



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：94141096

※申請日期：94.11.23

※IPC 分類：C23C 16/448, H01L 21/76

一、發明名稱：(中文/英文)

由羰基金屬前驅物之金屬層沈積速率的增大方法/METHOD FOR
INCREASING DEPOSITION RATES OF METAL LAYERS FROM
METAL-CARBONYL PRECURSORS

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

(1) 東京威力科創股份有限公司/TOKYO ELECTRON LIMITED

(2) 國際商業機器股份有限公司/INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES
CORPORATION

代表人：(中文/英文)

(1) 佐藤 潔/SATO, KIYOSHI

(2) 琳恩 D 安德森/ANDERSON, LYNNE D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(1) 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

(2) 美國紐約州 10504 阿蒙克市新歐卡路/New Orchard Road, Armonk, New
York 10504 U.S.A..

國 籍：(中文/英文)

(1) 日本/JP

(2) 美國/USA

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 鈴木 健二/SUZUKI, KENJI

I300098

- 2.艾曼紐 P. 古得堤/GUIDOTTI, EMMANUEL P.
- 3.葛雷特 J. 盧森克/LEUSINK, GERRIT J.
- 4.費登 R. 麥菲力/MCFEELY, FENTON R.
- 5.珊卓 G. 莫荷特/MALHOTRA, SANDRA G.

國 籍：(中文/英文)

- 1.日本/JP
- 2.法國/FR
- 3.荷蘭/NL
- 4.美國/US
- 5.美國/US

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 2004/11/23 10/996,145

☐ 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：

發明背景說明：本發明係關於美國專利申請案編號 10/XXX,XXX, 其發明名稱「METHOD AND DEPOSITION SYSTEM FOR INCREASING DEPOSITION RATES OF METAL LAYERS FROM METAL-CARBONYL PRECURSORS」,且與其於同一日申請,故其全部內容特包含於此作為參考。此相關申請案非共有。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體製程，更具體而言，係關於一種由羰基金屬前驅物之金屬層沈積速率的增大方法。

【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 呈非反應性且實質上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，需要可在介於約 400°C 至約 500°C 或更低之基板溫度下施行之阻障層/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 Ta 層或 TaN/Ta 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 (如其附著在 low-k 膜上之能力)，而通常因阻障特性而選擇 Ta/TaN 層(如其防止 Cu 擴散進入 low-k 膜之能力)。

如上述，有極大的努力奉獻在薄過渡金屬層如 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。這些材料每一者皆與 Cu 不互溶。另外最近，其他材料諸如鈦(Ru)及銠(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，鈦(Ru)或銠(Rh)之使用可容許單

一阻障層的使用，此一發現係由於這些材料之附著及阻障性質。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，此一發現係由於 Cu 與 Ru 層間的良好附著性。

照慣例，鈦層可在熱化學氣相沈積(TCVD)中藉由熱解含鈦前驅物如羰基鈦前驅物來形成。當將基板溫度降低至低於約 400°C 時，藉由熱解羰基鈦前驅物(如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)沈積之 Ru 層的材料性質會惡化。因此混入熱沈積 Ru 層之反應副產物的增加，會使得在低沈積溫度下之 Ru 層的電阻率增加及惡劣的表面形態性質(如結節之形成)。藉由在基板溫度低於約 400°C 時一氧化碳(CO)自羰基鈦前驅物熱解之去吸附速率的減少，可解釋上述之兩現象。

此外，由於羰基金屬之低蒸氣壓與其相關之輸送問題，羰基金屬(如羰基鈦或羰基鋁)的使用可導致沈積速率低落。整體而言，本發明者觀察到：目前之沈積系統為低沈積速率所苦而使得此類金屬膜之沈積缺乏可行性。

【發明內容】

本發明提供一種由羰基金屬前驅物之金屬層沈積速率的增大方法。本發明之實施例考慮到增加含金屬前驅物之蒸發溫度以增加羰基金屬前驅物之蒸氣壓，因而增加輸送至處理室之金屬羰基前驅物及增加金屬在基板上之沈積速率。根據本發明之一實施例，將 CO 氣體與羰基金屬蒸氣混合，以減少在羰基金屬蒸氣與基板接觸之前羰基金屬前驅物蒸氣的過早分解。

因此，該方法包含：將基板提供至沈積系統之處理室；形成包含羰基金屬前驅物蒸氣及 CO 氣體之處理氣體；及將基板暴露至處理氣體以藉由熱化學氣相沈積處理而將金屬層沈積在基板上。

本發明之實施例包含各種具有通式為 $\text{M}_x(\text{CO})_y$ 之羰基金屬前驅物。該羰基金屬包含但不限制為： $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 及 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。

根據本發明之一實施例，一種用以將 Ru 金屬層沈積在圖型化之

基板上的方法，其藉由：在沈積系統之處理室中提供一圖型化基板，其中「圖型化」係指包含一或多個通孔或渠溝或其組合的基板；自 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣及 CO 氣體形成處理氣體；及使圖型化之基板暴露於處理氣體以藉由熱化學氣相沈積處理在圖型化之基板上沈積 Ru 金屬層。

【實施方式】

為促使對本發明之全盤了解以及為解釋而非限制性目的，於下列說明中將敘述特定細節，諸如沈積系統之特殊幾何形狀以及各種對系統組件之描述。然而應了解：本發明可藉其他脫離此特定細節之實施例而施行之。

在適當的情況下，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羰基金屬前驅物將金屬層沈積在基板上之沈積系統 1。該沈積系統 1 包含：處理室 10，具有用以支撐基板 25 之基板支座 20，而金屬層係形成在該基板上。處理室 10 係經由氣相前驅物輸送系統 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、氣相前驅物輸送系統 40 及金屬前驅物蒸發系統 50 至適合在基板 25 上形成金屬層，且適合在金屬前驅物蒸發系統 50 中使羰基金屬前驅物 52 蒸發的壓力。

仍參照圖 1，金屬前驅物蒸發系統 50 係用以儲存羰基金屬前驅物 52，及將羰基金屬前驅物 52 加熱至足以蒸發羰基金屬前驅物 52 及將羰基金屬蒸氣通入至氣相前驅物輸送系統 40 的溫度。在金屬前驅物蒸發系統 50 中之特定加熱條件下，羰基金屬前驅物 52 可為固體。或者，羰基金屬前驅物 52 可為液體。以下將敘述固體羰基金屬前驅物之使用，然而，熟知本技藝者應注意：以不離開本發明之範疇為原則，可使用在特定條件下為液體之羰基金屬前驅物。例如，羰基金屬前驅物可具有通式 $\text{M}_x(\text{CO})_y$ 且可包含：羰基鎢、羰基鉬、羰基鈷、羰基銻、羰基銻、羰基鉻、或羰基鐵，或其兩種之組合。此羰基金屬包含但不限制為： $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 或 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 或其兩種或更多之組合。

為達到用以使羰基金屬前驅物 52 蒸發 (或使羰基金屬前驅物 52 升華) 之期望溫度，金屬前驅物蒸發系統 50 連接至用以控制蒸發溫度之蒸發溫度控制系統 54。例如，為升華羰基鈦 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ，通常在習知之系統中會將羰基金屬前驅物 52 的溫度升高至約 40°C 至 50°C 。在此一溫度下， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 之蒸氣壓範圍例如自約 1 至約 3 mTorr。當加熱羰基金屬前驅物而使其蒸發(或升華)時，可使一載氣流動越過或穿過羰基金屬前驅物 52 或其組合。該載氣可包含例如：惰性氣體，如稀有氣體 He、Ne、Ar、Kr 或 Xe，或其兩種或更多之組合。或者，在其他實施例中可考慮省略載氣。

根據本發明之一實施例，可將 CO 氣體加至載氣中。或者在其他實施例中可考慮以 CO 氣體取代載氣。例如，氣體供給系統 60 連接至金屬前驅物蒸發系統 50，係用以藉由饋送管線 61 將例如載氣、CO 氣體或其混合氣體供應至羰基金屬前驅物 52 下方，或藉由饋送管線 62 供應至羰基金屬前驅物 52 上方。另外(或者)，氣體供給系統 60 連接至自金屬前驅物蒸發系統 50 下游之氣相前驅物輸送系統 40，當羰基金屬前驅物 52 之蒸氣進入氣相前驅物輸送系統 40 之時或之後，藉由饋送管線 63 將氣體供應至羰基金屬前驅物 52 之蒸氣。雖然未圖示，但氣體供給系統 60 可包含：載氣源、CO 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，載氣流量可介於約 0.1 每分鐘標準立方公分(sccm)至約 1000 sccm。或者，載氣流量可介於約 10 sccm 至約 500 sccm。還或者，載氣流量可介於約 50 sccm 至約 200 sccm。根據本發明之實施例，CO 氣體之流量範圍自約 0.1 sccm 至約 1000 sccm。或者，CO 氣體之流量可介於約 1 sccm 至約 100 sccm。

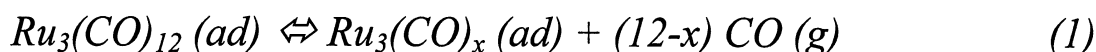
自金屬前驅物蒸發系統 50 下游，包含羰基金屬前驅物 52 蒸氣的處理氣體流動通過氣相前驅物輸送系統 40，直到其藉由連接至處理室 10 之蒸氣分配系統 30 而進入處理室。為了控制蒸氣線之溫度與防止羰基金屬前驅物蒸氣分解及凝結，氣相前驅物輸送系統 40 可連接至蒸氣線溫度控制系統 42。

再參照圖 1，係處理室 10 之一部份的蒸氣分配系統 30，連接至處

理室 10 且包含：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，在此蒸氣分配充氣室 32 中將蒸氣分散。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。

一旦包含羰基金屬前驅物蒸氣之處理氣體進入處理室 10 之處理區 33，吸附在基板表面之羰基金屬前驅物蒸氣會由於基板 25 之溫度的升高而馬上熱解，而在基板 25 上形成金屬膜。基板支座 20 係藉由其連接至基板溫度控制系統 22 的優點，用以升高基板 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。

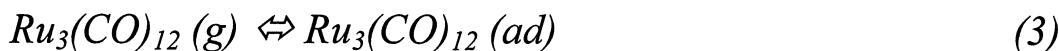
例如如上所述，習知之系統考慮：對於 $Ru_3(CO)_{12}$ 而言，為了避免熱解，在低於熱解溫度之溫度範圍約 40°C 至 50°C 間操作金屬前驅物蒸發系統 50 及氣相前驅物輸送系統 40。例如， $Ru_3(CO)_{12}$ 可在升高之溫度下分解以形成副產物，如下所示者：



或



其中這些副產物可吸附(ad)(即凝結)至沈積系統 1 之內部表面上。這些表面上所累積之材料可在基板與基板間引發問題(如製程重覆性)。或者，例如 $Ru_3(CO)_{12}$ 可凝結在沈積系統 1 之內部表面上，即：



總而言之，某些羰基金屬前驅物(如 $Ru_3(CO)_{12}$)之低蒸氣壓及窄小之製程窗口，導致在基板 25 上非常低的金屬沈積速率。

本發明人已了解：將 CO 氣體加入至羰基金屬前驅物蒸氣，可減少上述將羰基金屬前驅物輸送至基板受到限制的問題。因此，根據本發明之一實施例，將 CO 氣體加入至羰基金屬前驅物蒸氣以減少羰基金屬前驅物蒸氣在氣體線中分解，從而將反應式(1)中之平衡移動至左方，且減少氣相前驅物輸送系統 40 中之羰基金屬前驅物在被輸送至處理室 10 前過早分解。本發明人相信：將 CO 氣體加入至羰基金屬前驅物蒸氣可使得氣化溫度自約 40°C 增加至約 100°C，或更高。經提升之

溫度使羰基金屬前驅物之蒸氣壓增加，而導致輸送至處理室之羰基金屬前驅物增加，因此增加基板 25 上之金屬沈積速率。此外，本發明者親眼觀察到：使 Ar 及 CO 之混合氣體穿過或穿越羰基金屬前驅物，可減少羰基金屬前驅物之過早分解。

根據本發明之一實施例，將 CO 氣體加入 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣，可使得維持 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸發之溫度自約 40°C 升高至約 150°C 。或者可將蒸發溫度維持在約 60°C 升高至約 90°C 。

由於將 CO 氣體加入至羰基金屬前驅物蒸氣增加了羰基金屬前驅物蒸氣之熱穩定性，故在處理氣體中之羰基金屬前驅物蒸氣與 CO 氣體的濃度比可用以控制在特定基板溫度下羰基金屬前驅物在基板上之分解速率。此外，可使用基板溫度來控制在基板上之金屬分解速率(因此可控制沈積速率)。熟知本技藝者應注意：可隨意改變 CO 氣體的量及基板溫度，以得到期望之羰基金屬前驅物蒸發溫度及在基板 25 上達到期望之羰基金屬前驅物沈積速率。

此外，可選擇在處理氣體中 CO 氣體的量俾使在基板 25 上自羰基金屬前驅物之金屬沈積發生在動力學控制溫度範圍。例如，可將處理氣體中之 CO 氣體的量增加，直到觀察到金屬沈積製程發生在動力學控制溫度範圍為止。動力學控制溫度範圍係指：一特定之沈積條件範圍，在該範圍中化學氣相沈積處理係受限於基板表面之化學反應動力學，通常其特徵在於沈積速率與溫度之強相關。不似動力學控制溫度範圍，通常在較高基板溫度時觀察到質量傳輸限制制，其係包含一沈積條件範圍，在該範圍中沈積速率受限於化學反應物輸送至基板表面之通量。質量傳輸限制制其特徵在於沈積速率與羰基金屬前驅物流量強相關，及與沈積溫度相關。在動力學控制溫度範圍之金屬沈積通常導致在圖型化基板上良好的階梯覆蓋及良好的金屬層保形。通常「保形」之定義如下：在圖型化基板上之特徵部的側壁上，金屬層最薄的部份除以最厚的部份。通常「階梯覆蓋」之定義如下：側壁覆蓋(在側壁上之金屬層厚度除以離開特徵部之金屬層厚度)除以底部覆蓋(在底部上之金屬層厚度除以離開特徵部之金屬層厚度)。

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。控制系統 80 係連接至處理室 10、基板支座 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、氣相前驅物輸送系統 40、金屬前驅物蒸發系統 50 及氣體供給系統 60。

圖 2 顯示在另一實施例中用以在基板上沈積金屬膜如鈦(Ru)之沈積系統 100。該沈積系統 100 包含：處理室，具有用以支撐基板 125 之基板支座 120，而金屬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羰基金屬前驅物 152 之金屬前驅物蒸發系統 150 及用以將羰基金屬前驅物 152 輸送至處理室 110 之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、排氣室 113。一開口 114 係形成於下部腔室 112 中，自該開口處下部腔室 112 與排氣室 113 相連接。

仍參照圖 2，基板支座 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 支撐基板支座。此外，基板支座 120 包含連接至基板支座溫度控制系統 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器，如鎢鹵素燈。基板支座溫度控制系統 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、基板支座溫度或兩者之溫度的一或多個溫度感測器；用以施行監控、調整或控制基板溫度或基板支座溫度至少其中一種之控制器。

在處理過程中，經加熱之基板 125 可熱解羰基金屬前驅物蒸氣及使金屬沈積在基板 125 之上。根據一實施例，羰基金屬前驅物 152 可為羰基鈦前驅物，例如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。熟知熱化學氣相沈積技藝者應注意：在不脫離本發明之範疇下當可使用其他羰基鈦前驅物。將基板支座 120 加熱至適合用以將期望之 Ru 金屬層或其他金屬層沈積至基板 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 150°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。根據本發明之一

實施例，處理室之壓力可介於約 0.1 mTorr 至 200 mTorr 間。或者，處理室之壓力可介於約 1 mTorr 至 100 mTorr 間。還或者，處理室之壓力可介於約 2 mTorr 至 50 mTorr 間。

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 將前驅物蒸氣藉由一或多個孔口 134 通入至基板 125 上方之處理區 133 的蒸氣分配板 131。

此外，在上部腔室 111 設置開口 135，用以將羰基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之同軸液體管道)用以控制蒸氣分配系統 130 之溫度，因而防止蒸氣分配系統 130 中之羰基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感測器；及用以將蒸氣分配板 131 之溫度控制在自約 20°C 至約 150°C 之控制器。

如圖 2 所示，金屬前驅物蒸發系統 150 係用以支撐羰基金屬前驅物 152 及藉由升高羰基金屬前驅物之溫度而使羰基金屬前驅物 152 蒸發(或昇華)。前驅物加熱器 154 係用以加熱羰基金屬前驅物 152，以維持羰基金屬前驅物 152 在可產生期望羰基金屬前驅物 152 蒸氣壓之溫度。前驅物加熱器 154 係連接至用以控制羰基金屬前驅物 152 溫度之蒸發溫度控制系統 156。例如，前驅物加熱器 154 可用以調整羰基金屬前驅物 152 之溫度自約 40°C 至約 150°C，或自約 60°C 至約 90°C。

當加熱羰基金屬前驅物 152 以使其蒸發(或昇華)時，可使載氣流動越過或穿過熱羰基金屬前驅物 152，或其任何組合。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 CO 氣體加入至載氣中。或者，其他實施例考慮用 CO 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、CO 氣體或兩者流動越過或穿過羰基金屬前驅物 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，以在羰基金屬前驅物 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 CO 氣體至羰基金屬前驅物 152 之蒸氣。氣體供給系統 160 可包含：包含載氣、CO 氣體或其混合之氣體源 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 CO 氣體之質量流量之範圍自約 0.1 sccm 至約 1000 sccm。

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。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 之羰基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 之氣體流中的羰基金屬前驅物濃度。

旁通線 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，及用以穩定至處理室 110 之羰基金屬前驅物供給。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 之高傳導蒸氣線。此外，氣相前驅物輸送系統 140 尚包含藉由加熱器(未圖示)用以加熱氣相前驅物輸送系統 140 之蒸氣線溫度控制系統 143。可控制蒸氣線之溫度以防止羰基金屬前驅物蒸氣在蒸氣線中凝結。可將蒸氣線之溫度控制自約 20°C 至約 100°C，或自約 40°C 至約 90°C。

此外，可自氣體供給系統 190 供應 CO 氣體。例如，氣體供給系統 190 係連接至氣相前驅物輸送系統 140，且用以例如將 CO 氣體與例如閥 141 下游之氣相前驅物輸送系統 140 中的羰基金屬前驅物蒸氣混合。氣體供給系統 190 可包含：CO 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，CO 氣體之質量流量範圍可自約 0.1 sccm(每分鐘標準立方公分)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、CO 氣體

及羰基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 而控制載氣流量，以獲得預期之羰基金屬前驅物流量輸送至處理室 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 係用以排空處理室 110 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。於製程進行期間，可導入處理氣體至處理室 110 中，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 收集未反應之前驅物材料及副產物。

參照回處理室 110 中之基板支座 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、舉起和放下基板 125。該基板升降銷 127 係固定於碟 123，並可下降至基板支座 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座 120 的上表面。

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 及蒸氣溫度控制系統 156 之前驅物輸送系統 105；蒸氣分配溫度控制系統 138；真空泵吸系統 118 及基板支座溫度控制系統 128，並可和上述者交換資訊。於真空泵吸系統 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前述之沈積系統組件。製程系統控制器 180

之一例為自德州奧斯汀之戴爾公司(Dell corporation, Astin, 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。

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(如裝置製造者)之內部網路，或可連接至供應商端之內部網路(如機台製造者)。而且，另一台電腦(如控制器、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顯示一種將金屬層沈積在基板上之方法。該方法 300 包含在步驟 302 中將基板提供至沈積系統之處理室。例如，該沈積系統可包含上述圖 1 及圖 2 中之沈積系統。例如，該基板可為矽基板。而根據形成之裝置類型，矽基板可為 n 型或 p 型板。該基板可以為任何尺寸，如 200 mm 基板、300 mm 基板或甚至更大之基板。根據本發明之一實施例，該基板可為包含一或多個通孔、或渠溝、或其組合之圖型化基板。在步驟 304 中，形成包含羰基金屬前驅物蒸氣及 CO 氣體之處理氣體。處理氣體更可包含載氣。如上所述，根據一實施例該羰基金屬前驅物可為羰基鈦前驅物，如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。將 CO 氣體加入羰基金屬前驅物蒸氣可增加羰基金屬前驅物之蒸發溫度，而此經提升之溫度可增加羰基金屬前驅物之蒸氣壓，而導致輸送至處理室之羰基金屬前驅物增加，因此增加了金屬在基板上之沈積速率。

根據本發明之一實施例，處理氣體可藉著加熱羰基金屬前驅物以形成羰基金屬前驅物蒸氣及使 CO 氣體與羰基金屬前驅物蒸氣混合來形成。根據本發明之一實施例，可在自羰基金屬前驅物之下游將 CO 氣體與羰基金屬前驅物蒸氣混合。根據本發明之另一實施例，可藉著使 CO 氣體流動越過或穿過羰基金屬前驅物而將 CO 氣體與羰基金屬前驅物蒸氣混合。再根據本發明之另一實施例，處理氣體可藉著額外使載氣流動越過或穿過固體羰基金屬前驅物而形成之。

在步驟 306，將基板暴露至處理氣體以藉由熱化學氣相沈積製程在基板上沈積金屬層。根據本發明之一實施例，可在基板溫度介於約 50°C 至 600°C 間沈積金屬層。或者，基板溫度可介於約 300°C 至 500°C。

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單獨之步驟及/或操作。因此，即使只有列舉三步驟：302、304、306，但應了解：本發明之方法不限制僅僅為三步驟或三階段。此外，不應將每一代表性步驟或步驟 302、304、306 解讀為僅限制在單一處理。

圖 4A 至 4C 係根據本發明之實施例，概略地顯示金屬層在圖型化基板上的形成過程。熟知本技藝者應注意：本發明之實施例可施行至包含一或多個通孔、或渠溝、或其組合之圖型化基板。圖 4A 係根據本發明之實施例概略地顯示將金屬層 440 沈積至圖型化結構 400 上。圖型化結構 400 包含：第一金屬層 410，及包含開口 430 之圖型化層 420。例如，圖型化層 420 可為介電材料。例如，開口 430 可為通孔或渠溝，且例如金屬層 440 可包含 Ru 金屬。

圖 4B 係根據本發明之另一實施例，概略地顯示將金屬層 460 沈積至圖型化結構 402 上。圖型化結構 402 包含第一金屬層 410，而圖型化層 420 包含開口 430。阻障層 450 係沈積於圖型化結構 402 上，而金屬層 460 係沈積於阻障層 450 上。例如，阻障層 450 可包含一含鈹材料(如 Ta、TaN、或 TaCN、或其兩種或更多之組合)、或含鎢材料(如 W、WN)。例如，圖型化層 420 可為介電材料。例如，開口 430 可為通孔或渠溝，而例如，金屬層 460 可包含 Ru 金屬。圖 4C 係概略地顯示 Cu 在圖 4B 之開口 430 中之沈積。

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概圖。

圖 2 係根據本發明之另一實施例之沈積系統概圖。

圖 3 係根據本發明之另一實施例顯示一種將金屬層沈積基板上之方法。

圖 4A 至 4C 係根據本發明之一實施例概略顯示在一圖型化基板上形成金屬層。

【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：基板支座
- 22：基板溫度控制系統
- 25：基板
- 30：蒸氣分配系統
- 32：蒸氣分配充氣室
- 33：處理區
- 34：蒸氣分配板
- 35：分配板溫度控制系統
- 36：輸送管
- 38：真空泵抽系統
- 40：氣相前驅物輸送系統
- 42：蒸氣線溫度控制系統
- 50：金屬前驅物蒸發系統
- 52：羰基金屬前驅物
- 54：蒸發溫度控制系統
- 60：氣體供給系統
- 61：饋送管線
- 62：饋送管線
- 63：饋送管線
- 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(APC)
- 116：排氣線
- 117：收集器
- 118：真空泵抽系統
- 119：真空泵浦
- 120：基板支座
- 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：基板支座溫度控制系統
- 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
- 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：羰基金屬前驅物
- 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：CO 氣體源 191
- 192：控制閥
- 194：過濾器
- 195：質量流量控制器
- 196：控制器
- 200：閘閥
- 202：腔體進出通道
- 300：將金屬層沈積在基板上之方法
- 302：將基板提供至沈積系統之處理室
- 304：形成包含羰基金屬前驅物蒸氣及 CO 氣體之處理氣體
- 306：將基板暴露至經稀釋之處理氣體以藉由熱化學氣相沈積製程在基板上沈積金屬層
- 400：圖型化結構
- 402：圖型化結構

I300098

420：圖型層

430：開口

440：金屬層

460：金屬層

五、中文發明摘要：

一種藉由將羰基金屬前驅物蒸氣與 CO 氣體混合而增加自羰基金屬前驅物沈積金屬層速率的方法。該方法包含：提供基板至沈積系統之處理室中；形成包含羰基金屬前驅物蒸氣與 CO 氣體之處理氣體；及將基板暴露至處理氣體中以藉由熱化學氣相沈積處理將金屬層沈積至基板上。

六、英文發明摘要：

A method for increasing deposition rates of metal layers from metal-carbonyl precursors by mixing a vapor of the metal-carbonyl precursor with CO gas. The method includes providing a substrate in a process chamber of a deposition system, forming a process gas containing a metal-carbonyl precursor vapor and a CO gas, and exposing the substrate to the process gas to deposit a metal layer on the substrate by a thermal chemical vapor deposition process.

十、申請專利範圍：

1. 一種將金屬層沈積至基板上之方法，包含：

基板設置步驟，於一沈積系統之一處理室中設置一基板；

處理氣體形成步驟，形成包含一羰基金屬前驅物蒸氣及一 CO 氣體之一處理氣體；及

基板暴露步驟，將該基板暴露於該處理氣體以藉由一熱化學氣相沈積製程將一金屬層沈積至該基板上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該處理氣體形成步驟包含：

加熱步驟，加熱一羰基金屬前驅物以形成該羰基金屬前驅物蒸氣；及

混合步驟，使該 CO 氣體與該羰基金屬前驅物蒸氣混合。

3. 如申請專利範圍第 2 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該混合步驟包含：

使該 CO 氣體與自該羰基金屬前驅物下游之該羰基金屬前驅物蒸氣混合。

4. 如申請專利範圍第 2 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該混合步驟包含：

使該 CO 氣體流動越過或通過該羰基金屬前驅物。

5. 如申請專利範圍第 2 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該 CO 氣體之流量介於約 0.1 sccm 至約 1000 sccm 間。

6. 如申請專利範圍第 2 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該 CO 氣體之流量介於約 1 sccm 至約 100 sccm 間。

7. 如申請專利範圍第 2 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該處

理氣體形成步驟更包含：

使一載氣流動越過或通過該羰基金屬前驅物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該載氣包含一稀有氣體。

9. 如申請專利範圍第 7 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該載氣之流量介於約 0.1 sccm 至約 1000 sccm 間。

10. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該羰基金屬前驅物蒸氣包含：

一羰基鎢、一羰基鉬、一羰基鈷、一羰基鉍、一羰基銻、或一羰基鐵，或其兩種或更多之組合。

11. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該羰基金屬前驅物蒸氣包含：

$W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、或 $Os_3(CO)_{12}$ ，或其兩種或更多之組合。

12. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，更包含：
於該基板暴露步驟期間，將該基板維持在一溫度介於約 50°C 至 500°C 間。

13. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，更包含：
於該基板暴露步驟期間，將該基板維持在一溫度介於約 300°C 至 400°C 間。

14. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，更包含：
於該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 0.1 mTorr 至約 200 mTorr 間。

15. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，更包含：
於該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 1 mTorr 至約 100 mTorr 間。

16. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，更包含：
於該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 2 mTorr 至約 50 mTorr 間。

17. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該基板為包含一或多個通孔、或渠溝、或其組合之一圖型化基板。

18. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該處理氣體形成步驟更包含：

利用該羰基金屬前驅物蒸氣相對於該 CO 氣體之濃度比以控制該羰基金屬前驅物在該基板上之分解速率。

19. 如申請專利範圍第 1 項之將金屬層沈積至基板上之方法，其中該基板暴露步驟更包含：

在一動力學控制溫度範圍施行該熱化學氣相沈積製程。

20. 一種將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，包含：

圖型化基板設置步驟，於一沈積系統之一處理室中設置一圖型化基板，其中該圖型化基板包含一或多個通孔、或渠溝、或其組合；

處理氣體形成步驟，形成包含 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣及一 CO 氣體的一處理氣體；及

基板暴露步驟，將該圖型化基板暴露於該處理氣體以藉由一熱化學氣相沈積製程將一 Ru 金屬層沈積在該圖型化基板上。

21. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方

法，其中該處理氣體形成步驟包含：

加熱步驟，加熱 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物以形成該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣；及

混合步驟，使該 CO 氣體與該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣混合。

22. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該混合步驟包含：

使該 CO 氣體與來自該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物下游的該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣混合。

23. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該混合步驟包含：

使該 CO 氣體流動越過或通過該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物。

24. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該 CO 氣體之流量介於約 0.1 sccm 至約 1000 sccm 間。

25. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該 CO 氣體之流量介於約 1 sccm 至約 100 sccm 間。

26. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該處理氣體形成步驟更包含：

使一載氣流動越過或通過該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物。

27. 如申請專利範圍第 26 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該載氣包含一稀有氣體。

28. 如申請專利範圍第 26 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該載氣之流量介於約 0.1 sccm 至約 1000 sccm 間。

29. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該加熱步驟包含：

將該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物維持在一溫度介於約 40°C 至約 150°C 間。

30. 如申請專利範圍第 21 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該加熱步驟包含：

將該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物維持在一溫度介於約 60°C 至約 90°C 間。

31. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，更包含：

在該基板暴露步驟期間，將該基板維持在一溫度介於約 50°C 至約 500°C 間。

32. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，更包含：

在該基板暴露步驟期間，將該基板維持在一溫度介於約 300°C 至約 400°C 間。

33. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，更包含：

在該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 0.1 mTorr 至約 200 mTorr 間。

34. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，更包含：

在該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 1 mTorr 至約 100 mTorr 間。

35. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，更包含：

在該基板暴露步驟期間，將該處理室維持在一壓力介於約 2 mTorr 至約 50 mTorr 間。

36. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該處理氣體形成步驟更包含：

利用該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣相對於該 CO 氣體之濃度比以控制該 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物在該圖型化基板上之分解速率。

37. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該圖型化基板更包含形成於其上之一阻障層，而 Ru 金屬層係沈積在該阻障層上。

38. 如申請專利範圍第 37 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該阻障層包含一含鉭層或一含鎢層，而 Ru 金屬層係沈積在該鉭層或鎢層上。

39. 如申請專利範圍第 20 項之將 Ru 金屬沈積在圖型化基板上之方法，其中該基板暴露步驟更包含：

在一動力學控制溫度範圍施行該熱化學氣相沈積製程。

十一、圖式：

圖式

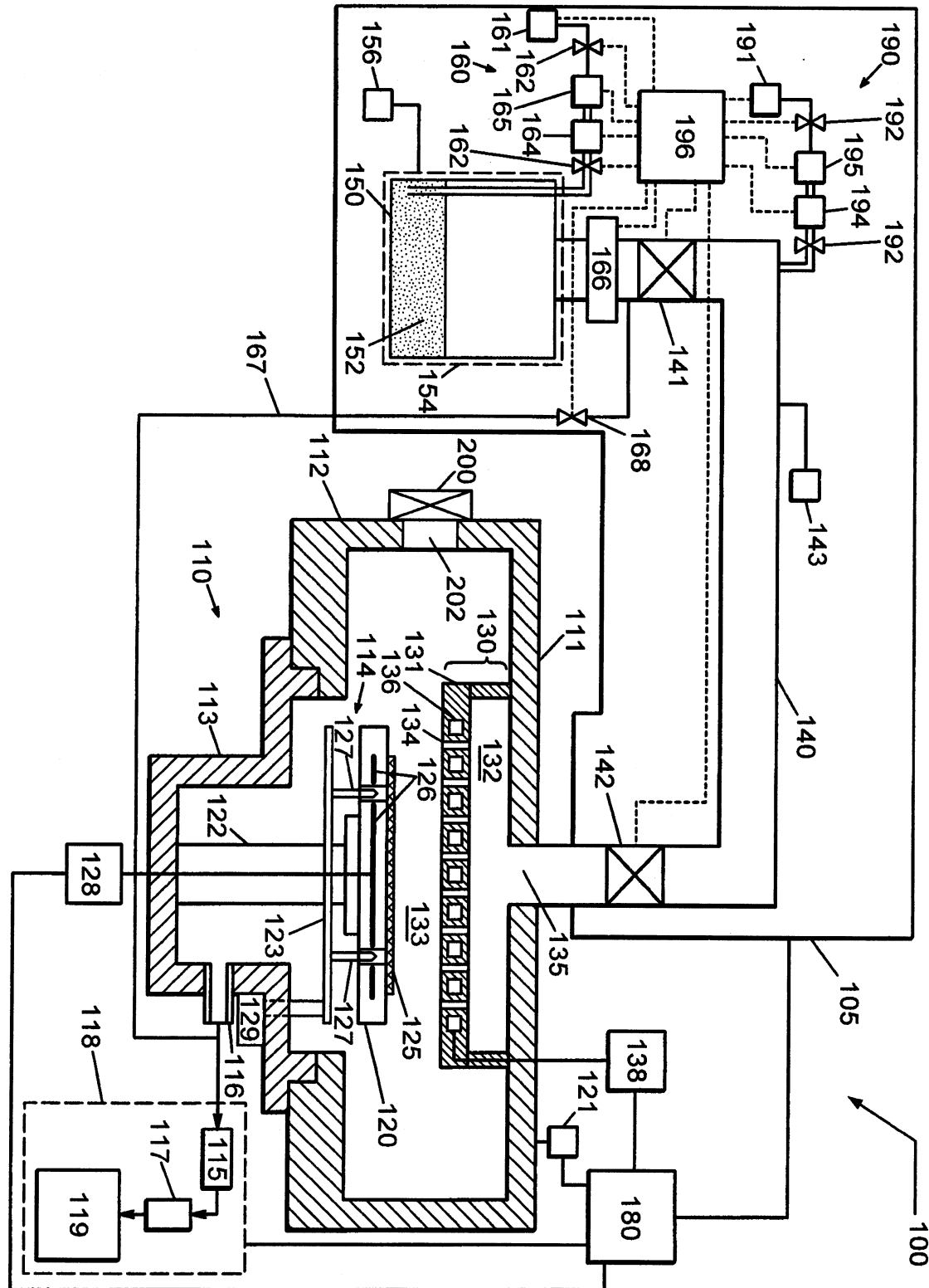


圖 2

圖式

300

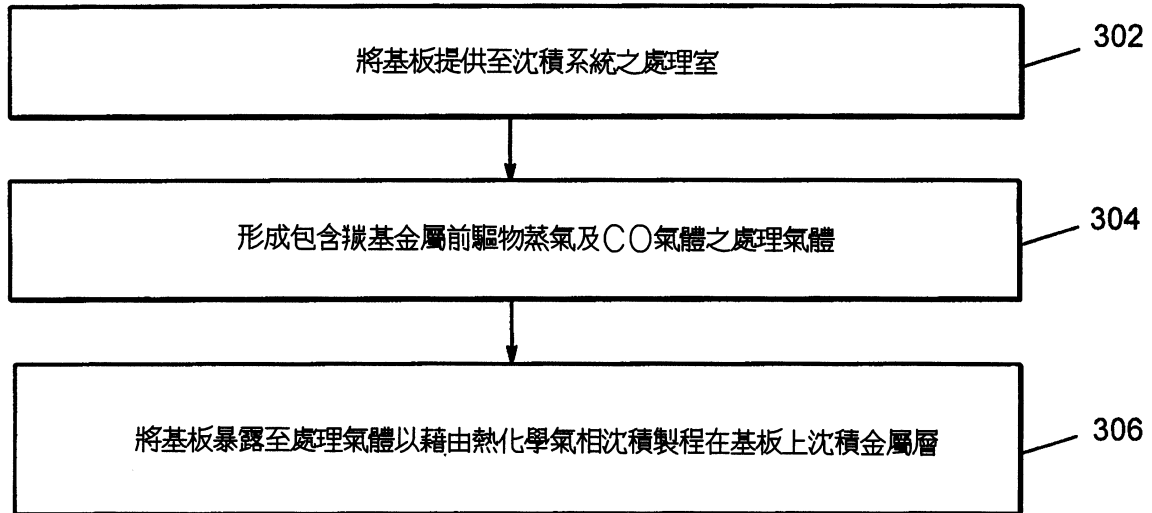


圖 3

400

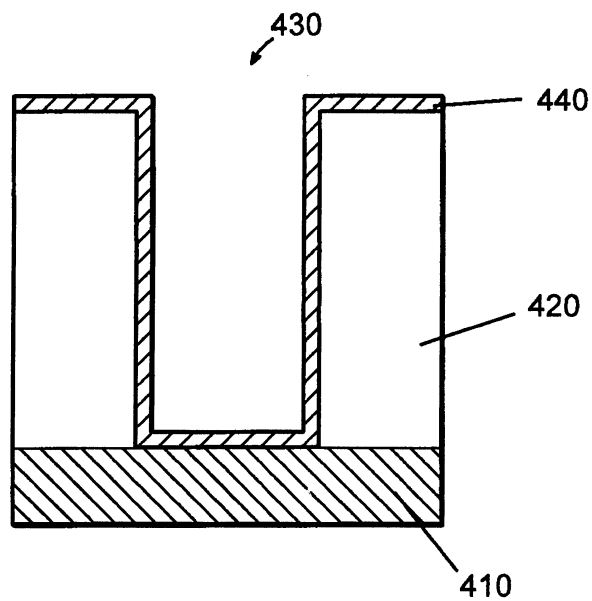


圖 4A

圖式

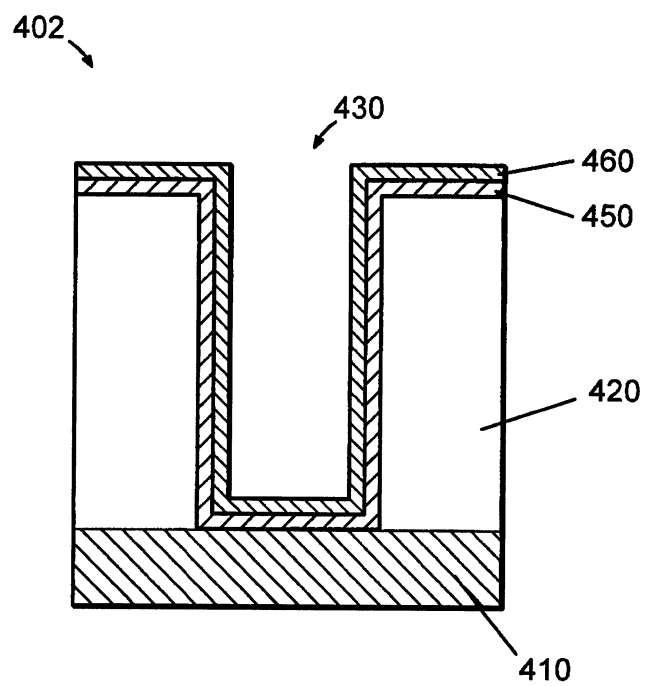


圖 4B

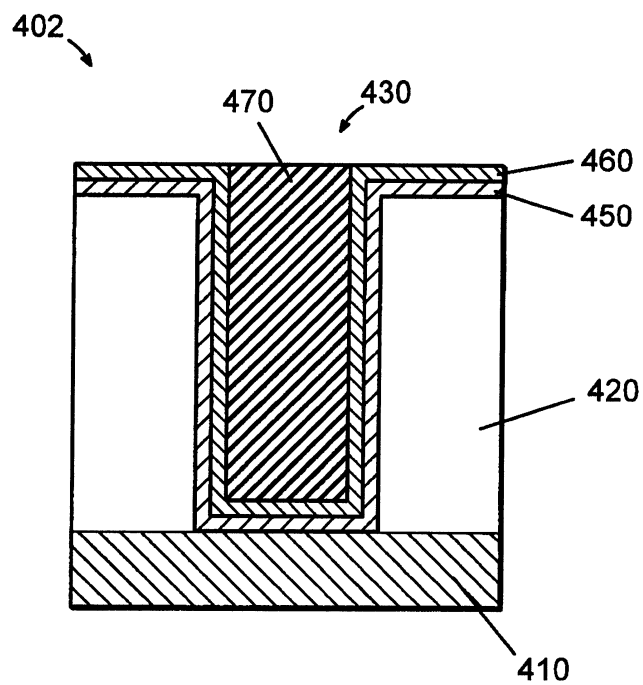


圖 4C

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：基板支座

22：基板溫度控制系統

25：基板

30：蒸氣分配系統

32：蒸氣分配充氣室

33：處理區

34：蒸氣分配板

35：分配板溫度控制系統

36：輸送管

38：真空泵抽系統

40：氣相前驅物輸送系統

42：蒸氣線溫度控制系統

50：金屬前驅物蒸發系統

52：羰基金屬前驅物

54：蒸發溫度控制系統

60：氣體供給系統

61：饋送管線

62：饋送管線

63：饋送管線

80：控制系統

95 4 10 修正
補充

煩請委員明示，本案修正後是否變更原

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。