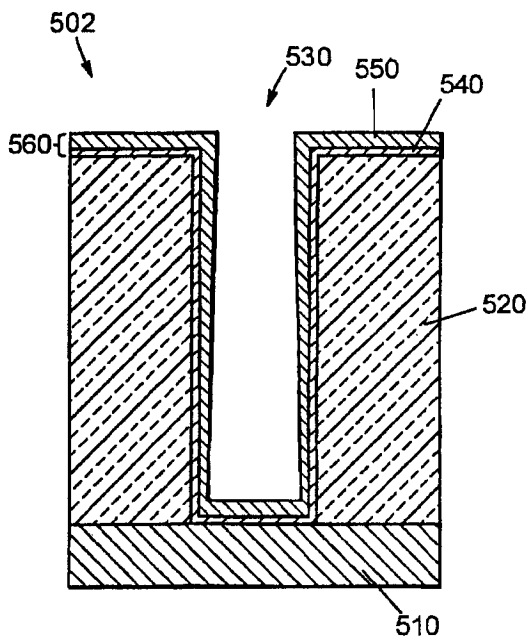


圖 5C

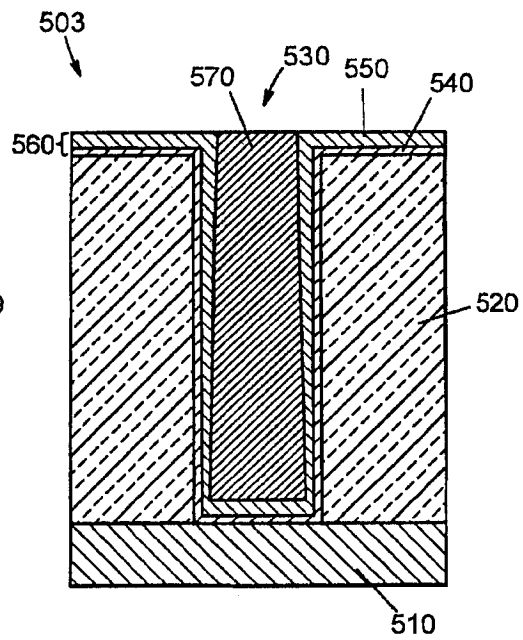


圖 5D

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：沈積系統
- 10：處理室
- 12：室體溫度控制系統
- 20：基板支架
- 22：基板溫度控制系統
- 25：基板
- 30：蒸氣分配系統
- 32：充氣室
- 33：處理區
- 34：蒸氣分配板
- 35：分配板溫度控制系統
- 36：輸送管
- 37：氣體源
- 37a：饋送管線
- 37b：饋送管線
- 37c：饋送管線
- 38：真空泵抽系統
- 40：蒸氣輸送系統
- 42：蒸氣線溫度控制系統
- 50：金屬前驅物蒸發系統
- 52：鈎之有機金屬前驅物
- 54：蒸發溫度控制系統
- 60：載氣供給系統
- 61：饋送管線
- 62：饋送管線
- 63：饋送管線

70：阻抗匹配網路

72：RF 產生器

74：阻抗匹配網路

76：RF 產生器

80：控制系統

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。

(二) 圖僅為例示性，吾人可使用其他時序圖來施行本發明之實施例。
例如，可自 ALD 處理省略惰性淨化氣體之暴露。

由於 ALD 為層層相接之沈積處理，故使用 ALD 處理之金屬沈積通常在圖型化之基板上產生具有良好階梯覆蓋性及良好保形性之金屬層。通常以下列方式來定義保形性：於圖型化基板基板上之圖型側壁上的金屬層之最薄部分，除以側壁上之金屬層的最厚部分。而通常以下列方式來定義階梯覆蓋性：側壁上之金屬層厚度，除以圖型遠處之金屬層厚度。由於在 ALD 處理中所使用之連續暴露步驟，故 ALD 會具有較低之沈積速率，且因此限制了在合理之時間範圍中可沈積之第一釘金屬層的總厚度。然而，因金屬層之厚度可僅為數奈米(nm)，故較低之沈積速率較不重要。

參照回圖 3，在 306 處使用釘有機金屬前驅物及具有含氫氣體之還原劑，在熱化學氣相積(TCVD)處理中在第一釘金屬層上沈積第二釘金屬層。在 TCVD 處理中，釘有機金屬前驅物及還原劑同時暴露至基板，以沈積第二釘金屬層。不似步驟 304 中之 ALD 處理，TCVD 處理可具有高沈積速率，但低階梯覆蓋性及保形性。

根據本發明之一實施例，可在約 50 °C 及約 600 °C 間之溫度下沈積第一及第二釘金屬層，例如，可介於約 200 °C 及約 300 °C 間。可選擇沈積第一釘金屬層所用之基板溫度而使釘有機金屬前驅物在該溫度下不產生自我分解；由於自我分解無法導致自我限制層層接續成長(self-limiting layer-by-layer growth)，故接下來會產生厚度不均勻之現象。可選擇沈積第二釘金屬層所用之基板溫度，在該溫度下當釘有機金屬前驅物與含氫氣體混合時，會在 CVD 處理中沈積釘金屬層。在一實施例中，利用 CVD 而沈積第二釘金屬層之基板溫度，高於利用 ALD 而沈積第一釘金屬層之基板溫度。

根據本發明之一實施例，於沈積第一及第二釘金屬層之期間，可將處理室維持在介於約 5 mTorr 至約 30 Torr 之壓力下。根據本發明之一實施例，可維持沈積第二釘金屬層期間的處理室壓力，使其高於沈積第一釘金屬層期間之壓力。在一例中，於沈積

第一鈎金屬層期間可將處理室之壓力維持介於約 5 mTorr 至約 500 mTorr 間。在另一例中，於沈積第二鈎金屬層期間可將處理室之壓力維持介於約 500 mTorr 至約 30 Torr 間。

熟知本技藝者應注意：圖 3 之流程圖中的每一步驟或階段可包含一或多個分離之步驟及/或操作。因此，即使吾人僅例舉出 302、304、306 中之三步驟，並不意味著本發明之方法僅限於三步驟或三階段。再者，每一代表性步驟或階段 302、304、306 並不意味著其僅限於單一處理。

圖 5A-5D 係根據本發明之實施例之在圖型化之基板上形成鈎金屬層的示意圖。熟知本技藝者應注意：吾人可將本發明之實施例施行於包含一或多個通孔或溝槽或其組合之圖型化基板。圖 5A 係根據本發明之實施例之圖型化結構 500 的示意圖。該圖型化結構 500 包含第一金屬層 510，以及包含開口 530 之圖型化膜層 520。例如，該圖型化膜層 520 可為介電材料。例如，該開口 530 可為一通孔或溝槽。熟知本技藝者應注意：該圖型化結構更可包含一阻障層(未圖示)，其形成於一第一金屬膜層 510 及圖型化層 520 之裸露表面上。例如，該阻障層可為含鈮層(例如，Ta、Ta_N 或 TaCN，或其組合)，或含鎢層(如 W 或 WN 或其組合)。

圖 5B 係顯示圖型化結構 501，該結構包含根據本發明之一實施例所沈積之第一鈎金屬層 540。如圖 3 中所示，可在 ALD(PEALD 或 TALD)處理中沈積第一鈎膜層 540，其中該膜層 540 具有良好保形性及良好階梯覆蓋性。例如，第一鈎膜層 540 之厚度可介於約 1 nm 至約 10 nm 間。

圖 5C 係顯示圖型化結構 502，該結構包含根據本發明之一實施例而沈積至第一鈎金屬層 540 上之第二鈎金屬層 550。如圖 3 中所示，可在 CVD 處理沈積第二鈎膜層 550。該結果鈎膜層 560 包含第一鈎膜層 540 及第二鈎膜層 550。例如，第二鈎膜層 550 之厚度可介於約 5 nm 至約 20 nm 間。根據本發明之實施例，第二鈎膜層 550 之厚度可大於第一鈎膜層 540 之厚度。

十、申請專利範圍：

1. 一種鈎金屬層之形成方法，包含下列步驟：

一基板設置步驟，將一圖型化基板設置於一沈積系統之一處理室中，其中該圖型化基板包含一或多個通孔或溝槽，或其組合；

一基板加熱及壓力形成步驟，將該圖型化基板加熱至第一溫度，並在該處理室中形成第一壓力；

一第一沈積步驟，在一原子層沈積處理中將一第一鈎金屬層沈積至該圖型化基板上，同時維持該第一溫度及第一處理室壓力，該原子層沈積處理包含下列交替之步驟：

一第一暴露步驟，使該基板暴露至一鈎有機金屬前驅物；
及

一第二暴露步驟，使該基板暴露至 H_2 及/或 NH_3 氣體；

一溫度及壓力提高步驟，將該圖型化基板的溫度由該第一溫度提高到一較高之第二溫度，並將該處理室壓力由該第一處理室壓力提高到一較高的第二壓力；及

一第二沈積步驟，在一熱化學氣相沈積處理中將一第二鈎金屬層沈積至該第一鈎金屬層上，同時維持該第二溫度及第二壓力，該熱化學氣相沈積處理包含一同時暴露步驟，將該圖型化基板同時暴露至一鈎有機金屬前驅物及 H_2 及/或 NH_3 氣體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鈎金屬層之形成方法，其中沈積該第一鈎金屬層之該第一沈積步驟包含一電漿增強原子層沈積處理，且其中該交替之第二暴露步驟包含使該基板暴露至 H_2 及/或 NH_3 氣體之電漿。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鈎金屬層之形成方法，更包含：

一淨化步驟，於交替之該等暴露步驟之間，以一惰性氣體淨化該處理室。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中使該交替之第一及第二暴露步驟施行一期望次數，以令該第一鈦金屬層沈積至約 1-10 nm 之厚度。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中沈積該第一鈦金屬層之該第一沈積步驟包含一熱原子層沈積處理。
6. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中該第二鈦金屬層之厚度大於該第一鈦金屬層之厚度。
7. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中該第一及第二鈦金屬層係自一鈦有機金屬前驅物沈積而成，該鈦有機金屬前驅物至少包含下列一者：

(2,4-二甲基五(二烯基))(乙基環五(二烯基))鈦
 [(2,4-dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl)ruthenium]；雙
 (2,4-二甲基五(二烯基))鈦[bis(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium]
 (2,4-二甲基五(二烯基))(甲基環五(二烯基))鈦
 [(2,4-dimethylpentadienyl)(methylcyclopentadienyl)ruthenium]；
 及雙(乙基環五(二烯基))鈦
 [bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium]，或其組合。
8. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中該第一壓力係介於約 5 mTorr 與約 500 mTorr 間，而該第二壓力係介於約 500 mTorr 與約 30 Torr 間。
9. 如申請專利範圍第 1 項之鈦金屬層之形成方法，其中該圖型化基板更包含形成於其上之一阻障層，而該第一鈦金屬層係沈積於該阻障層上，其中該阻障層為 Ta、TaN、TaCN、W、WN、

或其組合。

十一、圖式：