

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2001/09/14；60/322,385

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

發明領域

本發明是有關於一種以交替的自飽和化學品在基底沉積薄膜，特別是有關於一種以原子層沉積(Atomic layer deposition, ALD)使用腐蝕物在基底上沉積薄膜。

發明背景

原子層沉積技術，如已知的原子層磊晶(Atomic layer epitaxy, ALE)是氣相沉積的先進型型式，原子層沉積流程是以連續的自飽和表面反應為基礎，有關於這些流程的例子在美國專利號碼 4058430 及 5711811 中有詳細描述。藉由惰性載氣及沖洗氣體(purging gases)的使用，使上述的沉積流程得到使系統加速優點，由於流程的自飽和性質，原子層沉積法可形成一原子薄度級幾乎完美的共形。

此項技術一開始是爲了製作電冷光平面顯示器所需之薄膜結構與爲了使化學觸媒可以展示其極高的表面積的共形塗佈而發展的。最近更發現原子層沉積技術已應用在積體電路的製造，此項技術非凡的共形及控制性極可能可以滿足半導體製造工藝縮小尺寸的需求。

在專利合作條約 WO01/29839 中描述一種以原子層沉積技術在敏感性的表面沉積薄膜的方法。

原子層沉積技術對於半導體製造有許多潛在的運用，匯整這些新的技術到已建立的製程可以導出許多

新的重點，因此，業界對於改良的原子層沉積技術存在著需求。

發明概述

本發明目的之一，提供一種在一反應空間內的一基底上沉積一材料的方法。此基底有一易受鹵化物攻擊的表面，此沉積方法包括提供反應物以交替性的脈衝進行複數個沉積週期，其中每一週期包括：

在第一相，將第一反應物供應至反應空間，且以化學方法在基底表面吸附不超過一層金屬物。

在第二相，將第二反應物供應至反應空間。

在第三相，將一種能從單層吸氣鹵化物的化學品供應至反應空間，其中第三相不立即跟隨在第一相之後。

在實施例中，以惰性氣體流動沖洗反應物及反應副產物的數段時間分隔上述的數個相。第二反應物貢獻一種化學品例如氮、碳或氧至一生成膜，而第三反應物為碳化合物是一強還原劑，其還原能力特別地較氫氣強，在實施例中，第三反應物亦被當作碳源，以形成一金屬碳氮化物，在一些實驗的安排，額外的相也可以加入使用。

本發明另一目的，是提供一種以原子層沉積型式製程在反應空間內的基底上形成碳氮鎢化合物 WN_xC_x 薄膜的方法，此原子層沉積製程包括以複數個沉積週期提供交替性的脈衝反應物，其中的每一週期包括依

序供應六氟化鎢、氨以及三乙基硼 (Triethyl boron, TEB)，而過量的反應物及/或反應副產物最好先從反應空間移除，以利供應下一個反應物。

為讓本發明之上述目的、特徵、優點能更明顯易懂，下文特舉一些較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明

在熟習此技藝者看過以下的描述及附圖之後，將會快速地明瞭本發明上述之目的與其他的目的，以下的描述及附圖用以顯示但不用於限制本發明，其中：

第 1 圖為以物理氣相沉積(PVD)而成的銅薄膜之掃描式電子顯微照相 (scanning electron micrograph, SEM)，其量測電壓為 10kV；

第 2 圖為以氮化鈦覆蓋的物理氣相沉積而成的銅薄膜之掃描式電子顯微照相，以原子層沉積技術但不使用雜質吸收劑(getter)或沖洗氣體(scavenger)脈衝。圖中黑色區域是指在氮化鈦製程期間銅被蝕刻去除的區域；

第 3 圖為在一示範的工作部件上沉積所欲的金屬或金屬化合物，由部分積體電路製造的雙金屬鑲嵌結構所組成，此工作部件具有暴露的銅及絕緣氧化物表面剖面之示意簡圖；

第 4 圖為第 3 圖的工作部件依照最佳實施例排列此具有一共形薄膜的雙金屬鑲嵌溝槽及接觸介層窗之

後的示意簡圖；

第 5 圖為依照數個實施例中的一種以原子層沉積形成雙相化合物方法之流程圖；

第 6A-D 圖為一層碳氮鎢化合物在沉積一氮化鈦 (TiN) 薄膜之前先沉積在銅表面的效應；以及

第 7 圖為上述之原子層沉積阻障層之後的複數個積體電路金屬化製程的整合流程圖。

圖式之標記說明：

50：第一絕緣層

51：阻障層

52：傳導元件

54：蝕刻終止層

55：開口

56：第二絕緣層

58：研磨防禦層

60：溝渠

62：介層窗

102、104、105、106、108、109、110、112、113、

115：步驟

較佳實施例之詳細說明

本發明所揭露的是一種以原子層沉積型式流程，為沉積金屬薄膜的方法，特別是在敏感的表面沉積金屬薄膜的方法。熟悉此技藝者將會明瞭本發明在許多背景的應用。

【定義】

本發明的目的"原子層沉積製程"是指一種以順序性及交替自飽和的表面反應，在一表面上沉積一材料的製程，原子層沉積的一般原理可參考揭露在如美國專利號碼 4058430 案及 5711811 案的內容，一般原子層沉積的條件包括溫度窗，其中此基底溫度高於源極氣體的冷凝溫度而低於源極氣體的熱分解溫度。

"反應空間"(Reaction space)通常是指反應器或反應室或一任意定義的體積，反應空間的條件可被調整，用以影響原子層沉積的薄膜。典型地反應空間包括表面，在正常操作期間表面容易使所有反應氣體脈衝從氣體或粒子以串流或擴散的方式流向基底。

"吸附"(Adsorption)是指在表面的原子或分子的化學附著。

"表面"(Surface)是指在反應空間及基底特徵之間的界面。

"敏感表面"(Sensitive surface)是指易受腐蝕的表面，特別是鹵化物存在時，敏感表面包括但不受限於金屬表面如鋁及銅，以及包括矽化合物表面如矽氧化物及矽氮化物。

"雜質吸收劑"(Getter、gettering agent 或 scavenger)常指一揮發性物種，其能從鹵素或鹵化物形成新的揮發性化合物，如在含金屬薄膜沉積期間，那些腐蝕性物質發生在基底表面或反應空間(如氫鹵化物或氨鹵化

物)。典型地，新的鹵素化合物暴露在工作部件的特徵較氫鹵化合物或氨鹵化合物不具腐蝕性。

"-"及"="符號連接原子的一端表示未特定原子或離子的鍵結數目。

在金屬氮化物如氮化鎢(WN_x)或氮化鈦(TiN_x)的下標"x"是指過渡金屬氮化物無需計量，具有廣大範圍的相且具有不同的金屬/氮比。

在金屬碳化物如碳化鎢(WC_y)或碳化鈦(TiC_y)的下標"y"是指過渡金屬碳化物無需計量，具有大範圍的相且具有不同的金屬/碳比。

"奈米層" (Nanolaminate) 及 "奈米層結構" (Nanolaminate structure)，說明一層狀結構包括相對於奈米層生長方向不同相所堆疊的薄膜層。"交替的"或"堆疊的"是指相鄰的薄膜層以一些方法區分彼此不同。

"薄膜"(Thin film)是指從元素或化合物生長的一層膜，從源極輸送著如分離的離子、原子或分子經由真空氣相或液相至基底。膜的厚度依應用的領域可有大範圍的不同，可從一單原子層至 1,000 奈米。當併入奈米層，薄膜的厚度小於約 20 奈米，甚至小於約 10 奈米更好，能小於 5 奈米左右最好。

"金屬薄膜"(Metallic thin film)是指一薄膜包含有金屬，金屬薄膜可以是元素態的金屬薄膜，其本質上包括元素態金屬。依還原劑的使用，元素態金屬薄膜

可以包括一些金屬碳化物及/或金屬硼化物，其還原劑含量不會在膜的金屬特性或奈米層的特性上產生一負效應。此外，一金屬薄膜可以是金屬化合物薄膜，包含金屬化合物例如金屬氮化物、金屬碳化物或金屬碳氮化物(如碳氮化鎢)。

【整合重點】

一般而言，鹵化物特別是過渡金屬鹵化物是吸引源極化學品供原子層沉積，由於鹵化物具高揮發性及耐久性可避免熱分解。這些鹵化物中，在室溫時為液體或氣體例如是四氯化鈦及六氟化鎢較常被使用，因為這些鹵化物在源極的容器中不會產生固體粒子，此外由於它們的揮發性，許多這樣的鹵化合物對原子層沉積製程特別有用，因為其允許利害相關之化學品的化學吸附（例如含金屬的物種），且以鹵化物尾氣終止反應，留下不超過此化學品的單層。鹵化物尾氣防止進一步的化學吸附或利害相關的化學品的反應，所以在正確的溫度條件下，製程是自飽和及自限制的。

可以使用金屬鹵化物，例如是以原子膜沉積形成金屬薄膜化合物，例如是金屬氮化物，金屬碳化物及金屬碳氮化物薄膜。無論如何，這些過程不會導致所欲的原子層沉積產生完美的共形。請參照第 2 圖及例子 1,2 及 4 的討論，例如在交替地使用金屬鹵化物與氨，以形成金屬氮化物及金屬碳化物的原子層沉積期間，以暴露的銅承受腐蝕破壞。事實上，甚至當銅上

覆蓋 5 奈米的金屬鎢，如此的損壞還可以維持。因此一敏感表面可以包括一被薄薄地覆蓋的銅金屬層(例如，被厚度小於及/或等於 10 奈米的另一材料覆蓋)。

原子層沉積製程使用金屬鹵化物與高含氫的化學品反應，以釋放鹵化氫(例如氟化氫，氯化氫)為反應副產物，這些反應副產物可以損壞某些金屬表面，且在金屬留下深坑或甚至除去所有金屬。二氧化矽(Silicon dioxide)由於鹵化氫的形成也易於被侵蝕。

在原子層沉積的期間，鹵化氫也可與其他反應物合併，例如在氮相期間，以過量的氮以形成額外的有害的物種例如鹵化胺(例如氟化胺)使侵蝕的問題惡化。因此由交替的鹵化物及含氫反應物而來的副產物，很容易侵蝕部分的製造的積體電路之暴露的物質如鋁、銅及二氧化矽。

【較佳的工作物件】

本發明目的之一，是有關於金屬薄膜的沉積，例如以原子層沉積方法，在基底表面沉積例如是金屬碳化物、金屬氮化物及金屬碳氮化物薄膜。在一實施例中，薄膜形成的奈米層，特別是有關於在一基底的沉積，係包括敏感性表面，其易受鹵化物侵蝕，尤其是鹵化氫及/或鹵化胺。此類的敏感性表面包括，例如是金屬鋁及金屬銅，以及矽化合物如氧化矽及氮化矽，更詳細解釋如下，敏感性表面的特徵為在其表面與鹵化氫及/或鹵化胺的反應具有負的或幾乎為零的吉伯斯

自由能(Gibb's free energy, ΔG_f)。

第 3 圖顯示雙金屬鑲嵌結構背景同時沉積在數個材料，結構包括一第一或較低的絕緣層 50，最好是形成氧化矽，例如以電漿增強型化學氣相沉積(PECVD)是使用正矽酸乙酯(TEOS)為前驅物，於阻障層 51 上沉積此絕緣層 50（例如氮化矽、氮氧化矽或碳化矽），依次層疊於傳導元件 52 上，在雙金屬鑲嵌結構背景的傳導元件 52 典型地包括高傳導線金屬及最常使用者為銅，在第一絕緣層 50 上形成一蝕刻中止層(Etch stop)54，此蝕刻中止層使用一明顯不同的蝕刻速率相較於其下方的絕緣層 50，蝕刻中止層 54(例如氮化矽、氮氧化矽或碳化矽)包括數個開口 55 橫跨此工作物件當作硬罩幕以定義接觸介層窗(Contact vias)，第二或較上方的絕緣層 56(亦為 PECVD TEOS)形成在蝕刻中止層 54 之上，研磨防禦層 58 終止後來的化學機械研磨(CMP)步驟，研磨防禦層 58 典型地包括一相當硬的材料例如是氮化矽或氮氧化矽。

熟悉此技藝者可以體會，此雙金屬鑲嵌結構是以微影及蝕刻製程定義數個溝渠 60 及接觸介層窗 62，其是從分離位置的溝渠層延伸出來所形成的。溝渠 60 當成以定義積體電路所設計的電子裝置內連接的線路圖案，接觸介層窗 62 定義電性連接至依電路設計所欲的較低的電元件或線路層。

熟悉此技藝者應明瞭，有一些不同但可替代的材

料與結構可以達成上述的特點，例如絕緣層 50、56 包括 PECVD TEOS，其材質可包括其他適合的介電材料，例如最近已發展出較傳統的氧化物具有低的介電常數 (k , permittivity) 的介電材料，這些低介電常數的介電材料，包括高分子材料、多孔性物質及摻氟的氧化物。相似地，阻障層 51、蝕刻終止層 54 及防禦層 58 可以包括適合其上述的功能的其他材料，此外在產生雙金屬鑲嵌結構時，阻障層 51、蝕刻終止層 54 及防禦層 58 三者或其中任一，可以在其他相似的結構省去不做。

如第 4 圖所示，雙金屬鑲嵌結構的溝渠 60 及介層窗 62 以一薄膜 150 排列，此薄膜 150 可以選擇性地形成於特別結構上所欲的表面上，但最常以原子層形成地毯狀的共形沉積，此薄膜是導電性，且允許電子訊號在其上流動。

積體電路包括內連線，內連線常用鋁做成，最近業界常喜歡採用銅做成內連線，但無論如何，銅易於擴散至週圍的材料，擴散作用會影響電路的電性且可引起元件故障，一導電性擴散阻障層應避免擴散作用。

傳統上，在一雙金屬鑲嵌結構的薄膜內襯，包括一導電性的附著次層（如鎢金屬），一阻障次層（如氮化鈦）及一種子次層（如 PVD 銅）。薄膜 150 可以原子層沉積或其他的方法以形成包括一或多個上述的次層，通常會將內襯層的厚度最小化，以使後來沉積的高導電金屬（常見是銅）可佔結構的體積最大化。最後，實

施例亦提供直接在氧化物及銅表面沉積阻障層而不蝕刻敏感表面的一些方法，且在極薄的附著層沉積阻障層而不用腐蝕。

熟悉習知技藝者，形成薄膜 150 之後，在溝渠 60 及介層窗 62 可以填入一高導電性物質，例如是電鍍銅，接著使用研磨以確認在溝渠 60 內的各別的線是獨立的。

用於積體電路製造的金屬化製程，例如是上述的雙金屬鑲嵌結構製程，先前的金屬化層的銅典型地暴露於介層窗底層的氣狀環境，結果是其易於氧化且在銅金屬表面形成一層銅氧化物，此銅氧化物具較差的導電性，因此在介層窗 62 及溝渠 60 的表面沉積擴散阻障層之前，最好可以除去或降低這些在相同地方的銅氧化物。以還原法去除此銅氧化物呈現在 WO01/88972 號案，其使用氣狀有機化合物包括至少一 -OH(醇基)、-CHO(醛基)及 COOH-(羧酸基)官能基還原銅氧化物為金屬銅，然後擴散阻障層可以在一純銅表面生長，其結果在銅與擴散阻障層間的接觸阻抗將會很小。

非晶系(Amorphous)膜被認為可以增加擴散阻障層的特性，因為擴散較常沿著薄膜晶粒邊界(Grain boundaries)發生，擴散阻障層的材料典型地從金屬氮化物(例如是氮化鈦(TiN)、氮化鉭(TaN)及氮化鎢(WN))、金屬碳化物(如碳化鎢(WCy)及奈米層(例如

氮化鎢/氮化鈦)選擇。較常採用的擴散阻障層為過渡金屬氮化物如氮化鈦、氮化鋁及氮化鎢，金屬碳化物(例如碳化鎢)及金屬碳氮化物(例如碳氮化鎢)亦被發現可以作為良好的導電擴散阻障層。

金屬氮化物沉積的方法揭露在例如 WO01/27347 號案，過渡金屬碳化物的沉積(如碳化鎢)被呈現在例如 WO01/29280 號案，奈米層的沉積方法揭露在例如 WO01/29893 號案。

本發明目的之一，以脈衝式原子層沉積源極化學品以某種次序加入反應室沉積薄膜，可以得到良好的擴散阻障層的性質(例如薄膜的厚度及阻抗均一性、黏著性及避免銅的擴散)，此薄膜由過渡金屬或過渡金屬化合物，常由過渡金屬碳氮化物，更常由碳氮化鎢所組成。

實驗顯示使用上述的方法沉積薄膜是可行的，此薄膜的外觀比(Asspect ratios)可上達 45:1 或更高。

擴散阻障層沉積之後，至少有 5 種可替代方案供繼續基底的製程，包括無晶種 (No seed)、前晶種 (Pre-seed)、晶種 (Seed)、分級層 (Graded layer) 及間接晶種 (Indirect seed) 可替代方案，第 7 圖顯示這些可替代方案。

"無晶種"可替代方案以電化學沉積 (Electrochemical deposition, ECD)製程，在擴散阻障層上直接生長一銅金屬。

"前晶種"可替代方案以化學氣相沉積或原子層沉積製程在擴散阻障層上沉積一非常薄的導電材料。此薄層可當做主體金屬(Bulk metal)無電電鍍(electroless plating, ELP)或真實晶種層(Actual seed layer)化學氣相沉積時的生長起始層或核心層。

無電電鍍技巧可利用非常薄的晶種層，此晶種層具有良好的介層窗及溝渠填充能力，且於主體金屬沉積時，不需任何晶圓電性接觸。無電電鍍是基於化學還原反應，發生在一液態金屬鹽溶液，溫度在攝氏+30度至攝氏+80 度左右，此溶液中包含還原劑，金屬離子及還原劑在被浸入溶液中的基底表面上彼此反應，然後在基底表面上形成金屬。

真實晶種層沉積完成之後，至少有兩種可能性繼續基底後續的製程(第 7 圖)，第一種可能，是以電化學沉積銅填入介層窗及溝渠內；第二種可能，是以催化沉積製程將銅填入介層窗及溝渠內，WO01/78123 案對此製程有所描述，引用催化增強型化學氣相沉積(Catalytic enhanced CVD, CE-CVD)說明此製程，使用的觸媒常採用含碘之化合物，將觸媒放在溝渠及介層窗的表面，因而以催化增強型化學氣相沉積銅在介層窗及溝渠內。

"晶種"可替代方案是以原子層沉積、化學氣相沉積或物理氣相沉積等方法，在擴散阻障層表面沉積一層導電金屬薄膜。晶種層沉積完成之後，至少有三種

可能性繼續後續基底後續的製程(第 7 圖)，第一種可能，是以電化學沉積("ECD")銅填入介層窗及溝渠內；第二種可能，以主體金屬(例如是銅)無電電鍍("ELP")填入溝渠及介層窗內，此情形下的晶種層是非常薄的；第三種可能，是以催化增強型化學氣相沉積製程將金屬填入介層窗及溝渠內(如銅；"CE-CVD")。

"分級層" (Graded layer) 可替代方案，以分級的方式在擴散阻障層及後續的金屬化層之間生長一層過渡層，在美國專利 US2001/0041250 中有所描述，其中之分級層的方法可以取代擴散阻障層，因為分級層沉積可直接以金屬氮化物生長開始，在介層窗及溝渠的絕緣表面及介層窗底部的金屬表面生長，在沉積期間生長中的分級層的組成調整為純金屬(如銅)。沉積分級層沉積完成之後，至少有三種可能性繼續基底後續的製程(第 7 圖)，第一種可能，是以電化學沉積("ECD")銅填入介層窗及溝渠內；第二種可能，以主體金屬(例如是銅)無電電鍍("ELP")填入溝渠及介層窗內，此情形下的晶種層是非常薄的；第三種可能，是以催化增強型化學氣相沉積製程將金屬填入介層窗及溝渠內(如銅；"CE-CVD")。

最後說明"間接晶種" (Indirect seed) 可替代方案，曾於 US2002/0004293 專利應用出版品有所描述，其中內容是以原子層在擴散阻障層的表面生成金屬氧化物，然後將此金屬氧化物還原成元素態金屬。例如使

用氣狀有機化合物包括至少一-OH(醇基)、-CHO(醛基)及COOH-(羧酸基)官能基，亦可能用活化氫(Activated hydrogen)例如是氫電漿(Hydrogen plasma)還原金屬氧化物為元素態金屬，然後此元素態金屬晶種層供主體金屬沉積，因間接晶種方法可以產生非常均勻的薄膜，所以此晶種層可以非常薄。還原製程完成之後，至少有三種可能性繼續基底後續的製程(第7圖)，第一種可能，是以電化學沉積("ECD")銅填入介層窗及溝渠內；第二種可能，以主體金屬(例如是銅)無電電鍍("ELP")填入溝渠及介層窗內，此情形下的晶種層是非常薄的；第三種可能，是以催化增強型化學氣相沉積製程將金屬填入介層窗及溝渠內(如銅；"CE-CVD")。

當銅氧化物在基底還原成銅金屬，可以獲得良好的結果。以原子層沉積碳氮化鎢(WNxCy)，且以原子層沉積銅氧化物，接著將銅氧化物還原成銅金屬完成間接晶種層。

【奈米層結構】

奈米層是層狀結構其已增強擴散阻障層的特性，奈米層由數層薄膜組成以便產生複雜的擴散路徑使雜質穿過正常的結晶成長分裂。因此奈米層包括交替的不同相的薄膜層，例如不同的結晶結構及不同的晶格參數。

依據本發明實施例之一，奈米層結構形成於基底，

此奈米層最好是包括至少一過渡金屬化合物薄膜層，需要具有導電性及能提供擴散阻障功用為佳，此金屬化合物可以例如是金屬氮化物、金屬碳化物或金屬碳氮化物，此奈米層結構亦可以包括一或多個元素態薄膜層。

奈米層結構最好是層狀結構為佳，包括具相對於奈米層的生長方向有不同相的交替堆疊材料的薄膜層。奈米層包括至少兩層不同相的材料。因此至少兩層相鄰的薄膜層具不同相，例如彼此的結構、組成或電阻不同。具三層結構的奈米層，至少其中一層與其他兩層不同相。

本發明的奈米層可被用在例如是當作積體電路的阻障層也可以作為 X-射線的反射物。奈米層結構包括在其他導電阻障層的金屬氮化物、金屬碳化物或金屬碳氮化物，特別適合內連接阻障層，此外這些物質於沉積的過程中，容易受鹵化氫及鹵化胺的攻擊。以下說明的沉積方法可以製作高品質的奈米層結構。

【較佳的原子層沉積方法】

此沉積方法允許金屬薄膜與基底共形沉積，較佳實施例中，由敏感表面上具侵略性化學品沉積薄膜，由於表面反應自限的特性，幾何學上的挑戰應用亦是可能的。

依據較佳實施例，原子層沉積(ALD)製程用以在基底形成金屬薄膜，例如積體電路工件(Workpieces)。此

基底包括易受鹵化物攻擊的表面，此敏感的表面可以是不同的型式，包括但不限於矽、氧化矽、表面塗佈矽的材料、介電材料、低介電常數材料、金屬，例如是銅及鋁、金屬合金、金屬氧化物及不同的氮化物例如過渡金屬氮化物及氮化矽或上述材料的組合。以上的說明請參照第 4 圖及第 5 圖，較佳的金屬鑲嵌結構或雙金屬鑲嵌輪廓包括氧化矽的絕緣物及在接觸介層窗底部暴露銅線。

基底或工件放置於一反應室，易遭受交替重複的表面反應，特別是以自限制的原子層沉積週期循環形成的薄膜。每一個原子層沉積週期包括至少三個不同的相。如果發生金屬薄膜沉積化合物，至少三種不同源極化學品交替地使用相對於三個相，反應物在基底表面形成不超過一單層且包括一金屬物種，在此所談論的反應物如金屬反應物以一鹵化物為佳。因此以鹵素配位基終止此沉積的單層，另一反應物是含氫且包括欲沉積的另一物種，特別是氮或碳。此反應物典型地不是一鹵化物，在較佳實施例中，含氫的反應物是氨。

第三個反應物為一雜質吸收劑，具清除或吸收腐蝕性物種能力為佳。因此第三反應物可以從單層及/或從反應空間吸收鹵化物。在實施例中，第三反應物為碳化合物是強還原劑，特別是其還原能力比氫(H_2)強，此外亦可提供欲沉積在薄膜的物種，例如是碳。在較

佳實施例中，雜質吸收劑是三乙基硼(TEB)。

金屬層沉積週期的一相("金屬相"或"第一相")，反應物包括金屬物種供給至反應室且化學吸附至基底表面。反應物在此相供給需選擇，反應物的量與表面有效的鍵結位置數目及化學吸附物種的物質大小有關(包括配位基)，以一金屬反應物脈衝自終止所留下的化學吸附層具有一表面，此表面與脈衝殘餘的化學品非為反應性。此現象說明"自飽和"反應。熟悉此技藝者將明瞭此相的自限特性將使整個原子層沉積週期自限。

當不超過金屬源化學分子之單一分子層化學吸附在每一自限脈衝，最大的步驟在工件表面達成。由於化學吸附物種的大小及反應位置的數目，在每一金屬反應物脈衝沉積少於單層。

此週期的其餘兩項，源級化學品以先前的脈衝與殘留在基底表面的分子反應。在實施例中，金屬反應物化學吸附所進行之後續的相，是將含氫的源極化學品供應至反應室，此含氫的源極化學品最好是包括可以併入薄膜的一物種為佳，例如是氮、氧或碳為佳。因此，以含氫的源極化學品與金屬反應物所留下的單層相互作用，將所要的物種併入薄膜，此相當作"第二相"或"物種提供相"。在實施例中，含氫的源極化學品為氨且與化學吸附金屬物種反應，在基底產生一金屬氮化物層。

原子層沉積週期第三相包括提供源極化學品，其

可從基底表面及反應室吸收鹵化物雜質。此外雜質吸收劑可以包括一可以併入薄膜的物種，例如是碳可以被當作是第三相或雜質吸收相。雖然此源極化學品亦可以當作碳的前驅物。

雖然以第一層、第二層及第三層來說明，這些標示是爲了方便且不指出這些相在每一原子層沉積週期真正的次序，因此，起始的原子層沉積週期可以上述的三層任一開始。無論如何，熟悉此技藝者將明瞭，假使起始的原子層沉積週期不是以金屬反應相開始，至少兩個原子層沉積週期將需要完成以沉積所要薄膜的單層。此外，雜質吸收相不立刻跟隨金屬相，假如只有一沖洗或其他反應物移除步驟介入，可以考慮一相立即跟隨另一相。

如有需要，額外的相可以加至原子層沉積。例如，假如附加的物種併入薄膜，額外的相可以加至原子層沉積。

未反應的源極化學品及反應副產物，最好在兩脈衝之間從反應空間移除。

重複原子層沉積週期直至達到所要薄膜的厚度，或一奈米層所要的結構生長。

實施例中，所選擇的反應物以避免蝕刻損壞工件表面。

反應物更包括可能對基底有害的物種，因此，在每一原子層沉積週期所選擇的吸收劑應具有當作吸收

劑的功用，以吸收有害的物種，使用有益的揮發性反應物有助於在每一相的自飽和反應以保護敏感的表面。

如例子 3 所述，假如雜質吸收劑不是於金屬反應物相之後立即供應，良好品質的化合物金屬薄膜得以形成。因此在實施例中，吸收劑相跟隨在物種貢獻相之後，兩者擇一地，吸收劑可在金屬反應物相之前的一相供應。此案例中，物種貢獻相將跟隨金屬相之後，而且熟悉此技藝者將明瞭，假如沉積週期重複，吸收劑相將跟隨物種貢獻相之後。

第 5 圖說明一般的沉積化合物物質三相週期，熟悉此技藝者將明瞭，此處所揭錄的原理可立即應用到以原子層沉積兩相、三相或更複雜的物質，例如，供應碳至生長金屬氮化物薄膜以產生一金屬碳氮化物薄膜，兩者擇一地，額外的相將可增加至沉積週期以產生所欲組成的薄膜。

沉積碳氮化鎢的一範例週期揭錄如下，週期可以下列的三種任何反應物之一導入而開始。

三乙基硼→六氟化鎢→氨→三乙基硼→六氟化鎢

半導體工件包括將敏感性表面載入半導體製程反應器，此反應器可以是一組裝置的一部份，進行不同製程以形成積體電路。一範例的反應器特別地為增強原子層沉積製程而設計，商業化機型是從芬蘭 ASM 微化學公司出廠的，商標名為 Pulsar™ 2000™ 的機台。

如必要，工件暴露的表面（例如是如第 3 圖所示的溝槽及介層窗側壁表面及金屬底部）與原子層沉積製程第一相反應而終止。實施例中的第一相是反應性的，例如以醇基(OH)終止或以一起始的氨處理而終止殘留。以下面的例子說明，雙金屬鑲嵌結構的矽氧化物及矽氮化物的表面不需要分離終止，一些金屬表面例如介層窗 60（第 3 圖）的底部可以終止，例如以氨處理。

起始表面終止之後，假如需要，第一反應物脈衝供應至工件如步驟 102(第 5 圖)。實施例中，第一反應物脈衝包括一載氣及一揮發性鹵化物與相關的工件表面反應，更包括一物種以形成沉積層的部分。含鹵素物種吸附在工件表面，第一反應物是金屬鹵化物，所形成的薄膜包括金屬物質，以金屬碳氮化物為佳。第一反應物脈衝將工件表面自飽和，任何超過第一反應物脈衝成分不會以此程序進一步與形成的單層反應，自飽和結果是由於鹵化物尾氣終止單層而保護此層不再進一步反應。

第一金屬反應脈衝以氣態的形式供應為佳。有些情況，反應性物種的熔點可以在製程溫度之上(例如氯化銅在攝氏 430 度熔化，而製程在攝氏 350 度進行)，然而鹵化物源極氣體被認為具揮發性，假如物種在製程條件下顯示充足的蒸氣壓以充足濃度輸送物種至工件以飽和暴露表面。

然後第一反應物從反應空間移除的步驟 104，步驟 104 只是需要停止第一化學品流入，再以充足的時間持續流入一載氣從反應空間擴散或沖洗過量的反應物及反應的副產物，最好是比反應室體積兩倍大小還大的沖洗氣體，如能比反應室體積三倍大小大更好，第一反應物移除步驟 104 包括在停止第一反應物脈衝而繼續流入沖洗氣體約在 0.1 秒至 20 秒之間。脈衝間的沖洗在一未核決的美國專利應用中序號為 09/392,371 案有所說明，此案於 1999 年 8 月歸檔，以薄膜生長的改良裝置及方法為標題，反應室可以在交替化學品之間抽氣，例如 PCT 出版品號碼 WO96/17107，在 1996 年 6 月 6 日出版，標題為薄膜生長的方法及裝置，在一原子層沉積週期，吸附步驟 102 及反應物移除步驟 104 代表第一相 105，上述原子層沉積的第一相為金屬相。

實施例中，第二反應物脈衝供給至工件的步驟 106，所供應的第二化學品與第一反應物留下的單層反應或吸附於第一反應物留下的單層。實施例中，供應第二反應物脈衝的步驟 106 包括供應含氮的氮化物(如氮)源極氣體為載氣至工件上，由第二反應物中的氮氣或含氮物種與先前吸附的單層反應以留下氮化合物。特別地，第一反應物包括金屬鹵化物，第二反應物留下不超過單層的金屬氮化物，供應第二反應物脈衝的步驟 106 易留下一表面終止，以飽和反應相限制沉積，

氮氣及氮氫化物尾氣終止金屬氮化物單層與所供應第二反應物脈衝 106 的氮氣不反應。

一段時間之後，充足至完全飽和且與第二反應物脈衝單層反應步驟 106，從工件上移除任何過量的第二反應物 108，與移除第一反應物的步驟 104 一樣，移除第二反應物的步驟 108 以包括停止第二化學品流入且持續充分流入載氣一段時間，使由第二反應物脈衝而來的過量反應物及揮發性反應副產物從反應空間擴散出來且沖洗反應空間。在上述所說明的製程，供應第二反應物脈衝的步驟 106 及移除過量的反應物步驟 108 代表第二相 109，亦可考慮非金屬物種貢獻相，既然額外的物種在反應中貢獻至成長的薄膜，第二相 109 亦可被考慮為非鹵化物種貢獻相。

當第二反應脈衝過量的反應物已從反應室被移除如步驟 108，第三反應脈衝供應至工件的步驟 110，第三反應物為雜質吸收劑，其可以從基底表面及/或反應空間吸收或移除鹵化物，如三乙基硼(TEB)。雜質吸收劑最好伴隨著載氣流一段充足的時間且與工件表面飽和地反應，控制溫度及壓力條件以避免雜質吸收劑從單層擴散至底下的物質。

一段時間之後充足至完全飽和，且單層與第三反應物反應，以一沖洗氣體脈衝由反應空間移除過量未反應雜質吸收劑及任何反應的副產物(最好也是揮發性的)如步驟 112，移除的程序如步驟 104 所描述的一樣，

供應雜質吸收劑脈衝的步驟 110 及移除的步驟 112 代表所說明的原子層沉積的第三相 113，亦可稱為吸收相。

以一些安排，雜質吸收劑亦可留下元素在薄膜內，在一實施例中，雜質吸收劑與之前的吸附單層反應，以留下碳化合物。例如三乙基硼吸附劑可在生長薄膜中留下碳，例如由氟化鎢與氨反應產生的氮化鎢薄膜，藉由調整源極化學品脈衝及沉積的溫度可以產製金屬碳氮化物 (MN_xCy) 薄膜的氮/碳比。

上述實施例中，所說明的三個相可以交替使用，三個相 105、109 及 113 一起代表一個原子層沉積週期 115，在一原子層沉積製程重複沉積週期以形成金屬化合物單層，然而在一實施例中，原子層沉積週期以金屬相開始，可預期在另一實施例中，亦可以物種貢獻相或吸收相開始。無論如何，吸收相最好不要立刻跟隨在金屬相之後為佳。

在另外的實施例中，相的次序可以改變，例如原子層沉積的第一相可以是吸收相。熟悉此技藝者將明瞭，通常第一反應相以前一週期的第三相反應終止所留下，因此假如雜質吸收相在第一原子層沉積週期是第一相，無反應物可先前地吸附在基底表面或出現在反應空間，在後續的週期中，雜質吸收相將有效地跟隨在非金屬物種貢獻相之後。

重複原子層沉積週期 115 幾次後，產生足夠的厚

度以展現其功用。

雖然如第 5 圖所示，只有三次反應，應明瞭在其他的安排下，額外的化學品可被包括在每一週期中，例如假使需要，原子層沉積週期 115 可被延伸至包括製備一明顯的表面。此外一或多個額外的相可在每一週期進行，例如相可以包括增加額外的元素至生長的薄膜。

奈米層的生產，第一單層沉積之後，起始物質，脈衝參數及週期最好改變為佳，下一單層的相是不同的且相的界面在任何兩薄膜層之間形成。例如金屬源極化學品在每一個三相週期可以代替，產生金屬化合物的代替層。

在實施例中，第一反應物包括六氟化鎢，第二反應物包括氨(NH₃)，貢獻氮氣至成長層及第三反應物包括三乙基硼(TEB)。

【源極物質】

通常選擇源極物質(例如金屬源極物質、含氫源極物質及吸收劑)以供應充足的蒸氣壓力，在基底溫度時有充足的熱穩定性，以原子層沉積充足的化合物反應性作有效的沉積。"充足的蒸氣壓"供應足夠的氣相的源極化學分子至基底表面以所欲的速率自飽和反應在表面，"充足的熱穩定性"意謂著源極化學品本身不會透過熱分解形成成長干擾可壓縮相在表面或在基底表面留下有害程度的雜質，換言之，保持溫度在壓縮限

值之上及所選的反應物的蒸氣的熱分解限值之下，目的之一是為避免基底上的分子未控制的壓縮。"充足的反應性"導致脈衝自飽和夠短以允許商業化可接受的投產時間。更多的選擇條件包括高純度化學品的可行性及化學品操作簡單性。

1.金屬源極物質

金屬薄膜如過渡金屬氮化物層最好是由金屬源極物質製備而成，由元素週期表之揮發性或氣態過渡金屬第 3、4、5、6、7、8、9、10、11 及/或 12 族化合物，金屬薄膜層亦可由起始物質包括銅、銻、鉑、鈮、銀、金及/或銥，金屬及金屬氮化物源極金屬包括過渡金屬鹵化物。

實施例中之含金屬第一反應物包括於沉積期間暴露工件表面的腐蝕性物種，特別是當與第二反應物結合，在實施例中，第一反應物的腐蝕性物種提供揮發性源極氣體為輸送所欲沉積的物種是有益的。此外腐蝕性物種藉由至少一部份的配位基形成有助於自限制沉積，於第一脈衝期間限制進一步生長。

特別地，實施例中第一反應物包括鹵化物，金屬鹵化物更佳及過渡金屬鹵化物特佳，包括由元素週期表第四族(鈦、鋯及鉛)第五族(鈮、鉍及鉭)及第六族(鉻、鉬及鎢)，使用過渡金屬氟化物、過渡金屬氯化物、過渡金屬硼化物、過渡金屬碘化物為佳，依特定的金屬區分，使用過渡金屬氟化物更佳，適合的過渡

金屬氟化物源極化學品的例子包括四氟化鈦(TiF_4)、五氟化釩(VF_5)、五氟化鈮(NbF_5)、五氟化鉭(TaF_5)、五氟化鉻(CrF_5)、六氟化鉬(MoF_6)、五氟化鉬(MoF_5)及六氟化鎢(WF_6)。六氟化鎢是鎢源極化學品用以沉積碳氮化鎢(WN_xC_y)。

如上述，金屬鹵化物具揮發性因此是傳遞金屬至工件的良好工具。此外，鹵素尾氣終止化學吸附單層，限制進一步反應，因此表面自飽和以提昇均一的薄膜成長。

在實施例中及下面例子說明，每一鹵素源極物質包括金屬鹵化物於傳統的原子層沉積反應期間趨向誘發蝕刻或腐蝕，例如例子 1 及例子 2 每一指出暴露至原子層沉積銅的腐蝕包括四氯化鈦或六氟化鎢脈衝。

低價鍵的金屬鹵化物比高價鍵金屬鹵化物有較少的鹵素原子，以貢獻出來去腐蝕敏感表面，金屬鹵化物源極化學品可被輸送至還原劑基底空間的上游以降低金屬鹵化物金屬的共價或氧化，因此降低金屬鹵化物鹵化程度及減少基底表面腐蝕的機率，其方法為未核決的芬蘭專利應用 FI19992235，使用固態或液態還原劑基底空間向上游。

2. 非金屬物種貢獻反應物的源極物質

物種貢獻反應物通常包括所欲含在金屬薄膜內的物種例如是氧、氮或碳。物種貢獻反應物更具有揮發性或氣態。如金屬氮化物沉積物種貢獻化合物提供氮

至金屬氮化物沉積製程，如金屬氮化物沉積，氮兼具揮發性及高反應性，提昇與來自第一反應物之化學吸附物種的快速反應，為沉積金屬氮化物薄膜，物種貢獻反應物可由下列各組選擇：

- 氮
- 氮鹽，氟鹽，特別是氟化胺或氯化胺；
- 疊氮化氫(HN_3)及烷基衍生物，此類化合物如三甲基胺。

- 聯氨(N_2H_4)及聯氨鹽類如聯氨氯化氫；
- 聯氨的有機衍生物如二甲基聯氨；
- 三氟化氮(NF_3)；
- 一級、二級及特級胺如甲基胺、二乙基胺及三乙基胺；

• 氮自由基例如 NH_2^* 、 NH^{**} 及 N^{***} ，此處的" $*$ "表示一個自由電子能形成一個鍵結；及

- 其他激態物種包括氮(N)

物種貢獻反應物可提供碳或氧至一生長薄膜。

3. 雜質吸收劑之源極物質

雜質吸收劑可以吸收腐蝕性或其他不要的物種，例如從基底表面及/或反應空間。此外，雜質吸收劑可以貢獻一物種例如碳至生長薄膜。

3.1 硼化合物

硼化合物可以使用的一類是硼烷(B_xH_y)。

硼化合物包括碳氫族，特別是硼烷基化合物，包

括但不限制三甲基硼、三乙基硼、三乙基硼、三異丙基硼、三異丁基硼及特丁基硼。在以下的例子及實施例中，使用三乙基硼(TEB)，無論如何，熟悉此技藝者應該明瞭雜質吸收劑不限於三乙基硼，其他硼化合物的使用亦在本發明的範圍內。

由三乙基硼及腐蝕性物種所形成可能的反應產物，下列是有利於去雜質效用：

鹵化硼，以鹵素(例如由金屬鹵化物、鹵化氫或鹵化胺)與三乙基硼分子中心的硼原子反應。

乙基鹵化物，以鹵素(例如由金屬鹵化物、鹵化氫或鹵化胺)與三乙基硼分子反應；或乙烷，由氫氣的反應(如由鹵化氫分子)及三乙基硼分子的乙基。

揮發性硼化合物至少具有一個硼-碳鍵結，一些金屬及碳氫基連結至硼更常見。

3.2 矽化合物

矽化合物如烷基連結至矽可以用作雜質吸收劑。假設與一個鹵化氫分子的每一反應消耗一個矽碳鍵結。由揮發性矽化合物選出的雜質吸收劑至少有一個矽碳鍵結。

3.3 鋅及錫化合物

連結至鋅的烷基化合物及烷基錫化合物可以雜質吸收鹵化物，鹵素或鹵化氫。雜質吸收劑可由揮發性鋅及錫化合物選出，如此的雜質吸收劑至少有一個鋅碳鍵結或錫碳鍵結。

3.4 鋁、鎵及銦化合物

烷基鋁、鎵及銦化合物也可以當作雜質吸收劑，無論如何使用這些化合物例如三甲基鋁(TMA)可以在表面上留下碳，因此假如不要碳沉積下來，使用這些化合物為雜質吸收劑鹵素或鹵化氫就需要小心地設置原子層沉積製程參數，由揮發性鋁、鎵及銦化合物選出的雜質吸收劑至少有一個鋁碳鍵結、鎵碳鍵結或銦碳鍵結。

3.5 碳化合物

假如是碳化合物的情況，在分子中碳是以一個雙鍵或三鍵鍵結，鹵化氫的鍵結是可能的。由揮發性碳化合物選出的雜質吸收劑在碳原子間至少有一個雙鍵或三鍵。

3.6 氮化合物

當然氮化合物是可以被當作雜質吸收劑，但不建議使用，因為鹵化氮通常是熱不穩定。在烷基氮及鹵化氮化合物之間形成任何的鹵化氮可能不贊同，無論如何由烷基胺形成烷基氮理論上是可行的。由揮發性胺化合物選出的雜質吸收劑有負的或接近零的吉伯斯自由能在胺及含有鹵素的物種（例如鹵化氫或鹵化氮或自由鹵素），導向鹵化碳化合物的形成。

有一些胺較氨(NH₃)更具鹼性，此胺類藉由酸性的鹵化氫分子而不打斷它可形成類似鹽基化合物，在腐蝕發生前，此鍵結增強由銅金屬表面移除鹵化氫。由

揮發性胺化合物選出的雜質吸收劑與鹵化氫或有負的或接近零的吉伯斯自由能在胺及含有鹵素的物種，導向揮發性氯化氫胺鹽類的形成。

3.7 磷化合物

鹵化磷是相當穩定，因此有機磷化合物可以當作雜質吸收劑使用，磷化金屬的形成是一個競爭的反應，因此磷化合物不被接受為雜質吸收劑，由黃磷化合物選出的雜質吸收劑至少有一個磷碳鍵結。

3.8 鋅化合物

烷基鋅化合物是可商業使用的，目前鋅與積體電路最新的製程是不相容的，無論如何鋅暴露的環境是可接受的，由鋅化合物選出的雜質吸收劑至少有一個鋅碳鍵結。

3.9 鐵及鉛化合物

有機鐵及有機鉛化合物形成揮發性金屬鹵化物，由鐵或鉛化合物選出的雜質吸收劑至少有一個鐵-碳或鉛-碳鍵結。

3.10 二茂金屬

可由揮發性的二茂金屬選出的雜質吸收劑，例如二茂鐵、二環戊二烯基鐵或揮發性二茂金屬衍生物，例如，1,1-二(三甲基甲矽烷基)二茂金屬，此類金屬能形成揮發性金屬鹵化物。

3.11 硼矽化合物

雜質吸收劑可由揮發性硼矽化合物選出，至少有

一個硼-矽鍵結如三甲基甲矽烷基三硼烷。矽與硼能形成揮發性鹵化物。

3.12 金屬羰基化合物

揮發性金屬羰基或揮發性金屬羰基衍生物選出的雜質吸收劑，如環己二烯鐵三羰基，此金屬可以形成揮發性金屬鹵化物。

3.13 有機雜質吸收劑的反應方程式

揮發性化合物的通式 $E(-CL_3)_mG_n$ 可當作雜質吸收劑，E 是週期表的元素；L 是鍵結連接碳原子 C 的分子；X 是鹵素；G 是鍵結連接到 E 的未特定分子或原子；以及 m 及 n 為整數，m 與 n 的總和依 E 的價數而定，E 及 C 之間有一化學鍵結。

雜質吸收劑的公式 $E(-CL_3)_mG_n$ 鍵結鹵素或鹵化氫或可以分離鹵化氫或鹵化胺以形成非受腐蝕揮發性鹵素化合物。

3.14 矽、硼及鍺化合物

矽烷(Si_xH_y)及硼烷(B_mH_n)，此處的 x、y、m 及 n 為正整數，可當作雜質吸收劑使用。

鹵化胺與矽烷及硼烷反應但他們可干擾過渡金屬氮化物以形成氮化矽或氮化硼。鹵化胺的反應性是基於大家已熟知的事實，當加熱時，鹵化胺開始分解為氨(NH_3)及鹵化氫。

當鹵化胺分子(例如氟化胺、氯化胺、溴化胺、碘化胺)發生在反應室的表面，最好盡量使用少量的矽烷

或硼烷以避免非揮發性氮化矽或氮化硼的形成。當鹵化氫分子(氟化氫、氯化氫、溴化氫、碘化氫)發生在反應室的表面，調整矽烷或硼烷的用量，使酸性的鹵化氫形成鹵化矽或鹵化硼，但是實際上沒有多餘的矽烷或硼烷分子可以鍵結至金屬氮化物的表面且干擾金屬、金屬氮化物、金屬碳化物或金屬碳氮化物的生長。

鍺烷(GerH_t 此處的 r 與 t 為正整數)可以形成揮發性的鍺鹵化物，尤其是與鹵化氫，可當作雜質吸收劑使用。

熟悉此技藝者將明瞭，額外加入純的矽-氫、硼-氫及鍺-氫化合物許多相似的化合物可當作雜質吸收劑。矽烷(Si_xH_y)及、硼烷(B_mH_n)或鍺烷(Ge_rH_t)中的氫原子可以鹵素原子一一替換，例如矽甲烷 $\rightarrow$ 氟化矽甲烷 $\rightarrow$ 二氟矽甲烷 $\rightarrow$ 三氟矽甲烷，混和鹵素化合物例如氟氯矽甲烷也可能形成，假如這些化合物當作雜質吸收劑至少一個氫原子連結至矽、硼或鍺。

當作一個通則，從矽烷、硼烷或鍺烷中選出的雜質吸收劑至少有一個氫原子連接至矽、硼或鍺。

4.源極物質的選擇規範

下列物種之間的反應之吉伯斯自由能(ΔG_f)為負數或接近零，可預期會發生金屬腐蝕。

- 金屬鹵化物與金屬；
- 鹵化氫與金屬；或
- 鹵化氮與金屬，

此處的金屬代表反應期間的敏感性表面及形成鹵化氫及/或鹵化胺當作表面反應的副產物。

矽化合物(例如氧化矽或氮化矽)表面的腐蝕是可被預期的，假使下列反應的吉伯斯自由能(ΔG_f)為負數或接近零

- 鹵化氫及矽化合物；
- 鹵化胺及矽化合物，

此處的矽化合物代表反應期間的敏感性表面，及鹵化氫及/或鹵化胺形成當作表面反應的副產物。

假如理論上的計算建議腐蝕是可能的，最好是使用雜質吸收劑，雜質吸收劑可以結合腐蝕性分子及避免敏感性表面的腐蝕。

有益的雜質吸收劑的選擇可以依據分子的模擬，範例的模擬程式為 HyperChem release 4.5，商業化可行的來自美國佛州 Hypercube 公司，此程式有助於顯現吸收劑的分子候選者的物質的外表及靜電潛在幾何形狀且估計是否為分子，例如三乙基硼有可接觸的區域與腐蝕性分子反應。分子及表面之間的反應模擬需要更複雜的軟體，Cerius 商業化可行的程式，來自美國分子模擬公司(Molecular Simulation Inc., MSI)，可預測化學反應的結果。

例子

實施例中，反應空間的條件最好安排氣相反應降至最小，導向壓縮物質的形成。因此反應物化學路徑

保持分離直到進入反應空間。化學吸附在表面的物種之間的反應及氣態反應物自飽和，副產物及氣態的雜質吸收劑之間形成揮發性化合物的反應。

在寬範圍的壓力條件進行沉積，但最好是在下降的壓力下操作，反應器的壓力最好保持在 0.01 毫巴及 50 毫巴之間，在 0.1 毫巴至 10 毫巴更好。

保持基底的溫度夠低，以保持表面下的薄膜原子的鍵結完整無缺，且避免氣態源極化學品產生熱分解。另一方面，保持基底的溫度夠高，以提供表面反應之活化能，避免源極物質物理吸附，將反應空間的氣態反應物壓縮降至最小。依反應物的種類，基底的溫度在攝氏 100 度至 700 度，最好是在攝氏 250 度至 400 度。在一特別的實施例，碳氮化鎢沉積在基底的溫度約為攝氏 275 至 350 度，攝氏 300 度至 325 度更好。

源極的溫度設在基底溫度之下，假如源極化學品蒸氣的分壓超過在基底溫度壓縮限值，將會危及已控制薄膜一層一層生長。

當生長反應是基於自飽和的表面反應，就沒有設定緊的上邊界脈衝及沖洗時間的必要，脈衝週期的總耗時間的限制只考慮經濟因素即可，例如由反應器產出的投產量。非常薄的薄膜層可以相對較少的週期形成，且允許使用較長脈衝時間的低的蒸氣壓的源極材料。

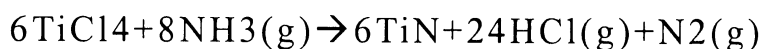
例子 1：由氯化鈦與氨氣所沉積的氮化鈦

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入由芬蘭 Espoo 的 Oy 的 ASM 微化學公司所製造已商業化的機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 400 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將氯化鈦與氨氣的脈衝生長氮化鈦層，且以惰性氮氣分開氯化鈦與氨氣。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 氯化鈦脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複此週期 300 次以形成約 5 奈米的氮化鈦薄膜，氮化鈦薄膜的生長速率約為 0.17 埃/週期，然後晶圓由反應器卸下以利分析，四點探針及能量分佈圖譜儀(EDS)量側，得出 150 微歐姆公分。



$$\Delta G_f(\text{攝氏 } 400 \text{ 度}) = -19\text{kJ} \text{ 【R1】}$$

方程式 R1 簡要說明此反應，假設表面上有反應點例如 -NH 及 =NH，會吸引氯化鈦分子，氯化鈦脈衝之後在表面上可能產生 -TiCl₃ 及 =TiCl₂，可與隨之而來的脈衝氨分子反應。

方程式 R1 理論上的結果，是在銅表面的均一厚度的氮化鈦，第 2 圖顯示，在銅膜上有坑腐蝕。在氮化

物生長(R1)時，當 HCl 與銅反應形成當作副產物開始腐蝕，當 HCl 很容易與多餘的氨作用形成氯化氨(NH₄Cl)，氯化氨當作形成氯化銅時所需的載氣是可能的。

例子 2：由六氟化鎢及氨的氮化鎢沉積

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入由芬蘭 Espoo 的 Oy 的 ASM 微化學公司所製造已商業化的機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 400 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將六氟化鎢與氨氣的脈衝生長氮化鎢層，且以惰性氮氣分開六氟化鎢與氨氣。

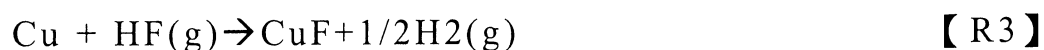
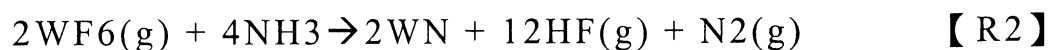
一個沉積週期由下列步驟組成：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複此週期 70 次以形成約 5 奈米的氮化鎢薄膜，氮化鎢薄膜的生長速率約為 0.6 埃/週期，然後晶圓由反應器卸下以利分析。

因為氮化物製程，蝕刻損害銅表面在光學的顯微鏡下是可看見的，許多氟化氫由方程式(R2)逐步形成，隨著沉積的化合物，氟化氫可以攻擊銅表面(R3)銅腐

蝕是不被預期的，因為在基底的溫度時，氟化銅的蒸氣壓是低的。無論如何，氟化氫在氨脈衝亦可快速地與多餘的氨反應，形成氟化氨，因此氟化氨可當作氟化銅蒸氣相的載氣而導致腐蝕。



例子 3：沉積在二氧化矽的氮化鎢

以原子層沉積，由六氟化鎢、三乙基硼及氨生長的氮化鎢薄膜，六氟化鎢、三乙基硼及氨以惰性氮氣脈衝分開。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

此基底上的薄膜有非常大的電阻變異。

例子 4：沉積在二氧化矽的碳氮化鎢

有一個實驗藉著原子層沉積，此反應包括依序為六氟化鎢、氨及三乙基硼交替的脈衝，將碳氮化鎢沉積在攝氏 300 度二氧化矽的表面。

此沉積膜具低的電阻且外觀良好，根據之前的研究，在基底的銅表面不會出現坑洞。

作了一些額外的碳氮化鎢沉積實驗，200 毫米矽晶圓載入 Pulsar® 2000 反應器，此反應器最適合用於 ALCVD™ 製程，沉積週期是由六氟化鎢脈衝延續 1.0-0.3 秒、氨(NH₃) 脈衝延續 1.0-0.3 秒、三乙基硼延續 0.3-0.8 秒所組成，延續時間不同依實驗而定，源極化學品脈衝之間以惰性氣體流動 0.5-2.0 秒而分開，沉積週期的次數依實驗而定可為 10、20、25、30 或 50 次，沉積的溫度範圍依實驗而定可從攝氏 225 至 400 度。

碳氮化鎢的生長速率為 0.8 埃/週期，可觀察到當基底溫度在攝氏 275 度至 350 度範圍內時，可得到良好的沉積結果。當基底溫度在攝氏 300 度至 325 度範圍內時，可得到非常良好的沉積結果。

低能量離子掃描(LEIS)量測指出，持續沉積週期 20 次之後的薄膜，產生厚度 1.6 奈米的碳氮化鎢。在二氧化矽表面沉積的碳氮化鎢之原子力顯微鏡(AFM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)圖像，顯示此膜有平滑的且任意方向排列的奈米結晶結構，碳氮化鎢薄膜由在一非晶系的氮化鎢基礎的奈米結晶的碳化鎢所組成，二氧化矽上無坑洞或其他腐蝕記號。

例子 5：在銅金屬使用雜質吸收劑的碳氮化鎢沉積

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入機台

PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 300 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將六氟化鎢、氨氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鎢薄膜，且以惰性氮氣分開六氟化鎢與氨氣。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複上述之週期以形成碳氮化鎢薄膜至所要的厚度。

得到與例子 4 相似的結果，在基底表面上有銅膜，此證明沉積過程與銅是相容的，且銅表面無坑洞。碳氮化鎢顯示良好的擴散阻障層的特性甚至當膜的厚度小至 2.7 奈米(約 30 個沉積週期)。

碳氮化鎢樣品中含有 55%鎢、25-30%碳(可能以碳化物的型式)及 15-20%氮(可能以氮化物的型式)。

第 6A-D 圖顯示的是在氮化鈦(TiN)薄膜沉積之前先沉積碳氮化鎢層至銅表面效應的掃描式電子顯微鏡圖像。第 6A 圖右下方所示的兩個白點之間的距離為 2

微米，因此，圖式中 11 個白點中的第一個白點與最後一個白點之間的距離為 20 微米。約 25 次沉積週期之後，導致 2 奈米後的碳氮化鎢清楚地保護銅表面以對抗腐蝕性的四氯化鈦及氨有次序地用在原子層沉積生長氮化鈦。

例子 6：在銅金屬使用雜質吸收劑的碳氮化鎢沉積

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 300 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將六氟化鎢、氨氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鎢薄膜，且以惰性氮氣分開六氟化鎢與氨氣。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複上述之週期以形成碳氮化鎢薄膜至所要的厚度。結果與例子 5 相似。

例子 7：在銅金屬使用雜質吸收劑的碳氮化鎢沉

積

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 300 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將六氟化鎢、氨氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鎢薄膜，且以惰性氮氣分開六氟化鎢與氨氣。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複上述之週期以形成碳氮化鎢薄膜至所要的厚度。結果與例子 5 相似。

例子 8：使用雜質吸收劑的碳氮化鎢/碳氮化鈦奈米層結構沉積

此實驗使用兩個不同型式的 200 毫米矽晶圓，一晶圓表面塗佈 PVD 銅，另一晶圓電化學沉積銅薄膜。將此兩片晶圓載入機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 300 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空

幫浦調整至約 5 毫巴。

首先，以原子沉積層方法依序將六氟化鎢、氨氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鎢薄膜，且以惰性氮氣分開六氟化鎢、氨氣與三乙基硼。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複上述之週期以形成碳氮化鎢薄膜至所要的厚度。

接著以原子沉積層方法依序將四氯化鈦、氨氣與三乙基硼的脈衝在碳氮化鎢薄膜之上生長碳氮化鈦 (TiN_xCy)層，此處的 y 是小的或為零，且以惰性氮氣分開四氯化鈦、氨氣與三乙基硼的脈衝。

- 四氯化鈦脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 0.3 秒

重複此沉積週期，在氮化鎢膜上形成碳氮化鈦膜。

兩種型式的銅塗佈的矽晶圓使用相同的沉積程序。

例子 9：在銅金屬使用雜質吸收劑的碳氮化鈦沉積

表面塗佈 PVD 銅的 200 毫米矽晶圓載入機台 PulsarTM 2000TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 300 度至 400 度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整至約 5 毫巴，接著以原子沉積層方法依序將四氯化鈦、氮氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鈦薄膜，且以惰性氮氣分開四氯化鈦、氮氣與三乙基硼的脈衝。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 四氯化鈦脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氮氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複上述之週期以形成碳氮化鈦(TiN_xC_y)膜，此處的 y 是小的或為零。

例子 10：奈米層結構的沉積

將矽基底載入由芬蘭 Espoo 的 Oy 的 ASM 微化學公司所製造已商業化的機台 F-200TM 原子層沉積反應器，在流動的氮氣環境下，將基底加熱至攝氏 360

度，反應器的壓力以質量流量控制器在氮氣線及真空幫浦調整平衡至絕對壓力 5 毫巴，首先以重複的脈衝次序在基底上生長氮化鈦薄膜，使用惰性氮氣帶著四氯化鈦蒸氣進入反應室，使用氮氣將多餘的四氯化鈦及反應的副產物沖洗出來，接著以氮氣攜帶氨的蒸氣進入反應室，使用氮氣將多餘的四氯化鈦及反應的副產物沖洗出來，之後再以氮氣攜帶三乙基硼的蒸氣進入反應室，使用氮氣將多餘的三乙基硼及反應的副產物沖洗出來。

- 四氯化鈦脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 0.3 秒

重複另一脈衝次序在碳氮化鈦膜上生長一層碳氮化鎢薄膜：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 0.3 秒

以沉積交替的碳氮化鈦及碳氮化鎢薄膜層持續進

行此程序，沉積碳氮化物薄膜層至所要的厚度，此膜外表有如暗且明亮的鏡子，顏色是暗紅色，與氮化鈦或氮化鎢並不相同。

例子 11：使用雜質吸收劑沉積碳氮化鎢

將基底載入反應室，以原子沉積層方法依序將六氟化鎢、氨氣與三乙基硼的脈衝生長碳氮化鎢薄膜，且以惰性氮氣分開六氟化鎢、氨氣與三乙基硼。

一個沉積週期由下列步驟組成：

- 六氟化鎢脈衝 0.25 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 三乙基硼脈衝 0.05 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒
- 氨氣脈衝 0.75 秒
- 氮氣沖洗 1.0 秒

重複此沉積週期以形成碳氮化鎢膜至所要厚度。

本發明所揭露的原子層沉積週期方法較先前習知的原子層沉積週期方法有顯著性的優點，確認雜質吸收劑脈衝不會立刻跟隨金屬相之後使用，此舉將較於雜質吸收劑脈衝立刻跟隨金屬相之後使用的方法形成品質較佳的金屬薄膜，特別是以次序為六氟化鎢、三乙基硼及氨的脈衝形成的金屬薄膜表面會模糊，附著性差且具顆粒狀，而以次序為六氟化鎢、氨及三乙基

硼的脈衝形成的金屬薄膜表面外觀良好且附著性佳。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

伍、中文發明摘要：

一種提供生長共形金屬薄膜(150)的方法，包括金屬氮化物、金屬碳化物及金屬碳氮化物薄膜，特別是提供由侵略性的化學品生長薄膜的方法。腐蝕性化學品例如是鹵化氫，其會在不同的表面例如是金屬及氧化物上沉積過渡金屬、過渡金屬碳化物、過渡金屬氮化物及過渡金屬碳氮化物薄膜期間被還原。雜質吸收劑化合物保護對鹵化氫及鹵化胺敏感的表面以抗腐蝕，此敏感的表面例如是沉積鋁、銅、氧化矽的表面。也揭露奈米層結構併入金屬薄膜及其形成的方法。

陸、英文發明摘要：

The present methods provide tools for growing conformal metal thin films, including metal nitride, metal carbide and metal nitride carbide. In particular, methods are provided for growing such films from aggressive chemicals. The amount of corrosive chemical compounds, such as hydrogen halides, is reduced during the deposition of transition metal, transition metal carbide, transition metal nitride and transition metal nitride carbide thin films on various surfaces, such as metals and oxides. Getter compounds protect surfaces sensitive to hydrogen halides and ammonium halides, such as aluminum, copper, silicon oxide and the layers being deposited, against corrosion. Nanolaminate structures incorporating metallic thin films, and methods for forming the same, are also disclosed.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 5 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍：

1.一種形成金屬薄膜的方法，係以一原子層沉積製程在一反應空間內之一基底表面形成該金屬薄膜，該原子層沉積製程包括以複數個沉積週期提供交替的反應物脈衝，每一週期包括供應：

一金屬鹵化物；

一第二反應物，包括一物種，包含在金屬薄膜內；

以及

一第三反應物能從一單層吸收鹵化物，

其中該第三反應物不立刻跟隨該金屬鹵化物及過量反應物及/或副產物，在供應一下一個反應物之前，從該反應空間移除。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第二反應物包括氮氣。

3.如申請專利範圍第 2 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第二反應物包括氨氣。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第二反應物包括碳。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該金屬鹵化物為金屬氟化物。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該金屬鹵化物為六氟化鎢。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該表面包括金屬。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該表面包括銅。

9.如申請專利範圍第 7 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該表面更包括氧化矽。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該表面以一厚度小於 5 毫微米覆蓋於銅。

11.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第三反應物為硼化合物。

12.如申請專利範圍第 11 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第三反應物為烷基硼化合物。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該第三反應物為三乙基硼(TEB)。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該基底的溫度在攝氏 225 度至 400 度之間。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該基底的溫度在攝氏 275 度至 350 度之間。

16.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中基底的溫度在攝氏 300 度至 325 度之間。

17.如申請專利範圍第 1 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該薄膜為一導電擴散阻障層。

18.如申請專利範圍第 17 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該導電擴散阻障層厚度小於 20 奈米。

19.如申請專利範圍第 17 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該導電擴散阻障層厚度小於 10 奈米。

20.如申請專利範圍第 17 項所述之形成金屬薄膜的方法，其中該導電擴散阻障層厚度小於 5 奈米。

21.一種在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，該基底包括該易受鹵化物攻擊的表面，該方法包括提供在複數個沉積週期之交替的反應物脈衝，每一週期包括供應：

一第一反應物，在一表面上化學吸附不超過一單層的一鹵化物終止物種；

一含氫第二反應物；以及

一第三反應物，在重複的週期之前，能從該基底表面吸收該鹵化物，其中該第三反應物不立刻跟隨該第一反應物且過量的反應物及/或副產物，在供應下一個反應物之前，從該反應空間移除。

22.如申請專利範圍第 21 項所述之在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，其中該第一反應物包括金屬鹵化物。

23.如申請專利範圍第 21 項所述之在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，其中該第二反應物包括一氮氣源極及一材料包括一過渡金屬氮化物。

24.如申請專利範圍第 21 項所述之在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，其中該材料包括一堆疊奈米層內之一薄膜。

25.如申請專利範圍第 21 項所述之在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，其中該第三反應物

爲碳源極。

26.如申請專利範圍第 21 項所述之在一反應空間之一基底表面沉積一材料的方法，其中該第二反應物爲一非金屬物種貢獻反應物。

27.一種形成碳氮化鎢薄膜的方法，係以一原子層沉積(ALD)製程在一反應空間內之一基底表面形成該碳氮化鎢薄膜，其中原子層沉積製程包括提供在複數個沉積週期之交替的反應物脈衝，每一週期包括供應：

一六氟化鎢；

一氮；以及

一三乙基硼(TEB)，其中過量的反應物及/或副產物，在供應一下一個反應物之前，從該反應空間移除，且該三乙基硼從不於六氟化鎢之後馬上供應。

28.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，該基底包括一或多個敏感表面。

29.如申請專利範圍第 28 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，該基底包括銅表面。

30.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，該基底包括介電材料表面。

31.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，其中該基底包括矽表面。

32.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，其中該碳氮化鎢薄膜爲一阻障層。

33.如申請專利範圍第 32 項所述之形成碳氮化鎢

薄膜的方法，其中該阻障層的厚度小於 5 奈米。

34.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，其中該基底溫度為攝氏 300 度至 325 度之間。

35.如申請專利範圍第 27 項所述之形成碳氮化鎢薄膜的方法，其中該碳氮化鎢薄膜包括 55%的鎢、25-30%的碳、15-20%的氮。

36.一種形成金屬碳氮化物薄膜的方法，係以一原子層沉積(ALD)製程在一反應空間內之一基底表面形成該金屬碳氮化物薄膜，該原子層沉積製程包括：

供應一第一含金屬反應物在一表面上化學吸附不超過一單層；

從反應空間移除過量的該第一反應物及/或副產物；

供應一含氮之第二反應物；

從反應空間移除過量的該第二反應物及/或副產物；

供應一三乙基硼(TEB)；以及

從該反應空間移除過量的該三乙基硼及反應副產物，其中該三乙基硼不立刻供應於該第一含金屬反應物之後。

37.如申請專利範圍第 36 項所述之形成金屬碳氮化物薄膜的方法，其中該第一含金屬反應物為金屬鹵化物。

38.如申請專利範圍第 37 項所述之形成金屬碳氮化物薄膜的方法，其中該第一含金屬反應物為六氟化鎢(WF₆)。

39.如申請專利範圍第 36 項所述之形成金屬碳氮化物薄膜的方法，其中該金屬碳氮化物為碳氮化鎢。

40.如申請專利範圍第 36 項所述之形成金屬碳氮化物薄膜的方法，其中該第二反應物為氨。

41.一種生產積體電路的製程，包括：

形成一金屬鑲嵌結構包括在一基底的一絕緣材料的溝渠；

將該基底放置於一反應室；

以一原子層沉積(ALD)製程沉積一金屬碳氮化物擴散阻障層；

在該金屬碳氮化物沉積一金屬。

42.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，其中該原子層沉積(ALD)製程包括複數個週期，每一週期包括至少一雜質吸收劑脈衝。

43.如申請專利範圍第 42 項所述之生產積體電路的製程，其中該原子層沉積(ALD)製程更包括提供一金屬鹵化物脈衝，其中一干擾反應物脈衝總是於一金屬鹵化物與一雜質吸收劑之間提供。

44.如申請專利範圍第 43 項所述之生產積體電路的製程，其中該干擾反應物脈衝包括氨脈衝。

45.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路

的製程，其中該暴露的氧化銅在沉積該金屬碳氮化物擴散阻障層之前就被還原。

46.如申請專利範圍第 46 項所述之生產積體電路的製程，其中從醇、醛及羧酸群組中選出一化合物還原該暴露的氧化銅。

47.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，額外地包括使用氨跟隨該暴露氧化銅表面的還原，處理基底表面的步驟。

48.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，額外地包括步驟：

在一基底沉積一金屬氧化物；以及

在沉積一金屬碳氮化物擴散阻障層之後及沉積金屬在該金屬碳氮化物之前，將該金屬氧化物還原成金屬。

49.如申請專利範圍第 48 項所述之生產積體電路的製程，其中將該已沉積的金屬氧化物暴露至從一醇、醛及羧酸群組中選出一化合物而還原。

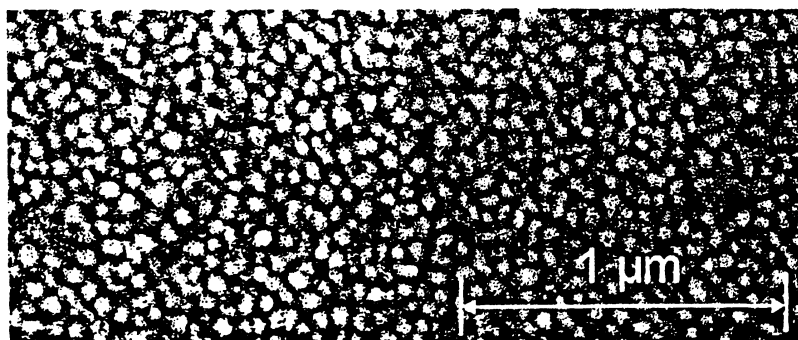
50.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，額外地包括在該金屬碳氮化物上沉積金屬之前沉積一種子層的步驟。

51.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，其中該金屬碳氮化物為碳氮化鎢。

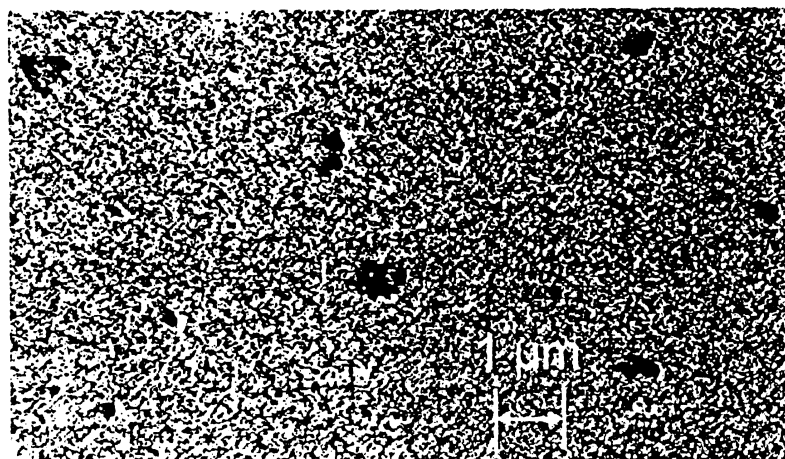
52.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，其中沉積於該金屬碳氮化物上的金屬是銅。

53.如申請專利範圍第 52 項所述之生產積體電路的製程，其中該銅的沉積方法為由無電電鍍法、電化學沉積法、化學氣相沉積法、及催化增強型化學氣相沉積法所組成的方法選出之一方法。

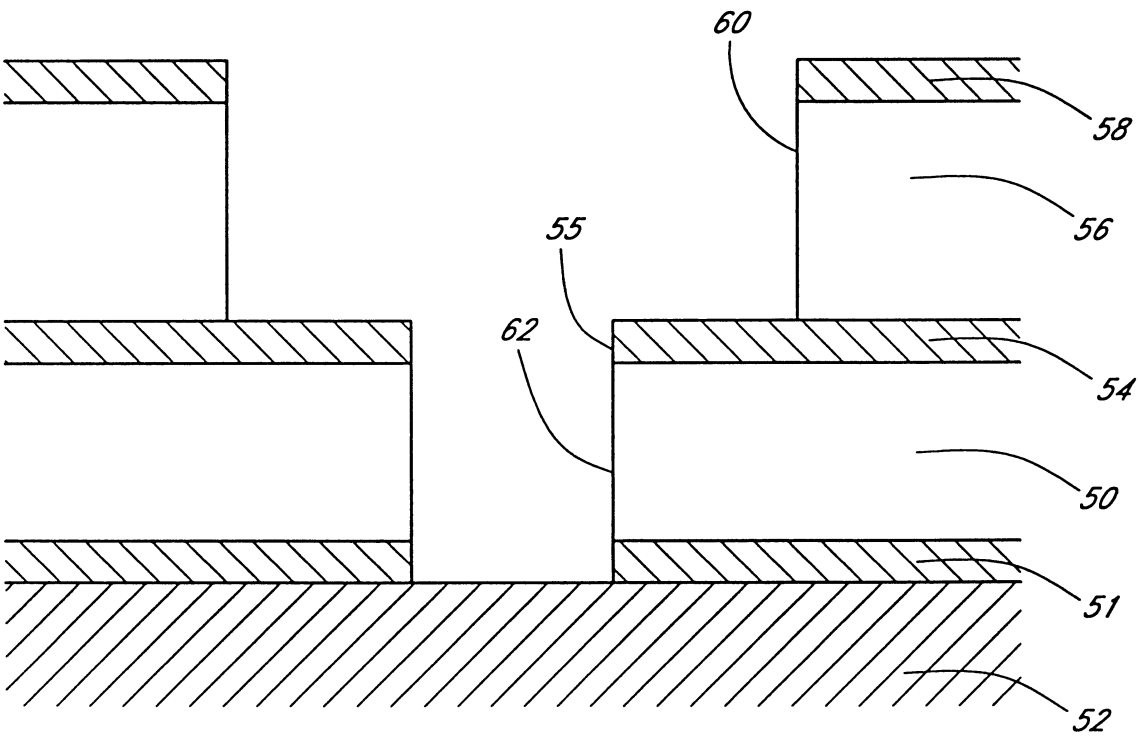
54.如申請專利範圍第 41 項所述之生產積體電路的製程，其中該反應室為一組裝置的一部份。



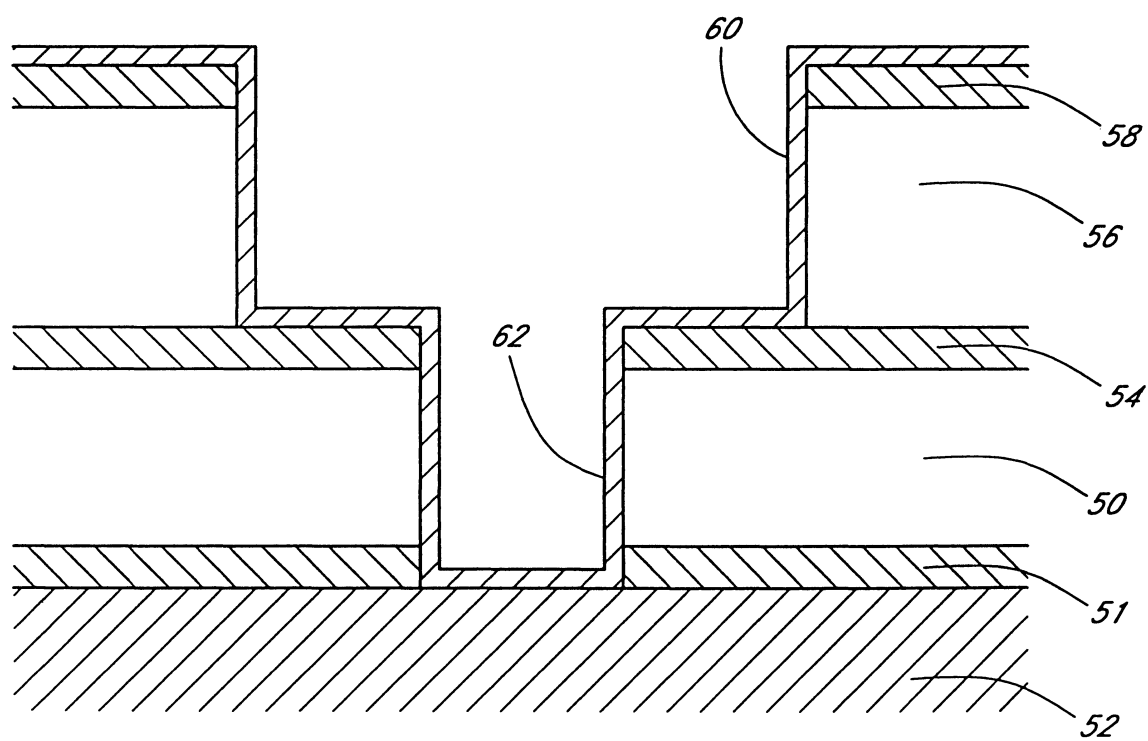
第 1 圖



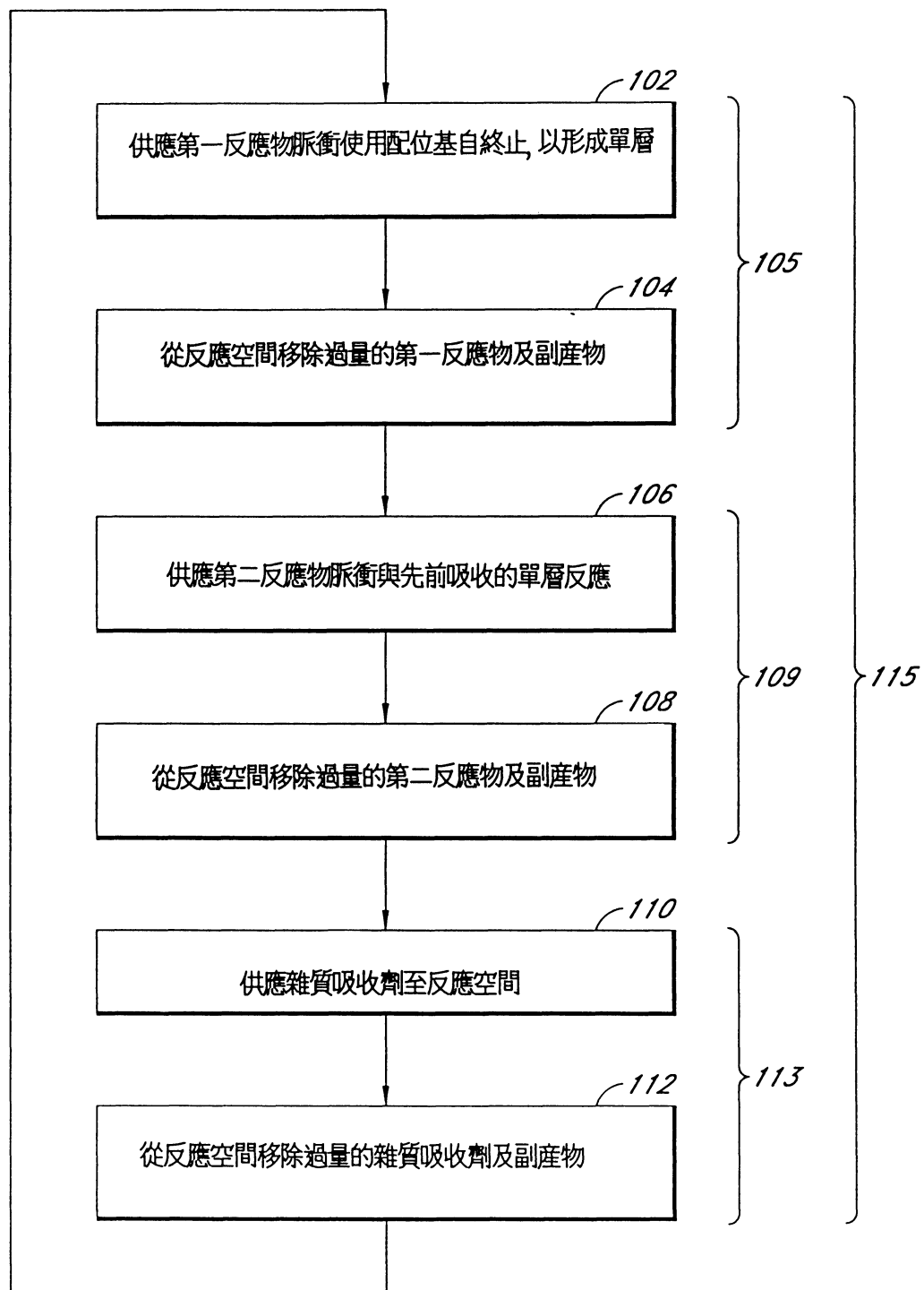
第 2 圖



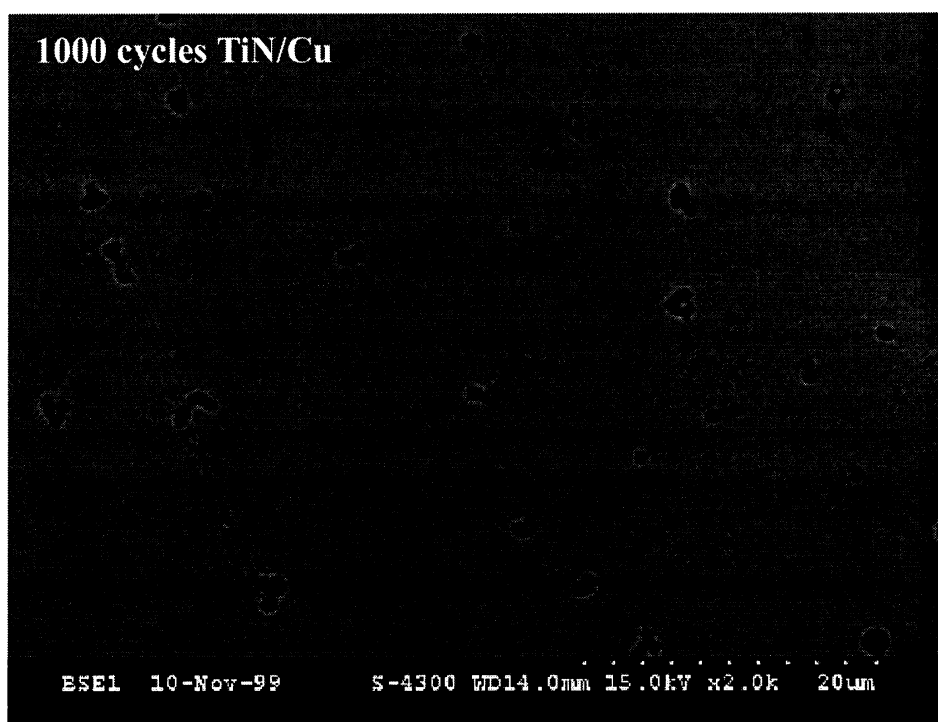
第 3 圖



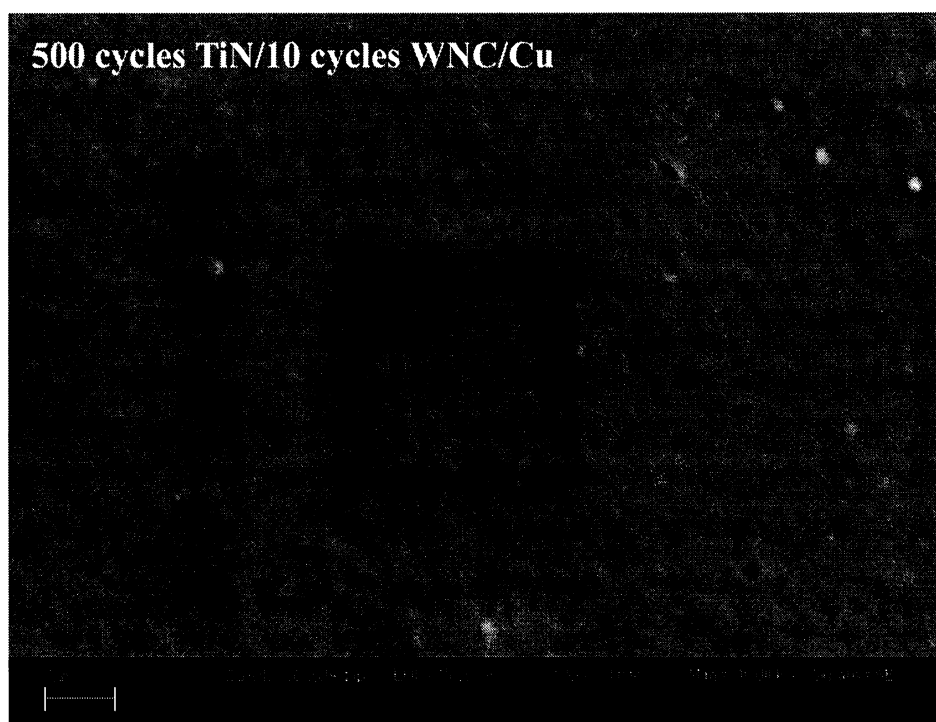
第 4 圖



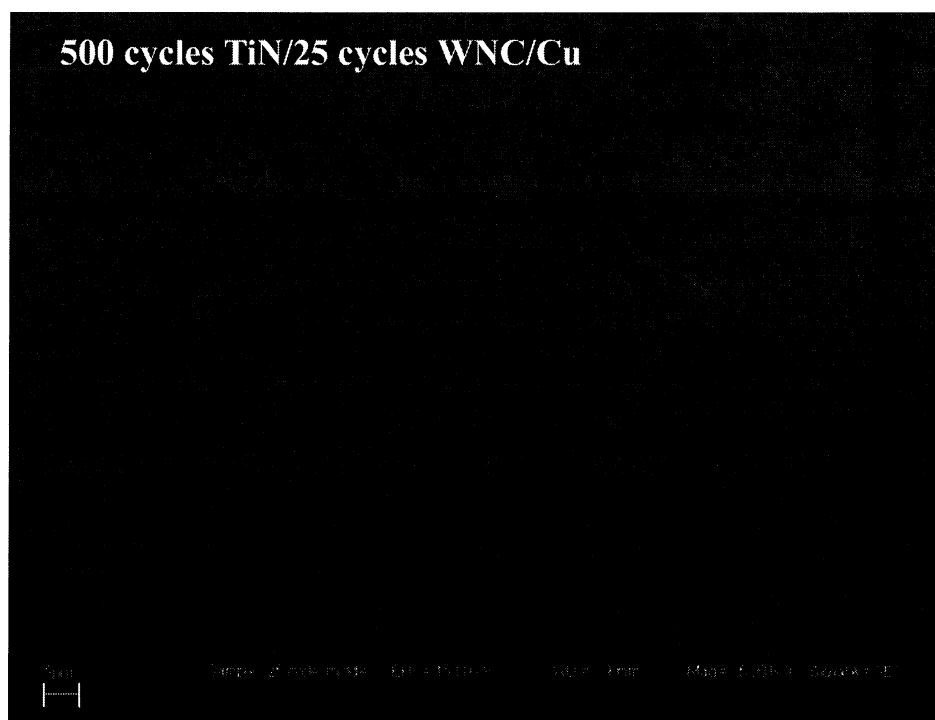
第 5 圖



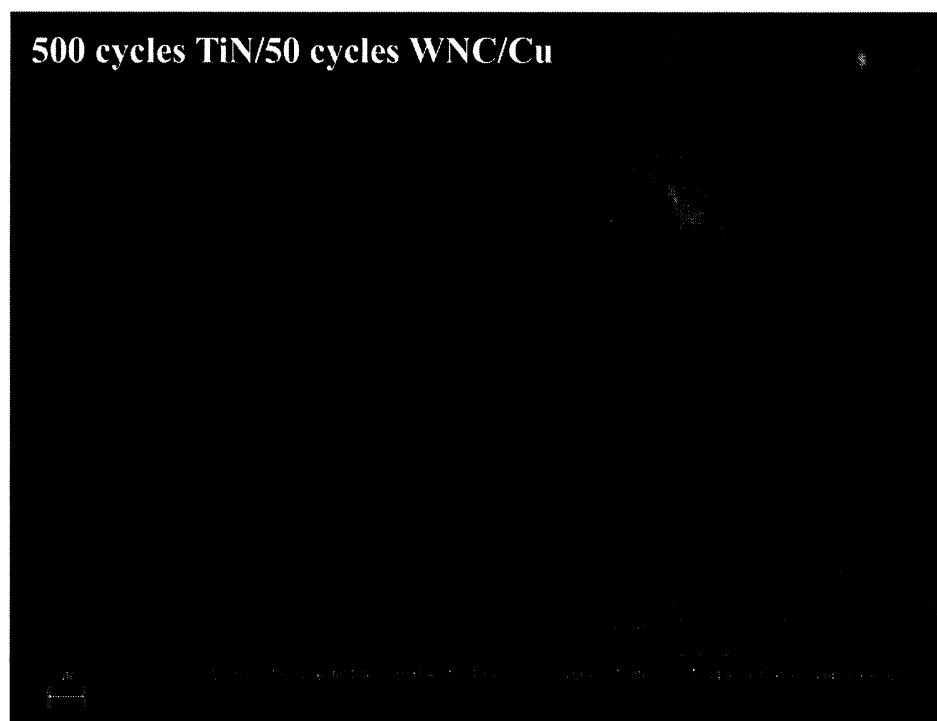
第 6A 圖



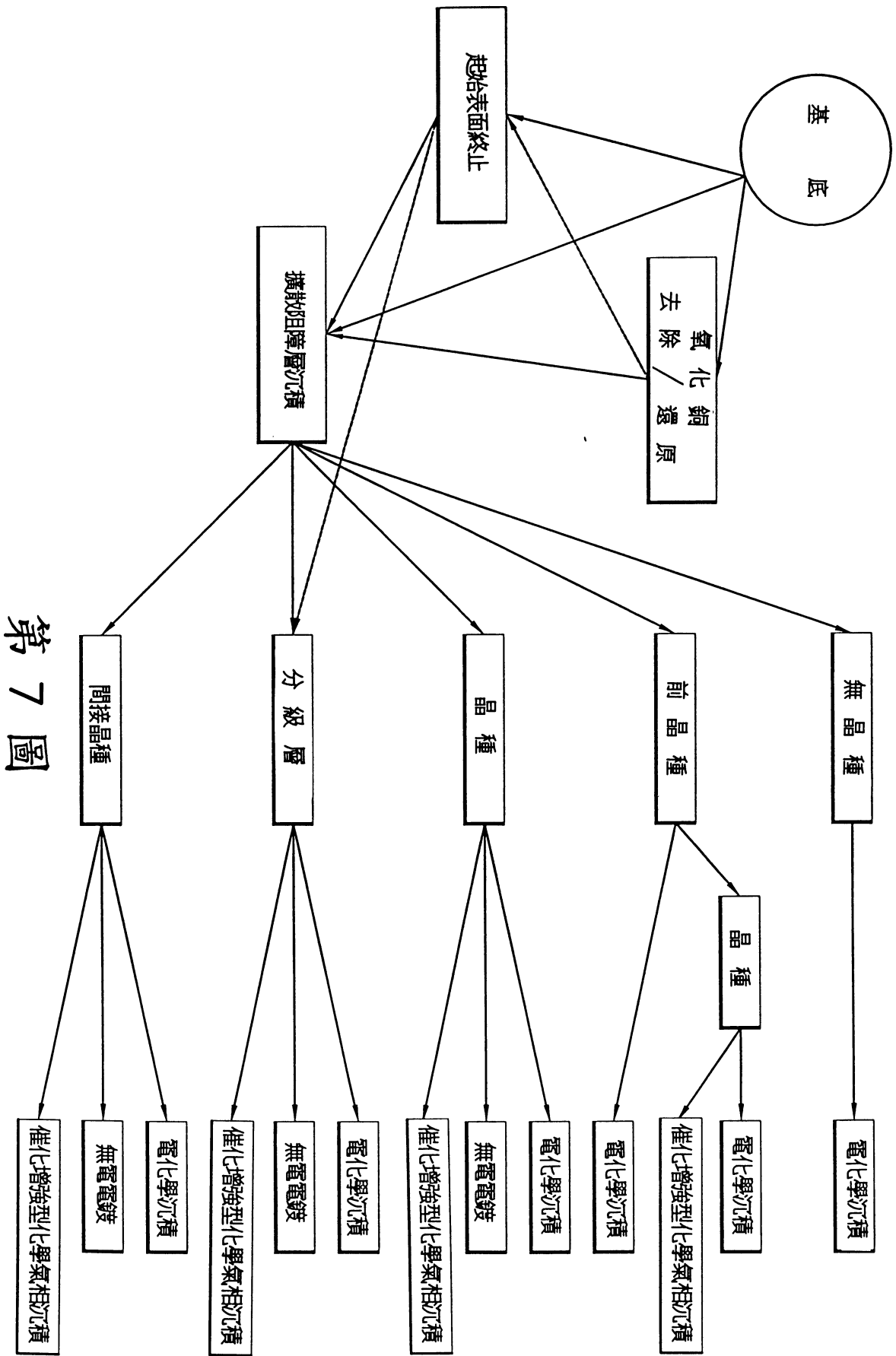
第 6B 圖



第 6C 圖



第 6D 圖



第7圖

發明專利說明書

559890

(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： 91120831

※ 申請日期： 91. 9. 12

※IPC 分類： H01L 21/627

壹、發明名稱：(中文/英文)

以具有還原脈衝的原子層沉積製程進行之金屬氮化物沉積

METEL NITRIDE DEPOSITION BY ALD WITH REDUCTION PULSE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

ASM 美國股份有限公司 / ASM America, Inc.

代表人：(中文/英文) 圖德 衛斯特桑德 / Todd Westersund

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國亞利桑那州 85034-7200 鳳凰城東大學大道 3440 號

3440 East University Drive Phoenix, Arizona 85034-7200, U.S.A.

國 籍：(中文/英文) 美國 / U.S.A.

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱 艾瑞克 愛爾斯 / Kai Erik Elers

2. 林偉民 / Wei-Min Lin

住居所地址：(中文/英文)

1. 芬蘭赫爾辛基 FIN-00750 哈卡佛加康提 7 A 3

Harkavaljakontie 7 A3, FIN-00750 Helsinki, Finland

2. 芬蘭艾斯浦 FIN-02260 海爾瑞塔 3 H

Hyljeranta 3H, FIN-02260 Espoo, Finland

國 籍：(中文/英文)

1. 芬蘭 / Finland

2. 中國大陸 / P.R. of China