



(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 I747825 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105116371

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : C23C16/02 (2006.01)

C23C16/06 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

C23C16/458 (2006.01)

C23C16/52 (2006.01)

H01L21/285 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2016/04/28 美國

62/328,759

2015/05/27 美國

14/723,270

(71)申請人：美商蘭姆研究公司(美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：揚德爾 亞當 JANDL, ADAM (US)；戈皮納思 珊傑 GOPINATH, SANJAY (US)；巴曉蘭 BA, XIAOLAN (CN)；胡瑪雲 拉許納 HUMAYUN, RAASHINA (US)；丹納克 米歇爾 DANEK, MICHAL (US)；施洛斯 勞倫斯 SCHLOSS, LAWRENCE (US)；于天驊 YU, TIANHUA (CN)；湯貝爾 思魯提 維克 THOMBARE, SHRUTI VIVEK (IN)；艾許地安尼 凱翰 阿畢迪 ASHTIANI, KAIHAN ABIDI (US)

(74)代理人：許峻榮

(56)參考文獻：

US 2003/0013300A1

US 2014/0319614A1

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：11 共 67 頁

(54)名稱

藉由順序化學汽相沉積製程所進行的低氟含量之鎢的沉積

(57)摘要

本文中提出藉由順序 CVD 脈衝以沉積主體鎢之方法，例如藉由以短暫分離脈衝之循環方式、交替地脈衝式提供六氟化鎢及氫氣。某些方法包含：在低壓下沉積鎢成核層，接著藉由順序 CVD 以沉積主體鎢，以形成具有低氟含量之低應力鎢膜。本文所述之方法亦可結合非順序 CVD 沉積及無氟鎢沉積技術而實施。

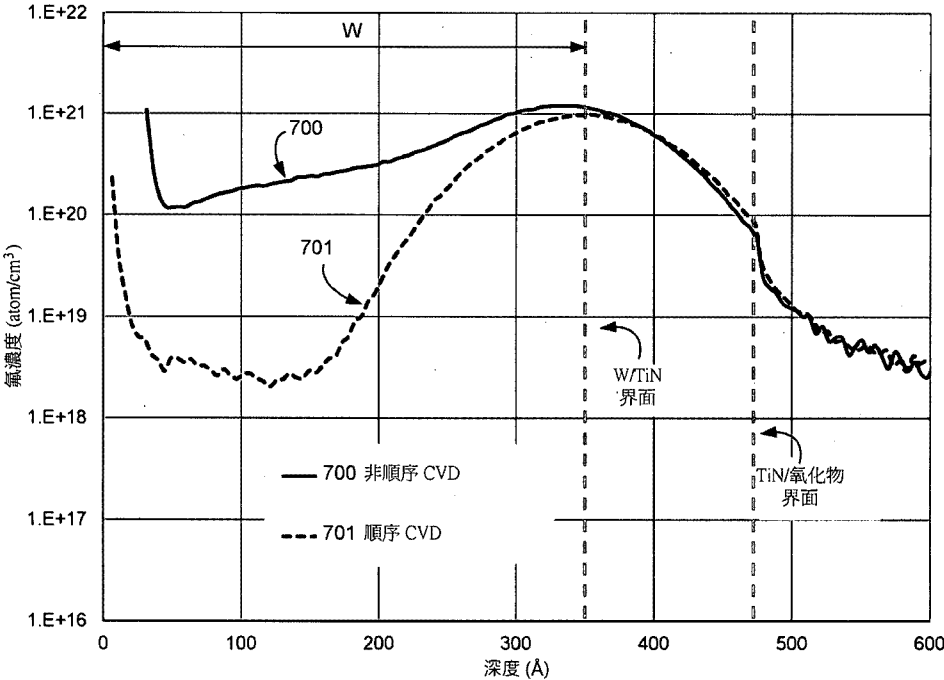
Provided herein are methods of depositing bulk tungsten by sequential CVD pulses, such as by alternately pulsing tungsten hexafluoride and hydrogen gas in cycles of temporally separated pulses. Some methods include depositing a tungsten nucleation layer at lower pressure followed by deposition of bulk tungsten by sequential CVD to form low stress tungsten films with low fluorine content. Methods described herein may also be performed in combination with non-sequential CVD deposition and fluorine-free tungsten deposition techniques.

指定代表圖：

符號簡單說明：

700 . . . 線

701 . . . 線





I747825

【發明摘要】

IPC分類:

【中文發明名稱】 藉由順序化學汽相沉積製程所進行的低氟含量之鎢的沉積

【英文發明名稱】 DEPOSITION OF LOW FLUORINE TUNGSTEN BY
SEQUENTIAL CVD PROCESS

【中文】

本文中提出藉由順序CVD脈衝以沉積主體鎢之方法，例如藉由以短暫分離脈衝之循環方式、交替地脈衝式提供六氟化鎢及氫氣。某些方法包含：在低壓下沉積鎢成核層，接著藉由順序CVD以沉積主體鎢，以形成具有低氟含量之低應力鎢膜。本文所述之方法亦可結合非順序CVD沉積及無氟鎢沉積技術而實施。

【英文】

Provided herein are methods of depositing bulk tungsten by sequential CVD pulses, such as by alternately pulsing tungsten hexafluoride and hydrogen gas in cycles of temporally separated pulses. Some methods include depositing a tungsten nucleation layer at lower pressure followed by deposition of bulk tungsten by sequential CVD to form low stress tungsten films with low fluorine content. Methods described herein may also be performed in combination with non-sequential CVD deposition and fluorine-free tungsten deposition techniques.

【指定代表圖】 圖7

【代表圖之符號簡單說明】

700 線

701 線

【發明說明書】

【中文發明名稱】 藉由順序化學汽相沉積製程所進行的低氟含量之鎢的沉積

【英文發明名稱】 DEPOSITION OF LOW FLUORINE TUNGSTEN BY
SEQUENTIAL CVD PROCESS

【技術領域】

【0001】 本發明關於低氟含量之鎢之沉積。

【先前技術】

【0002】 含鎢材料之沉積為許多半導體製造處理中不可或缺之部分。這些材料可用於水平內連線、在鄰近金屬層之間之介層窗、在金屬層與矽基板上之元件之間之接觸窗、以及高深寬比特徵部。在半導體基板上之習知的鎢沉積處理中，基板於真空腔室中被加熱至處理溫度，並且沉積做為晶種層或成核層之含鎢膜之非常薄部分。此後，藉由使基板同時暴露至二反應物，而使其餘的鎢膜（主體層）沉積於該成核層上。主體層之沉積通常比成核層快。然而，當元件微縮且更複雜的圖案化結構被使用在工業中時，薄鎢膜之沉積變成一挑戰。

【發明內容】

【0003】 本文中提出用以沉積鎢之方法及設備。一態樣關於填充特徵部之方法，包含：(a) 使基板在腔室中暴露至還原劑及含鎢前驅物之交替脈衝，以沉積鎢成核層在該基板上；及 (b) 使該基板暴露至氫及含鎢前驅物之交替脈衝，以沉積主體鎢層在該鎢成核層上，其中在步驟 (a) 期間之腔室壓力不大於10 Torr。

【0004】 該方法可更包含：(c) 使該基板同時暴露至還原劑及含鎢前驅物，以沉積第二主體鎢層。該方法亦可更包含：(d) 每實施步驟 (b) 之二或更多

循環，實施步驟 (c)，其中步驟 (b) 之一循環包含氫之脈衝及該含鎢前驅物之脈衝。

【0005】 在各種實施例中，在包含氫之脈衝及該含鎢前驅物之脈衝之複數循環中實施步驟 (b)，每一循環形成厚度至少約 $0.3\text{\AA}$ 之次單層。

【0006】 在步驟 (a) 中之該含鎢前驅物可不同於在步驟 (b) 中之該含鎢前驅物。在某些實施例中，在步驟 (a) 中之該含鎢前驅物為無氟。

【0007】 該已沉積鎢之拉伸應力可為每 $500\text{\AA}$ 沉積小於約 1 GPa 。

【0008】 另一態樣關於在基板上沉積鎢之方法，包含：(a) 沉積鎢層在該基板上，其係藉由：(i) 使該基板暴露至還原劑；及 (ii) 使該基板暴露至無氟含鎢前驅物；及 (b) 在複數循環中沉積主體鎢層，該等循環包含：(i) 使該基板暴露至氫 (H_2)；(ii) 使該基板暴露至含鎢前驅物；及 (iii) 重複步驟 (i) 至步驟 (ii) 一或更多循環，以沉積該主體鎢層。

【0009】 在某些實施例中，無氟含鎢前驅物係選自於由金屬-有機含鎢前驅物、鎢氯化物、及六羰鎢所組成之群組。

【0010】 在各種實施例中，無氟含鎢前驅物為六氯化鎢。在各種實施例中，無氟含鎢前驅物為五氯化鎢。

【0011】 在步驟 (a) 中之該鎢層可沉積至在約 $2\text{\AA}$ 與約 $100\text{\AA}$ 之間之厚度。在步驟 (b) 中之每一循環可形成厚度至少約 $0.3\text{\AA}$ 之次單層。

【0012】 另一態樣關於填充特徵部之方法，包含：(a) 使基板暴露至氫及含鎢前驅物之交替脈衝，以沉積主體鎢層在該基板上；及 (b) 使該基板同時暴露至含鎢前驅物及還原劑，以沉積第二主體鎢層在該基板上。

【0013】 在各種實施例中，步驟 (a) 及步驟 (b) 係順序地重複。

【0014】 在步驟 (b) 中之該含鎢前驅物可為無氟含鎢前驅物，該無氟含鎢前驅物係選自於由金屬-有機含鎢前驅物、鎢氯化物、及六羰鎢所組成之群組。

【0015】 在某些實施例中，在步驟 (a) 中之含鎢前驅物係不同於在步驟 (b) 中之含鎢前驅物。

【0016】 另一態樣關於用於處理基板之設備，包含：(a) 至少一處理腔室，包含用以支承基板之基座；(b) 至少一排氣口，用以耦接至真空；(c) 一或更多處理氣體入口，耦接至一或更多處理氣體來源；及 (d) 控制器，用以控制在該設備中之操作，包含機械可讀指令以用於：(i) 以交替脈衝的方式引入還原劑及含鎢前驅物至該處理腔室；及 (ii) 以交替脈衝的方式引入氫及含鎢前驅物至該處理腔室，其中在步驟 (i) 期間之腔室壓力不大於10 Torr。

【0017】 另一態樣關於用於處理基板之設備，該設備包含：(a) 至少一處理腔室，包含用以支承基板之基座；(b) 至少一排氣口，用以耦接至真空；(c) 一或更多處理氣體入口，耦接至一或更多處理氣體來源；及 (d) 控制器，用以控制在該設備中之操作，包含機械可讀指令以用於：(i) 以交替脈衝的方式引入氫及含鎢前驅物至該處理腔室，以沉積主體鎢層；及 (ii) 同時引入含鎢前驅物及還原劑至該處理腔室，以沉積第二主體鎢層。該控制器可更包含機械可讀指令以用於：順序地重複步驟 (i) 及步驟 (ii)。

【0018】 這些及其它態樣將參考著圖式而進一步描述於下。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1A為在基板上之示例性膜之概要圖。

【0020】 圖1B-1H為各種結構之概要範例，可根據所揭露的實施例而沉積鎢在該等結構中。

【0021】圖2A及2B為處理流程圖，繪示根據所揭露實施例之方法之操作。

【0022】圖2C為時序序列圖，顯示根據所揭露實施例之方法中之示例性循環。

【0023】圖3A-3J為概要圖，說明根據所揭露實施例之膜沉積機制之範例。

【0024】圖3K為處理流程圖，繪示根據所揭露實施例之方法之操作。

【0025】圖4為概要圖，說明用以執行所揭露實施例之示例性處理工具。

【0026】圖5為概要圖，說明用以執行所揭露實施例之示例性處理站。

【0027】圖6繪示各種時序序列圖。

【0028】圖7-11B為實驗結果圖。

【實施方式】

【0029】在以下敘述中，提出數個具體細節以提供對本發明實施例之徹底了解。本發明可在缺少這些具體細節之一部份或所有之情況下實施。在其它情況下，已為人所熟知的處理步驟將不再詳述，以免不必要地使本發明失焦。本發明將結合具體實施例進行說明，但應當了解，其並非意圖將本發明侷限於該等實施例。

【0030】特徵部之鎢（W）填充通常使用在半導體元件製造中，以形成電接觸點。當使用更小技術節點及更複雜圖案結構之元件大小時，鎢填充面臨各種挑戰。一挑戰為減少在所沉積鎢膜中之氟濃度或含量。相較於較大的特徵部，在鎢膜中具有與較大特徵部相同的氟濃度之較小特徵部對元件之效能影響更大。例如，特徵部愈小，所沉積的膜愈薄。因此，在沉積鎢膜中之氟更有可能擴散通過較薄的膜，因而可能造成元件失效。

【0031】一種防止氟擴散之方法包含，在沉積鎢之前沉積一或更多阻障層，以防止氟從鎢擴散至基板之其它層，例如氧化物層。例如，圖1A顯示沉積在基板上之層之示例性堆疊。基板190包含矽層192、氧化物層194（例

如，鈦氧化物（ TiO_x ）、四乙氧基矽烷（TEOS）氧化物、等）、阻障層196（例如鈦氮化物（ TiN ））、鎢成核層198、及主體鎢層199。沉積阻障層196以防止氟從主體鎢層199及鎢成核層198擴散至氧化物層。然而，當元件縮小，阻障層變得更薄，氟仍然可能從所沉積的鎢層擴散。雖然在較高溫實施之主體鎢化學氣相沉積產生較低的氟含量，但這樣的膜具有不佳的階梯覆蓋率。

【0032】 另一挑戰為降低所沉積鎢膜中之電阻。相較於較厚的膜，較薄的膜傾向於具有較高的電阻。當特徵部變得較小，由於在較薄的鎢膜中之散射效應，鎢接觸窗或線電阻會增加。低電阻率鎢膜使積體電路設計之電力損失及過熱最小化。鎢成核層之電阻率通常高於上方的主體層。沉積在接觸窗、介層窗及其它特徵部中之阻障層亦可能具有高電阻率。此外，薄阻障及鎢成核膜佔據較小特徵部之較大比例，增加了特徵部之整體電阻。鎢膜之電阻率決取於所沉積膜之厚度，由於邊界效應，當厚度減少時，電阻率增加。

【0033】 另一挑戰為減少所沉積膜上之應力。較薄的鎢膜傾向於具有較大的拉伸應力。用於藉由化學氣相沉積以沉積主體鎢膜之習知技術具有大於2.5 GPa（對於200Å之膜）之拉伸應力。高熱拉伸應力造成基板之捲曲，其造成後續處理之困難。例如，後續處理可包含化學機械平坦化、材料之沉積、及/或夾持基板至基板支座以實施腔室中之處理。然而，這些處理通常仰賴著基板是平的，且捲曲的基板造成非均勻的處理或無法處理基板。雖然有現存的方法以減少在其它材料膜中之應力，例如退火，但一旦鎢被沉積，由於鎢之高熔點，其不具有表面移動性以容許晶粒之移動或改變。

【0034】本文中提出使用順序CVD (sequential CVD) 處理以沉積具有低氟濃度之鎢膜之方法。所沉積的膜亦可能具有低應力。方法涉及，以複數循環的方式引入氫及含鎢前驅物（例如六氟化鎢）。所揭露的實施例可與其它鎢沉積處理結合，以沉積具有實質較低氟含量（相較於藉由習知CVD所沉積）之低應力鎢膜。例如，順序CVD處理可與在低壓之成核層沉積、無氟鎢層沉積、及/或非順序CVD處理相結合。所揭露的實施例具有各種應用。方法可使用於以高階梯覆蓋率而沉積鎢至特徵部中，並且亦可使用於沉積鎢至3D NAND及垂直NAND結構中，包括具有深溝槽之結構中。

【0035】順序CVD處理與非順序CVD、脈衝式CVD、原子層沉積 (ALD) 及成核層沉積有所區別。非順序CVD處理涉及同時暴露至二反應物，俾使二反應物在沉積期間同時流動。例如，主體鎢之沉積可藉由使基板同時暴露至氫 (H_2) 及六氟化鎢 (WF_6) 足以填充特徵部之一持續時間。在暴露期間，氫及 WF_6 進行反應以沉積鎢至特徵部中。在脈衝式CVD處理中，一反應物係持續地流動，而另一反應物係脈衝式提供，但在沉積期間基板係暴露至反應物兩者，以在每一脈衝期間沉積材料。例如，基板可暴露至 H_2 之持續流動，而 WF_6 係脈衝式提供，在脈衝期間 WF_6 及 H_2 進行反應以沉積鎢。

【0036】相較之下，順序CVD處理係執行獨立的暴露至每一反應物，俾使在沉積期間該等反應物並非同時流入腔室中。而是，以短暫分離的脈衝依序將每一反應物流動引入至放置著基板之腔室，以循環的方式重複一或更多次。通常，一循環為用以執行一次表面沉積反應之最小操作組。一循環之結果為在基板表面上產生至少一部分膜層。順序CVD之循環係進一步描述於下。

【0037】 ALD及成核層沉積亦涉及，以循環的方式使基板暴露至二反應物之短暫分離脈衝。例如，在ALD循環中，使第一反應物流至腔室中，吹淨腔室，使第二反應物流至腔室中，再度吹淨腔室。典型地，重複這樣的循環以建立膜厚。在習知的ALD及成核層沉積循環中，第一反應物流動構成自限制反應中之第一“劑量（dose）”。例如，基板包含數目有限的活性位置，第一反應物吸附至基板之活性位置上並且使表面飽和，第二反應物與吸附層進行反應，以在循環中一層一層地沉積材料。

【0038】 然而，在順序CVD中，反應物不必然吸附在基板上之活性位置上，且在某些實施例中，反應可能不是自限制的。例如，使用在順序CVD中之反應物可能具有低吸附率。此外，當引入第二反應物時，在基板表面上之反應物可能不必然與第二反應物進行反應。而是，在順序CVD之某些實施例中，在基板上之某些反應物在循環期間保持未反應，且直到後來的循環才進行反應。某些反應物可能由於化學計量性質、立體阻礙、或其它效應而不反應。

【0039】 本文所述之方法係實施於可能放置在腔室中之基板上。基板可為矽晶圓，例如200-mm晶圓、300-mm晶圓、或450-mm晶圓，包含其上沉積著一或更多材料層（例如，介電、導電或半導體材料層）之晶圓。基板可具有特徵部，例如介層窗或接觸窗孔，其特徵可為狹窄及/或凹陷開口、特徵部內之收縮部、及高深寬比之一或更多者。特徵部可形成在上述層之一或更多者中。例如，特徵部可至少部分地形成在介電層中。在某些實施例中，特徵部之深寬比可為至少約2:1、至少約4:1、至少約6:1、至少約10:1或更高。特徵部之一範例為在半導體基板或基板上之一層中之孔洞或介層窗。

【0040】 圖1B-1H為各種結構之概要範例，可根據所揭露的實施例而沉積鎢在該等結構中。圖1B顯示待以鎢填充之垂直特徵部101之橫剖面圖之範例。該特徵部可包含在基板103中之特徵部孔105。孔105或其它特徵部之靠近開口之尺寸（例如，開口直徑或線寬）可介於約10 nm至500 nm之間（例如，介於約25 nm至300 nm之間）。特徵部孔105可稱為未填充特徵部或直接稱為特徵部。該特徵部及任何特徵部之部份特徵為延伸穿過特徵部長度之軸118，垂直定向的特徵部具有垂直軸而水平定向的特徵部具有水平軸。

【0041】 在某些實施例中，特徵部為在3D NAND結構中之溝槽。例如，基板可包含具有至少60條線之字元線結構，具有18至48層，溝槽至少200Å深。另一範例為在基板或層中之溝槽。特徵部可具有任何深度。在各種實施例中，特徵部可具有底層，例如阻障層或黏著層。底層之非限制範例包含介電層及導電層，例如矽氧化物、矽氮化物、矽碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、及金屬層。

【0042】 圖1C顯示具有凹陷（re-entrant）輪廓之特徵部101之範例。凹陷輪廓係由特徵部之底部、封閉端、或內部變窄至特徵部開口之輪廓。根據各種實施例，輪廓可逐漸變窄及/或包含懸伸部（overhang）於特徵部開口處。圖1C顯示後者之範例，底層113做為特徵部孔105之側壁或內表面之襯墊。底層113可為，例如，擴散阻障層、黏著層、成核層、該等層之組合、或任何其它適合的材料。底層113之非限制範例可包含介電層及導電層，例如矽氧化物、矽氮化物、矽碳化物、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、及金屬層。在特定實行例中，底層可為Ti、TiN、WN、TiAl、及W之一或多者。底層113形成懸伸部115，俾使底層113在靠近特徵部101之開口之厚度比在特徵部101內部之厚度更厚。

【0043】 在某些實行例中，可填充其內具有一或更多收縮部之特徵部。圖1D顯示具有收縮部之各種填充特徵部之視圖之範例。圖1D之範例 (a)、(b)、及 (c) 其中每一者包含收縮部109於該特徵部內之中間點。收縮部109可為，例如，在約15 nm-20 nm之間之寬度。在使用習知技術將鎢沉積於特徵部中之期間，收縮部可能造成夾止，已沉積的鎢在特徵部之該部分被填充前，阻擋進一步的沉積通過收縮部，導致在特徵部中出現空隙。範例 (b)更包含襯墊阻障懸伸部115於特徵部開口處。這樣的懸伸部亦可為潛在的夾止點。範例 (c) 包含收縮部112，收縮部112比範例 (b)之懸伸部115更遠離場區。

【0044】 亦可填充水平特徵部，例如在3-D記憶體結構中之水平特徵部。圖1E顯示包含收縮部151之水平特徵部150之範例。例如，水平特徵部150可為在VNAND結構中之字元線。

【0045】 在某些實行例中，收縮部可能由在VNAND或其它結構中存在之支柱所造成。例如，圖1F顯示在VNAND或垂直整合記憶體 (VIM) 結構148中之支柱125之平面圖，而圖1G顯示支柱125之橫剖面圖之簡化概要圖。圖1F中之箭頭代表沉積材料；由於支柱125設置於區域127與氣體入口或其它沉積來源之間，相鄰的支柱可能產生收縮部151，造成區域127之無空隙填充之挑戰。

【0046】 可藉由，例如，在基板100上沉積交替的層間介電層129及犧牲層（未顯示）之堆疊及選擇性蝕刻犧牲層而形成結構148。層間介電層可為，例如，矽氧化物及/或矽氮化物層，而犧牲層為可以蝕刻劑進行選擇性蝕刻之材料。接著可進行蝕刻及沉積處理，以形成支柱125，其可包含已完成記憶體元件之通道區域。

【0047】 基板100之主表面可在x及y方向上延伸，而支柱125在z方向上定向。

在圖1F及圖1G之範例中，支柱125係以偏移之方式配置，俾使在x方向上直接相鄰之支柱125在y方向上係彼此偏移，反之亦然。根據各種實行例，支柱（以及由相鄰支柱所形成之對應的收縮部）可以任何數量之方式加以配置。此外，支柱125可為任何形狀，包含圓形、正方形、等。支柱125可包含環形的半導體材料、或圓形（或正方形）的半導體材料。閘極介電質可包圍該半導體材料。在每一層間介電層129之間之區域可以鎢加以填充；因此，結構148具有待填充之複數堆疊的水平定向特徵部，其延伸於x及或y方向。

【0048】 圖1H提供，例如，VNAND或包含支柱收縮部151之其它結構之水平特徵部的視圖之另一範例。圖1H中之範例為末端開放式，待沉積之材料能夠由箭頭所示之兩側水平地進入。（應當注意，圖1H中之範例可視為以2D加以描繪之3D結構特徵部，圖1H為待填充區域之橫剖面圖，且圖中所示之支柱收縮部代表平視圖而非橫剖面圖中可看到之收縮部）。在某些實行例中，3-D結構之特徵可為待填充區域沿著二維或三維（例如在圖1G之範例中之x及y或x、y及z方向）延伸，且相較於填充沿著一維或二維延伸之孔或溝槽，此填充可帶來更多挑戰。例如，控制3-D結構之填充十分具有挑戰性，因為複數沉積氣體可從數個維度進入特徵部。

【0049】 對於水平定向及垂直定向特徵部之特徵部填充之範例係描述於

下。應當注意，在大部分的情況中，範例係適用於水平定向或垂直定向特徵部兩者。此外，亦應注意，在以下的敘述中，用語“橫向”可用於表示與特徵部軸為大致正交之方向，而用語“垂直”表示大致沿著特徵部軸的方向。

【0050】雖然以下的敘述聚焦於鎢特徵部填充，但揭露內容之態樣亦可實行於以其它材料填充特徵部。例如，使用本文中所述之一或更多技術之特徵部填充可用於以其它材料填充特徵部，包含其它含鎢材料（例如，鎢氮化物（WN）及鎢碳化物（WC））、含鈦材料（例如，鈦（Ti）、鈦氮化物（TiN）、鈦矽化物（TiSi）、鈦碳化物（TiC）及鈦鋁化物（TiAl））、含鉭材料（例如，鉭（Ta）及鉭氮化物（TaN））、及含鎳材料（例如，鎳（Ni）及鎳矽化物（NiSi））。再者，本文中所揭露的方法及設備並非侷限於特徵部填充，而可使用於沉積鎢在任何合適的表面上，包含在平坦表面上形成無圖案膜。

【0051】圖2A提供根據所揭露實施例所實施之方法之處理流程圖。圖2A之操作202-210係實施以藉由ALD而沉積鎢成核層。在本文中所述之各種實施例中，實施操作202-210之壓力係低於操作280。例如，操作202-210可在小於約10 Torr之低壓下實施。在某些範例中，操作202-210在約10 Torr之壓力、或約3 Torr之壓力下實施。不受限於特定理論，吾人認為，由於膜沉積時在腔室中之含氟前驅物之較低分壓，使得較少的氟被併入膜中，所以在低壓下實施操作202-210會減少在沉積鎢膜中之氟濃度。在申請日為2015年5月27日之美國專利申請案第14/723,275號中，進一步描述在低壓下沉積鎢成核層以達成低氟濃度之沉積鎢之處理之範例。

【0052】在操作202中，使基板暴露至含鎢前驅物，例如WF₆。為了在本文中說明之目的，雖然使用WF₆做為含鎢前驅物之範例，但應當了解，其它含鎢前驅物可能適合用來實施所揭露的實施例。例如，可使用金屬-有機含鎢前驅物。亦可使用有機-金屬前驅物及無氟前驅物，例如MDNOW（甲基環戊二烯-二羰基亞硝醯-鎢）及EDNOW（乙基環戊二烯-二羰基亞硝醯-鎢）。含鎢前驅物可包含這些化合物之組合。在某些實施例中，在操作

202期間，可使載氣流入，例如氮（N₂）、氬（Ar）、氦（He）、或其它惰性氣體。

【0053】 操作202之實施可進行任何合適的持續期間及在任何合適的溫度。

在某些範例中，實施操作202之持續期間可在約0.25秒與約30秒、約0.25秒與約5秒、或約0.5秒與3秒之間。在某些實施例中，實施此操作之持續期間可能足以使基板表面上之活性位置達到飽和。

【0054】 在操作204中，選擇性地吹淨腔室，以移除未吸附至基板表面之過量WF₆。吹淨（purge）之實施可藉由使惰性氣體在固定壓力下流動，藉此而降低腔室之壓力並且在開始另一氣體暴露之前維持腔室之壓力。

【0055】 在操作206中，使基板暴露至還原劑，以沉積鎢成核層。還原劑可為硼烷、矽烷或鍺烷。硼烷之範例包含甲硼烷（BH₃）、二硼烷（B₂H₆）、三硼烷、烷基硼烷、胺基硼烷、碳硼烷、及鹵硼烷。矽烷之範例包含甲矽烷（SiH₄）、二矽烷（Si₂H₆）、三矽烷（Si₃H₈）、烷基矽烷、胺基矽烷、碳矽烷、及鹵矽烷。鍺烷包含Ge_nH_{n+4}、Ge_nH_{n+6}、Ge_nH_{n+8}及Ge_nH_m，其中n是1至10之整數，且n是與m不同之整數。亦可使用其它鍺烷，例如，烷基鍺烷、胺基鍺烷、碳鍺烷、及鹵鍺烷。通常，鹵鍺烷可能不具有明顯的還原能力，但可能有處理條件及含鎢前驅物適合於使用鹵鍺烷之膜生成。

【0056】 操作206之實施可進行任何合適的持續期間。在某些範例中，示例性持續期間包含在約0.25秒與約30秒、約0.25秒與約5秒、或約0.5秒與3秒之間。在某些實施例中，此操作可能足以與在基板表面上之WF₆吸附層進行反應。實施操作206之持續期間可能超出這些示例性範圍。在某些實施例中，可使用載氣，例如，氬（Ar）、氦（He）或氮（N₂）。

【0057】 在操作206之後，可能有選擇性的吹淨步驟，以吹淨仍然為氣相且未與特徵部表面上之 WF_6 進行反應之過量還原劑。吹淨之實施可藉由使惰性氣體在固定壓力下流動，藉此而降低腔室之壓力並且在開始另一氣體暴露之前維持腔室之壓力。

【0058】 在操作210中，判定鎢成核層是否已經沉積至適當厚度。若不是的話，則重複操作202-208直到在特徵部表面上沉積期望厚度之鎢成核層。操作202-208之每一重複可稱之為ALD“循環”。在某些實施例中，可能顛倒操作202及206之順序，俾使還原劑先被導入。

【0059】 在鎢成核層沉積至適當厚度之後，在操作280中，藉由順序CVD以沉積主體鎢。在各種實施例中，實施操作280之壓力可大於在操作202-210期間之壓力。例如，實施操作280之壓力可大於或等於約10 Torr，例如約10 Torr、或約40 Torr。

【0060】 圖2B提供可在操作280期間實施之操作之處理流程圖。應當注意，可在不實施圖2A之操作之情況下實施圖2B之操作。圖2C提供時序次序圖，以描繪在處理200中之順序CVD之示例性循環。圖3A-3J係順序CVD之循環之示例性機制之概要圖。

【0061】 在圖2B之操作282中，使基板暴露至還原劑，例如 H_2 。此操作可稱之為“脈衝”或“劑量”，其可能在本文中交替地使用。在本文所述之實施例中， H_2 係提供做為示例性還原劑，但應當了解，可使用其它還原劑，包含矽烷、硼烷、鎢烷、磷、含氫氣體、及其組合。與非順序CVD不同， H_2 係以脈衝式提供而不流入另外的反應劑。在某些實施例中，可流入載氣。載氣可為關於圖2A中之操作206所述之載氣其中任一者。操作282之實施可進行任何合適的持續期間。在某些範例中，示例性持續期間包含在約0.25秒與約30秒、約0.25秒與約5秒、或約0.5秒與3秒之間。

【0062】圖2C顯示在沉積循環211A中之 H_2 劑量220A，其可對應至圖2B之操作282。在 H_2 劑量220A期間，載氣流入、脈衝式提供還原劑、且關閉 WF_6 流動。

【0063】圖3A描繪示例性機制，其中將 H_2 引入至基板300，基板300上沉積有鎢成核層301。將氣態氫（311a及311b）引入，且某些 H_2 （313a及313b）係在鎢成核層301之表面上，但可能不必然吸附至表面上。例如， H_2 可能不必然化學吸附至成核層301上，但在某些實施例中，可能物理吸附至成核層301之表面上。

【0064】回到圖2B，在操作284中，吹淨腔室。此吹淨操作可移除仍然為氣相之過量 H_2 。吹淨之實施可藉由使惰性氣體在固定壓力下流動，藉此而降低腔室之壓力並且在開始另一氣體暴露之前維持腔室之壓力。腔室之吹淨可進行任何合適的持續期間，例如，在約0.1秒與約3秒之間之持續期間。圖2B之操作284可對應至圖2C之吹淨階段240A。如圖2C所示，在吹淨階段240A期間，使載氣流動但關閉 H_2 流動及 WF_6 流動。圖3B顯示示例性圖式，其中先前為氣態之氫（圖3A中之311a及311b）從腔室中被吹除，而先前在表面上之氫（313a及313b）維持在鎢成核層301之表面上。

【0065】回到圖2B，在操作286中，使基板暴露至含鎢前驅物（例如， WF_6 ），以在基板上形成次單層膜。在各種實施例中，在此操作期間， WF_6 流動至腔室在約0.1秒與約3秒之間、或約0.5秒之持續期間。在某些實施例中，在用劑（dosing）之前，可使 WF_6 轉向以填充氣體管線及管線變更。在某些實施例中， WF_6 流至腔室但不與在基板表面上之所有 H_2 分子完全反應。操作286可對應至圖2C中之 WF_6 劑量260A。如圖2C所示，在 WF_6 劑量260A期間，使載氣流動，關閉 H_2 流動，以及開啟 WF_6 流動。

【0066】圖3C顯示圖2B之操作286之示例性概要圖。在圖3C中，使基板暴露至 WF_6 ，一些 WF_6 是氣態（331a及331b），而一些 WF_6 在基板表面處或附近（323a及323b）。

【0067】在圖2B之操作286期間，一些 WF_6 可與來自先前劑量且留存在表面上之 H_2 進行反應。如圖3D所示， WF_6 可與 H_2 進行反應，以暫時形成中間產物343b，藉此在圖3E中，中間產物343b完全反應以留下鎢390在基板300之表面上之成核層301上，且 HF 為氣態（351a及351b，例如）。

【0068】在圖2B之操作286期間，一些 WF_6 可能不與來自先前劑量且留存在表面上之 H_2 完全反應。如圖3D所示， WF_6 可能與 H_2 部分反應，以形成中間產物343a，藉此在圖3E中，中間產物343a維持部分反應在基板300之表面上之成核層301上。對於鎢成核層之沉積而言，由於活化能障壁及立體效應，涉及 WF_6 及 H_2 之反應機制可能慢於在硼烷或矽烷或鍍烷與 WF_6 之間之反應。例如，不受限於特定理論， WF_6 之化學計量可使用至少三個 H_2 分子以與一個 WF_6 分子進行反應。有可能， WF_6 與 H_2 分子部分反應，而不是形成鎢，而形成中間產物。例如，此可能發生於沒有足夠的 H_2 在其附近以根據化學計量原理（例如，三個 H_2 分子用於與一個 WF_6 分子進行反應）與 WF_6 進行反應，因此留下中間產物343a於基板表面上。

【0069】在圖2B之操作286期間，一些 WF_6 可能完全不與 H_2 進行反應，而可能物理吸附至沒有 H_2 物理吸附或留存之基板表面上。在某些實施例中， WF_6 可留存在基板表面上，但可能不物理吸附或化學吸附至該表面。

【0070】藉此，在許多實施例中，圖2B之操作286可能形成鎢之次單層。例如，在實施操作282-286之後，可能沉積厚度約 $0.3 \text{ \AA}$ 之次單層。

【0071】在圖2B之操作288中，吹淨腔室，以從腔室移除未反應的副產物以及氣相之 WF_6 。在某些實施例中，在操作288中之太短的吹淨持續期間可

能增加非順序CVD反應特性，因此將沉積應力較高的膜。在某些實施例中，吹淨持續期間在約0.1秒與約2秒之間，並且可能防止由於WF₆對鎢表面之低吸附率而從基板表面移除所有的WF₆。在某些實施例中，吹淨持續期間在約0.1秒與約15秒之間，例如約7秒。例如，對於3D NAND結構之製造而言，在操作288期間，可對腔室進行吹淨約7秒。吹淨持續期間取決於基板及應力。

【0072】圖2B之操作288可對應至圖2C之吹淨階段270A。如圖2C所示，吹淨階段270A結束沉積循環211A。圖3F提供當吹淨腔室時，基板之示例性概要圖。應當注意，化合物343c可為已形成但未完全反應之中間產物，而一些鎢390可能形成在基板上。每一循環藉此而形成鎢之次單層於基板上。

【0073】在某些實施例中，可能顛倒操作286及282，俾使在操作282之前實施286。在某些實施例中，可在操作286之前實施282。

【0074】在圖2B之操作290中，判定主體鎢是否已經沉積至適當厚度。若不是的話，則重複操作282-288直到沉積至期望厚度。在某些實施例中，重複操作282-288直到特徵部被填滿。在圖2C中，判定主體鎢尚未沉積至適當厚度，所以在沉積循環211B中重複圖2B之操作282-288，因而實施H₂劑量220B，接著是吹淨階段240B。實施WF₆劑量260B，接著是另一吹淨階段270B。

【0075】做為一範例，圖3G顯示在重複循環中之操作282，藉此，將氣態的H₂ 311c引入至基板，而基板上有沉積的鎢390及部分反應的中間產物343d。應當注意，引入的H₂現在可能與在基板上之中間產物343d完全反應，俾使已反應化合物343d留下沉積的鎢390b及390c，且形成氣態的副產物HF 351c及351d，如圖3H所示。一些H₂ 311c可能維持於氣態，而一

些 H_2 313c可能留在鎢層390a上。在圖3I中，吹淨腔室（藉此對應至圖2B之操作284、或圖2C之操作240B）、留下沉積的鎢390a, 390b, 390c及一些 H_2 313c。在圖3J中，再次引入 WF_6 ，俾使分子331c及323c可接著與 H_2 及基板吸附及/或反應。圖3J可對應至圖2B之操作286或圖2C之260B。在 WF_6 劑量之後，可再次吹淨腔室，並且可再次重複循環直到沉積至鎢之期望厚度。

【0076】 使用所揭露實施例所沉積之鎢膜具有低氟濃度，例如比藉由非順序CVD所沉積之鎢之氟濃度低約兩個數量級。根據硬體或處理修改，可改變沉積條件，例如溫度、脈衝時間、及其它參數。膜之總拉伸應力可小於約1 GPa。

【0077】 圖3K提供根據所揭露實施例所實施之方法之處理流程圖。在操作280中，藉由順序CVD以沉積主體鎢。處理條件及化學品可為上述之關於圖2B及3A-3J其中任一者。在操作299中，藉由非順序CVD以沉積主體鎢。在非順序CVD期間，使基板同時暴露至含鎢前驅物及還原劑以沉積主體鎢。示例性含鎢前驅物包含含氟前驅物（例如， WF_6 ）、含氯前驅物（例如， WCl_x ）、及六羰鎢（ $\text{W}(\text{CO})_6$ ）。示例性還原劑包含氫。在某些實施例中，非順序CVD之沉積係藉由使基板暴露至 WF_6 及 H_2 。操作280及299可依序實施，或者，在實施操作299之前或之後，可實施任何操作280一或更多次。在某些實施例中，操作280及299可以脈衝的方式實施，俾使每實施操作280二或更多循環再實施操作299。因此，可使用順序CVD及非順序CVD之結合而沉積主體鎢。

【0078】 所揭露的實施例可在鎢沉積處理中具有各種應用。例如，在某些實施例中，特徵部之填充可藉由交替還原劑（例如，硼烷、矽烷、或鍍烷）

及 WF_6 之脈衝之ALD循環以沉積鎢成核層，接著藉由上述之關於圖2B之順序CVD以沉積主體鎢。

【0079】 在另一範例中，在某些實施例中，鎢成核層之沉積可使用還原劑及 WF_6 之ALD循環，接著使用利用還原劑及無氟含鎢前驅物（例如，金屬-有機鎢前驅物）之無氟鎢CVD、及如上述之關於圖2B之順序CVD之組合以沉積主體鎢。無氟鎢前驅物亦可包含鎢羰化合物（ $\text{W}(\text{CO})_6$ ）及鎢氯化物（ WCl_x ），例如五氯化鎢（ WCl_5 ）及六氯化鎢（ WCl_6 ）。

【0080】 在另一範例中，可藉由交替還原劑及 WF_6 之脈衝之ALD循環而將鎢成核層沉積在特徵部上，且可藉由在上述之關於圖2B之順序CVD與非順序CVD之間交替而沉積主體鎢。例如，可在非順序CVD之預定持續期間之間使用數個順序CVD循環而沉積主體鎢。在一特定範例中，主體鎢之沉積可使用約5個順序CVD循環，接著為5秒之非順序CVD，接著為5個順序CVD循環，及另一個5秒之非順序CVD。

【0081】 在另一範例中，特徵部之填充可藉由首先藉由交替還原劑及 WF_6 之脈衝之ALD循環而沉積鎢成核層，接著使用順序CVD而部分填充特徵部，以及藉由非順序CVD而填充其餘的特徵部。

【0082】 在另一範例中，特徵部之填充可藉由交替還原劑及 WF_6 之脈衝之ALD循環而沉積鎢成核層，接著藉由順序CVD而部分沉積主體鎢，及藉由無氟鎢之CVD（例如，使用金屬-有機鎢前驅物）而完成主體填充。例如，可實施數個順序CVD循環以用主體鎢而部分填充特徵部，接著藉由使用同時暴露至MDNOW及 H_2 之CVD以填充其餘的特徵部。應當注意，在某些實施例中，特徵部之填充可能沒有沉積成核層，但成核層可協助減少主體鎢之生長延遲。

【0083】 應當了解，可使用本文中所述之應用之各種組合以沉積鎢，且方法不限於本文中所提出之範例。例如，可使用含氯鎢前驅物 (WCl_x) (例如，五氯化鎢 (WCl_5) 及六氯化鎢 (WCl_6)，而不是使用在本文所述之實施例中之 WF_6 或與 WF_6 一起使用。

【0084】 在各種實施例中，在沉積成核層之前，可實施浸泡 (soak) 或表面處理操作。示例性浸泡或表面處理包含，將基板暴露至甲矽烷 (SiH_4)、二矽烷 (Si_2H_6)、三矽烷 (Si_3H_8)、鍺烷 (GeH_4)、氬 (Ar)、六氟化鎢 (WF_6)、二硼烷 (B_2H_6)、氫 (H_2)、氮 (N_2) 氣、或其組合。在某些實施例中，可使用一或更多氣體以浸泡基板。例如，在某些實施例中，基板可於第一持續期間暴露至矽烷，接著於第二持續期間暴露至二硼烷。這樣的操作亦可重複複數循環。在另一範例中，基板可於第一持續期間暴露至二硼烷，接著於第二持續期間暴露至矽烷。在另一範例中，基板可於第一持續期間暴露至二硼烷，接著於第二持續期間暴露至氬。在另一範例中，基板可於第一持續期間暴露至矽烷，接著於第二持續期間暴露至氬。在某些實施例中，基板可暴露至氮氣並結合上述浸泡處理其中任一者。在所揭露實施例其中任一者中，在一或更多浸泡操作之間可對於放置著基板之腔室進行吹淨。可藉由使惰性氣體 (例如氬) 流至腔室中以實施吹淨。例如，在一範例中，基板可於第一持續期間暴露至二硼烷，接著可吹淨腔室，且接著基板可於第二持續期間暴露至矽烷。

【0085】 藉由在含鎢前驅物與還原劑之間交替，可在主體鎢層之沉積之前根據某些所揭露實施例而沉積成核層，還原劑例如為甲矽烷 (SiH_4)、二矽烷 (Si_2H_6)、三矽烷 (Si_3H_8)、鍺烷 (GeH_4)、或二硼烷 (B_2H_6)。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝而沉積成核層。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷

之交替脈衝而沉積成核層。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷之交替脈衝，因而沉積成核層。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝，因而沉積成核層。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝，因而沉積成核層。在某些實施例中，可藉由使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及矽烷之交替脈衝，接著使基板暴露至含鎢前驅物及二硼烷之交替脈衝，因而沉積成核層。在所揭露實施例之任一者中，在用以沉積成核層之一或更多劑量操作之間，可對於放置著基板之腔室進行吹淨。可藉由使惰性氣體（例如氬）流至腔室中以實施吹淨。可使用任何合適的惰性氣體以進行吹淨。例如，在某些實施例中，基板可暴露至含鎢前驅物之脈衝，接著可吹淨腔室，接著基板可暴露至矽烷之脈衝，並且可再次吹淨腔室，可以循環的方式重複這樣的操作。

【0086】 可使用在上述實行例之任一者中之成核層沉積可包含在整個成核沉積處理期間、或在矽烷劑量期間、或在二硼烷劑量期間、或在含鎢前驅物劑量（例如 WF_6 劑量）期間、或在任何吹淨時間共流氫（ H_2 ）、氬（ Ar ）、氮（ N_2 ）或其組合其中任一者。在某些實施例中，在藉由使基板暴露至甲矽烷、二矽烷、三矽烷、鍍烷、二硼烷、氫、六氟化鎢、氮、氬、及其組合其中任一者之成核生長期間或之後，可實施表面處理操作。例如，在成核層沉積期間，可使基板暴露至矽烷及 WF_6 之交替脈衝，接著使基板暴露至矽烷浸泡，接著使基板重新暴露至矽烷及 WF_6 之交替脈衝。可以循

環的方式實施這樣的操作。例如，在某些實施例中，可重複下述循環以沉積成核層： SiH_4 及 WF_6 之交替脈衝、及暴露至表面處理。

【0087】 在某些實施例中，成核層之沉積可藉由以任何先後順序、以一或更多循環使基板暴露至含鎢前驅物及下述氣體其中任何一或多者之任何組合：二硼烷、甲矽烷、二矽烷、三矽烷、氫、氮、及鍺烷（ GeH_4 ）。例如，在某些實施例中，成核層之沉積可藉由使基板暴露至二硼烷、使基板暴露至六氟化鎢、使基板暴露至甲矽烷、及使基板暴露至氫。可以一或更多循環而重複這樣的操作。在另一範例中，在某些實施例中，成核層之沉積可藉由使基板暴露至二硼烷、使基板暴露至氫、及使基板暴露至六氟化鎢。可以一或更多循環而重複這樣的操作。在另一範例中，在某些實施例中，成核層之沉積可藉由使基板暴露至氮、使基板暴露至二硼烷、及使基板暴露至六氟化鎢。可以一或更多循環而重複這樣的操作。在另一範例中，在某些實施例中，成核層之沉積可藉由使基板暴露至矽烷、使基板暴露至氮、及使基板暴露至六氟化鎢。可以一或更多循環而重複這樣的操作。在所述實施例之任一者中，在使用任何可利用氣體之成核循環之沉積之前、期間、或之後，可使基板暴露至表面處理及/或浸泡操作。在某些實施例中，在一或更多成核沉積處理之暴露期間，額外的氣體可與上述氣體其中任一者共流。在所揭露實施例之任一者中，在用以沉積成核層之一或更多劑量操作之間，可對於放置著基板之腔室進行吹淨。可藉由使惰性氣體（例如氫）流至腔室中以實施吹淨。可使用任何合適的惰性氣體以進行吹淨。

【0088】 主體鎢之沉積可使用本文中所揭露的實施例及申請日為2015年5月27日之美國專利申請案第14/723,275其中任一者，該美國專利申請案之全部內容係合併於此做為參考。在上述實例之任一者中，亦可週期性地

沉積主體鎢，而在主體沉積之間實施再成核及/或浸泡及/或表面處理及/或習知CVD沉積操作。例如，在某些實施例中，可使用上述之關於圖2B所揭露的實施例以沉積主體鎢，接著可暫停主體鎢沉積，接著使基板暴露至甲矽烷及 WF_6 或二硼烷及 WF_6 之交替脈衝以使基板表面再成核，接著可使用上述之關於圖2B所揭露的實施例而重新開始主體鎢沉積。可以任何數目之循環而重複這樣的操作。在另一範例中，在某些實施例中，可使用上述之關於圖2B所揭露的實施例以沉積主體鎢，接著可暫停主體鎢沉積，接著藉由使甲矽烷、二矽烷、三矽烷、鍺烷、二硼烷、氫、六氟化鎢、氮、氬、及其組合其中任一者流動而使基板暴露至浸泡或表面處理以處理基板表面，接著可使用上述之關於圖2B所揭露的實施例而重新開始主體鎢沉積。主體鎢沉積之實施可藉由使基板暴露至含鎢前驅物（例如 WF_6 ）及下述氣體其中任何一或多者：氫、甲矽烷、二矽烷、三矽烷、二硼烷、氮、氬、及鍺烷。亦可使用在上述之關於圖3K之順序CVD與習知CVD之組合而沉積主體鎢。習知CVD可在使用順序CVD以沉積主體鎢之前、期間（例如在順序與習知CVD之間之循環）或之後實施。

【0089】 在某些實施例中，在沉積主體鎢之前及在沉積成核層之後，可以任何合適的溫度對基板進行退火。在某些實施例中，在沉積主體鎢層之後，可以任何合適的溫度對基板進行退火。在某些實施例中，在主體鎢之沉積期間之中間時間內，可以任何合適的溫度對基板進行退火。可在任何合適的氣體環境中實施退火，例如包含下述氣體其中一或更多者之環境：含鎢氣體（例如 WF_6 ）、氫、甲矽烷、二矽烷、三矽烷、二硼烷、氮、氬、及鍺烷。

【0090】 在各種實施例中，在根據上述之關於圖2B所揭露的實施例之用於沉積主體鎢之含鎢前驅物及還原劑之劑量之前或之後，可對於放置著基板

之腔室進行抽氣或吹淨。在某些實施例中，延遲時間可併入至本文所述之順序CVD沉積之劑量或吹淨步驟中。在某些實施例中，一或更多氣體可在劑量或吹淨操作期間共流，使用一或更多下述氣體之任一者：WF₆、氫、甲矽烷、二矽烷、三矽烷、二硼烷、氮、氬、及鍺烷。

【0091】 在成核沉積期間之基板溫度可能不同於在上述關於圖2B之順序CVD期間之基板溫度。應當了解，基板溫度表示支承著基板之基座所設定之溫度。可在任何適合的壓力下實施所揭露的實施例，例如大於約10 Torr之壓力、或小於約10 Torr之壓力。對於多站腔室而言，每一基座可設定為不同溫度。在某些實施例中，每一基座可設定為相同溫度。在任一或全部根據所揭露實施例之上述操作其中任一者期間，基板可在站與站之間輪轉。在某些所揭露實施例之一或更多操作中，亦可調整腔室壓力。在某些實施例中，在成核沉積期間之腔室壓力與在主體沉積期間之腔室壓力不同。在某些實施例中，在成核沉積期間之腔室壓力與在主體沉積期間之腔室壓力相同。

【0092】 在上述暴露之任一者期間，氣體可為脈衝式提供或連續地流動。例如，在某些實施例中，在順序CVD操作之WF₆劑量期間，可在單一劑量期間脈衝式提供WF₆一或更多次。同樣地，在某些實施例中，在吹淨期間，可在單一吹淨操作期間脈衝式提供惰性氣體一或更多次。可於成核沉積之任何操作或主體沉積之任何操作或其任何組合期間實施這樣的脈衝式操作。在某些實施例中，可使用對於一或更多參數（例如壓力、流速、及溫度）之一或更多改變。在某些實施例中，在成核沉積或主體沉積或兩者之任何操作期間，可移動基座，俾能調整在基板與基座上之噴淋頭之間之間隙。基座之移動可結合一或更多參數（例如壓力、溫度、或流速）之改變。調整在基板與噴淋頭之間之間隙可能影響根據某些所揭露

實施例可使用之壓力、溫度、或流速。應當了解，本文中所述之任何處理可適用於與ALD有關之技術。

設備

【0093】 可使用任何合適的腔室以實現所揭露的實施例。示例性沉積設備包含各種系統，例如，位於Fremont, California之Lam Research Corp.之ALTUS[®] 及ALTUS[®] Max，或各種其它商業上可取得之處理系統之任一者。在某些實施例中，順序化學氣相沉積（CVD）可實施於第一站，第一站為設置在單一沉積腔室中之二、五、或甚至更多沉積站其中一者。因此，例如，在第一站，可使用在基板表面產生局部氣圈之個別的氣體供應系統，將氫（H₂）及六氟化鎢（WF₆）交替地引入至半導體基板之表面。另一站可用於無氟鎢沉積、或非順序CVD。另一站可用於在低壓沉積鎢成核層。二或更多站可用於在平行處理中沉積鎢。或者，晶圓可被索引為具有在二或更多站依序實施之順序CVD操作。

【0094】 圖4係適合執行根據實施例之鎢薄膜沉積處理之處理系統之方塊圖。系統400包含傳送模組403。傳送模組403提供乾淨的加壓環境，以當被處理基板在不同的反應器模組之間移動時，使被處理基板之污染之風險最小化。多站反應器409安裝在傳送模組403上，多站反應器409可執行原子層沉積（ALD）及根據實施例之順序CVD。在某些實施例中，多站反應器409亦可用於實施無氟鎢沉積及/或非順序CVD。反應器409可包含多個站411、413、415、及417，該等站可根據所揭露的實施例而依序執行操作。例如，反應器409可配置為使得站411藉由ALD而實施成核層沉積，站413實施順序CVD，站415實施無氟鎢沉積，站417實施非順序CVD。站可包含加熱的基座或基板支撐部、一或更多氣體入口或噴淋頭或分散

板。沉積站500之範例係描繪於圖5中，包含基板支撐部502及噴淋頭503。加熱器可設置在基座部分501之中。

【0095】 在傳送模組403上亦可安裝一或更多單站或多站模組407，其可執行電漿或化學（非電漿）預清潔。該模組亦可用於各種處理以，例如，準備用於沉積處理之基板。系統400亦包含一或更多晶圓來源模組401，其在處理之前及之後儲存晶圓。在常壓傳送腔室419中之常壓機械臂（未顯示）首先從來源模組401移動晶圓至裝載鎖室（loadlock）421。在傳送模組403中之晶圓傳送裝置（通常為機械臂單元）從裝載鎖室421移動晶圓至安裝於傳送模組403上之多個模組及在多個模組之間。

【0096】 在各種實施例中，系統控制器429用於在沉積期間控制處理條件。控制器429通常包含一或更多記憶體裝置及一或更多處理器。處理器可包含CPU或電腦、類比及/或數位輸入輸出連接、步進馬達控制器板等。

【0097】 控制器429可控制沉積設備之所有活動。系統控制器429執行系統控制軟體，包含用於控制特定處理之時序、氣體混合、腔室壓力、腔室溫度、晶圓溫度、射頻（RF）功率位準、晶圓卡盤或基座位置、及其它參數之指令集。在某些實施例中，可使用儲存於與控制器相聯之記憶體裝置中之其它電腦軟體。

【0098】 通常，具有與控制器429相聯之使用者介面。使用者介面可包括顯示螢幕、設備及/或處理條件之圖形軟體顯示、及使用者輸入裝置，例如指向裝置、鍵盤、觸控螢幕、麥克風等。

【0099】 系統控制邏輯可以任何適合的方式加以配置。通常，邏輯可被設計或配置於硬體及/或軟體中。用以控制驅動電路之指令可為硬編碼或被提供做為軟體。指令可由“程式設計”提供。應當了解，這樣的程式設計包含任何形式之邏輯，包含在數位訊號處理器、特殊應用積體電路、及具

有實現為硬體之特定演算法之其它裝置中之硬編碼邏輯。亦應了解，程式設計包含可在通用處理器上執行之軟體或韌體指令。系統控制軟體可以任何適合的電腦可讀程式設計語言加以編碼。

【0100】 在處理序列中用以控制含鍍還原劑脈衝、氫流動、及含鎢前驅物脈衝、及其它處理之電腦程式碼可以任何習知的電腦可讀程式設計語言加以撰寫：例如，組合語言、C、C++、巴斯卡（Pascal）、福傳（Fortran）、或其它。編譯目的碼或腳本係由處理器實行以執行在程式中所指定的任務。亦如所述，程式碼可為硬編碼。

【0101】 控制器參數係關於處理條件，例如，處理氣體成分及流率、溫度、壓力、冷卻氣體壓力、基板溫度、及腔室壁溫度。這些參數係以配方的形式提供給使用者，並且可利用使用者介面輸入。

【0102】 用於監控處理之訊號可由系統控制器429之類比及/或數位輸入連接提供。用於控制處理之訊號係輸出在沉積設備400之類比及數位輸出連接上。

【0103】 系統軟體可以許多不同的方式設計或配置。例如，可撰寫各種腔室元件副程式（subroutine）或控制物件，以控制執行根據所揭露的實施例之沉積處理所需的腔室元件之操作。為了此目的之程式或程式片段之範例包含基板定位碼、處理氣體控制碼、壓力控制碼、及加熱器控制碼。

【0104】 在某些實行例中，控制器429為系統之一部分，其可為上述範例之一部分。這樣的系統可包含半導體處理設備，包含一處理工具或複數處理工具、一腔室或複數腔室、用於處理之一平臺或複數平臺、及/或特定處理元件（晶圓基座、氣體流動系統等）。這些系統可與電子元件整合，電子元件係用於在半導體晶圓或基板處理之前、期間、及之後控制這些系統之操作。電子元件可稱之為“控制器”，其可控制該系統或該等系統

之各種元件或子部分。依據系統之處理需求及/或類型，控制器429可被程式化以控制本文中所揭露的任何處理，包含：處理氣體之運送、溫度設定（例如，加熱及/或冷卻）、壓力設定、真空設定、功率設定、在某些系統中之射頻（RF）產生器設定、RF匹配電路設定、頻率設定、流率設定、流體運送設定、位置及操作設定、出入一工具及其它轉移工具及/或與特定系統連接或接合之裝載鎖室之晶圓轉移。

【0105】 廣義而言，控制器可定義為具有用以接收指令、發出指令、控制操作、使清洗操作得以進行、使終點測量得以進行、及達成類似功能之各種積體電路、邏輯、記憶體、及/或軟體之電子元件。積體電路可包含儲存程式指令之韌體形式之晶片、數位訊號處理器（DSP）、定義為特殊應用積體電路（ASIC）之晶片、及/或一或更多微處理器、或執行程式指令（例如，軟體）之微控制器。程式指令可為以各種單獨設定（或程式檔案）之形式傳遞至控制器之指令，定義了用以在半導體晶圓上、或對半導體晶圓、或對系統實行特定處理之操作參數。在某些實施例中，操作參數可為由製程工程師所定義以在晶圓之一或更多層、材料、金屬、氧化物、矽、二氧化矽、表面、電路、及/或晶粒之製造期間內完成一或更多處理步驟之配方之一部分。

【0106】 在某些實行例中，控制器429可為電腦之一部分或耦接至電腦，電腦與系統整合、耦接至系統、以其它方式網路連接至系統、或其組合。例如，控制器429可在“雲端”中、或在允許晶圓處理之遠端控制之工廠主機電腦系統之全部或一部分中。電腦可使得對系統之遠端控制得以進行以監控製造操作之當前處理、檢驗過去製造操作之歷史記錄、檢驗複數製造操作之趨勢或效能評量、改變當前處理之參數、設置在當前處理之後之處理步驟、或開始新的處理。在某些範例中，遠端電腦（例如同

服器)可透過網路而將處理配方提供至系統,網路可包含區域網路或國際網路。遠端電腦可包含使用者介面,使用者介面使得參數及/或設定之輸入或程式化得以進行,該參數及/或設定接著從遠端電腦被傳遞至系統。在某些範例中,控制器接收數據形式之指令,指令為待於一或更多操作期間內執行之該等處理步驟其中每一者指定了參數。應當了解,該等參數可針對待執行之處理類型、及控制器與其接合或對其進行控制之工具類型。因此,如上所述,控制器可為分散式的,例如藉由包含以網路連接在一起並朝著共同目標(例如本文中所述之處理及控制)工作之一或更多獨立控制器。用於這樣的目標之分散式控制器之範例將是在腔室中之一或更多積體電路,該一或更多積體電路與位於遠端(例如,在平臺等級或做為遠端電腦之一部分)之一或更多積體電路通訊相結合,以控制腔室中之處理。

【0107】 非限制性地,示例性系統可包含電漿蝕刻腔室或模組、沉積腔室或模組、旋轉清洗腔室或模組、金屬鍍腔室或模組、清潔腔室或模組、斜邊蝕刻腔室或模組、物理氣相沉積(PVD)腔室或模組、CVD腔室或模組、ALD腔室或模組、原子層蝕刻(ALE)腔室或模組、離子植入腔室或模組、軌道腔室或模組、及關於或用於半導體晶圓之加工及/或製造之任何其它半導體處理系統。

【0108】 如上所述,取決於欲由工具所執行之處理步驟,控制器可與下列之一或多者通訊:其它工具電路或模組、其它工具元件、叢集工具、其它工具介面、相鄰工具、鄰近工具、位於工廠各處之工具、主電腦、另一控制器、或在半導體製造工廠中將晶圓容器移入及移出工具位置及/或裝載埠之材料傳送用工具。

【0109】 控制器429可包含各種程式。基板定位程式可包含用以控制腔室元件的程式碼，用以裝載基板至基座或卡盤上，以及控制基板與腔室其它部分（例如氣體入口及/或目標物）之間之距離。處理氣體控制程式可包含程式碼，用於控制氣體成分、流率、脈衝時間，及選用性地用於在沉積之前使氣體流至腔室中，以穩定腔室中之壓力。壓力控制程式可包含程式碼，用於藉由調節，例如，在腔室之排氣系統中之節流閥而控制腔室中之壓力。加熱器控制程式可包含程式碼，用以控制供應至用以加熱基板之加熱單元之電流。或者，加熱器控制程式可控制熱傳氣體（例如氮）遞送至晶圓卡盤。

【0110】 於沉積期間可被監控之腔室感測器之範例包含：質量流量控制器、壓力感測器（例如壓力計）、及位於基座或卡盤之熱電偶。適當編程的反饋及控制演算法可與來自這些感測器的資料一起使用以維持期望的製程條件。

【0111】 前文描述在單腔室或多腔室半導體處理工具中實行所揭露的實施例。本文所述之設備處理可結合微影圖案化工具或處理而使用，例如，用於半導體元件、顯示器、LED、太陽光電板等之製造或生產。通常，雖然不必然，這樣的工具處理將一起使用或執行於共同的製造設施內。膜之微影圖案化通常包含下列步驟之一些或全部，每個步驟以幾個可能的工具提供：（1）工作件（亦即基板）上光阻之塗佈，使用旋轉式或噴塗式工具；（2）光阻之固化，使用加熱板或加熱爐或UV固化工具；（3）以工具（例如晶圓步進機）使光阻暴露至可見光或UV光或x射線光；（4）使光阻顯影以便使用工具（例如溼式清洗台）選擇性地移除光阻並從而使其圖案化；（5）藉由使用乾式或電漿輔助蝕刻工具轉移光阻圖案至下

方膜或工作件中；及（6）使用工具（例如RF或微波電漿光阻剝除器）移除光阻。

實驗

實驗1

【0112】 實驗之實施係關於四個處理，用以在395°C及40 Torr之壓力下沉積主體鎢。在每一處理中，主體鎢係沉積在鎢成核層上，鎢成核層係使用交替二硼烷（B₂H₆）及六氟化鎢（WF₆）循環之原子層沉積（ALD）而沉積。圖6提供此四個處理其中每一者之示例性脈衝方案。在處理1中，H₂及WF₆同時且連續地流動至腔室中，如同在傳統的化學氣相沉積（CVD）期間。在處理2中，H₂係連續地流動，而WF₆係脈衝式提供（例如，脈衝式CVD）。在處理3中，WF₆係連續地流動，而H₂係脈衝式提供（例如，脈衝式CVD）。在處理4中，H₂及WF₆係使用如上述關於圖2B之方法（例如，順序CVD）而交替地以脈衝式提供。鎢成核層之厚度、及使用此四個處理其中每一者所沉積之膜之應力、非均勻性、及電阻率被測量及匯整在下列的表1中。

表1，電阻率及應力

處理	成核層厚度 (Å)	應力 (Mpa)	非均勻性 (%)	電阻率 (μohm-cm)
1	507	2251	10.89	13.32
2	533	2207	4.31	12.79
3	517	2275	41.56	13.20
4	673	1634	21.77	10.81

【0113】 如表1所示，使用處理4所沉積之鎢膜之應力及電阻率兩者明顯地低於使用處理1-3其中任一者所沉積之膜。

實驗2

【0114】 實驗之實施係關於用以在二基板上沉積主體鎢之處理，二基板皆包含鈦氮化物（TiN）阻障層及鎢成核層，鎢成核層係藉由交替B₂H₆及WF₆循環之ALD而沉積。一基板涉及使用非順序CVD之主體鎢沉積，涉及使基板在300°C下同時暴露至WF₆及H₂。另一基板涉及使用如上述關於圖2B之順序CVD之主體鎢沉積，涉及在10 Torr之腔室壓力下之WF₆及H₂之交替脈衝。對於基板兩者測量氟濃度。此實驗之條件係顯示在表2中。其結果係繪製在圖7中。

表2，實驗2之條件

	700 非順序 CVD	701 順序 CVD
阻障層	TiN	TiN
成核層	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 10 Torr
主體鎢層	CVD WF ₆ 及 H ₂ 300°C	順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr

【0115】 線700顯示具有藉由非順序CVD所沉積之鎢之基板之氟濃度。線701顯示具有藉由順序CVD所沉積之鎢之基板之氟濃度。在約350Å處之W/TiN界面線係表示在鎢成核層與TiN阻障層之間之界面。在約475Å處之

TiN/氧化物界面點線係表示在TiN阻障層與氧化物之間之界面。應當注意，在圖之y軸上之氟濃度係根據數量級，且順序CVD氟濃度701實質上低於非順序CVD氟濃度700，在某些基板深度處，氟濃度較低而達到兩個數量級。

實驗3

【0116】 實驗之實施係關於用以在不同壓力下於基板上沉積主體鎢之處。三基板之每一者包含TiN阻障層。一基板之鎢成核層之沉積係藉由在10 Torr下之B₂H₆及WF₆之ALD交替循環，接著藉由在300°C下使基板暴露至WF₆及H₂之主體鎢之CVD。另一基板之鎢成核層之沉積係藉由在10 Torr下之B₂H₆及WF₆之ALD交替循環，接著藉由在10 Torr下之WF₆及H₂之交替脈衝之主體鎢之順序CVD。第三基板之鎢成核層之ALD沉積係藉由在3 Torr下之B₂H₆及WF₆之交替循環，接著藉由在10 Torr下使用WF₆及H₂之交替脈衝之主體鎢之順序CVD。對於基板三者測量氟濃度。此實驗之條件係顯示在表3中。其結果係繪製在圖8中。

表3，實驗3之條件

	800 非順序 CVD	801 順序 CVD 在高壓	803 順序 CVD 在低壓
阻障層	TiN	TiN	TiN
成核層	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 10 Torr	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 3 Torr
主體鎢層	CVD	順序 CVD	順序 CVD

	WF ₆ 及 H ₂	WF ₆ /H ₂	WF ₆ /H ₂
	300°C	10 Torr	10 Torr

【0117】 線800表示第一基板之氟濃度，其中主體鎢係藉由非順序CVD而沉積。虛線801表示第二基板之氟濃度，其中在10 Torr下沉積成核層，接著藉由順序CVD以沉積主體鎢。點線803表示第三基板之氟濃度，其中在3 Torr下沉積成核層，接著藉由順序CVD以沉積主體鎢。結果顯示，低壓成核層接著順序CVD（803）之氟濃度低於第二基板（801），甚至是在W/TiN界面處且甚至在TiN層中（在350Å與475Å之間）。此建議著，由於減少了在鎢膜中氟濃度之量，可能減少了氟擴散至TiN層及氧化物中。

實驗4

【0118】 實驗之實施係關於使用不同的鎢沉積組合以於基板上沉積主體鎢之處理。對於三基板進行比較。一基板包含1 kÅ之熱氧化物、30Å TiN、在3 Torr下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替脈衝所沉積之18Å鎢成核層、及在10 Torr下使用WF₆及H₂之順序CVD脈衝所沉積之主體鎢。此基板之氟濃度係描繪在圖9中之虛線912。另一基板包含1 kÅ之熱氧化物、30Å TiN、10Å之無氟鎢、在3 Torr下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替脈衝所沉積之12Å鎢成核層、及藉由在10 Torr下使用WF₆及H₂之脈衝之順序CVD所沉積之主體鎢。此第二基板之氟濃度係描繪在圖9中之線911。第三基板包含5 kÅ之TEOS-沉積氧化物、30Å之無氟鎢、在3 Torr下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替脈衝所沉積之12Å鎢成核層、及藉由在10 Torr下使用WF₆及H₂之順序CVD所沉積之主體鎢。此基板之氟濃度係描繪在圖9中之點線913。此實驗之每一基板上所沉積之層係整理在表4中。

表4，實驗4之條件

	911	912	913
第一層	1 kÅ 熱氧化物	1 kÅ 熱氧化物	5 kÅ TEOS-沉積氧化物
第二層	30Å TiN	30Å TiN	30Å 無氟鎢
第三層	10Å 無氟鎢	18Å ALD 成核層 B ₂ H ₆ /WF ₆ 3 Torr	12Å ALD 成核層 B ₂ H ₆ /WF ₆ 3 Torr
第四層	12Å ALD 成核層 B ₂ H ₆ /WF ₆ 3 Torr	主體 W 藉由 順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr	主體 W 藉由 順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr
第五層	主體 W 藉由 順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr		

【0119】 如圖9所示，對於使用無氟鎢、低壓成核層、及順序CVD之組合所沉積之膜之氟濃度具有較少的氟擴散（參見線911及線913，超出W/TiN界面，深度大於425Å）。對於在基板上沉積著較多無氟鎢之膜而言，在成核層附近之氟濃度在300Å與425Å之間為最低，而對於沒有無氟鎢層、使用順序CVD及低壓成核所沉積之主體鎢在約50Å與300Å之間具有較低的氟濃度（參見線912）。這些結果建議，沉積無氟鎢及鎢之順序CVD之組合可能造成鎢膜達到相當低的氟濃度並且減少氟擴散。

實驗5

【0120】 實驗之實施係關於藉由順序CVD與低壓對高壓成核層沉積之組合所沉積之膜之處理。一基板包含在10 Torr下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替循環所沉積之鎢成核層，且主體鎢沉積係藉由根據上述之圖2B、在10 Torr下使用WF₆及H₂之交替脈衝之順序CVD。在各種厚度下測量膜之應力及電阻率，並且顯示在圖10A及10B中之線1001“低壓成核”。另一基板包含在40 Torr下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替循環所沉積之鎢成核層，且主體鎢沉積係藉由根據上述之圖2B、在10 Torr下使用WF₆及H₂之交替脈衝之順序CVD。在各種厚度下測量膜之應力及電阻率，並且顯示在圖10A及10B中之線1002“高壓成核”。成核及主體層沉積之條件係顯示在表5中。

表5，實驗5之條件

	1001 低壓成核	1002 高壓成核
成核層	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 10 Torr	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 40 Torr
主體鎢層	順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr	順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr
溫度	300°C	

【0121】 如結果中所示，具有在低壓下所沉積之成核層之基板之應力實質上低於具有在高壓下所沉積之成核層之基板，而電阻率大致保持相同。

實驗6

【0122】 實驗之實施係關於藉由順序CVD與低溫對高溫成核層沉積之組合所沉積之膜之處理。一基板包含在10 Torr及250°C下使用WF₆及B₂H₆之

ALD交替循環所沉積之鎢成核層，且主體鎢沉積係藉由根據上述之圖2B、在10 Torr下使用WF₆及H₂之交替脈衝之順序CVD。在各種厚度下測量膜之應力及電阻率，並且顯示在圖11A及11B中之線1102“低溫成核”。另一基板包含在10 Torr及300°C下使用WF₆及B₂H₆之ALD交替循環所沉積之鎢成核層，且主體鎢沉積係藉由根據上述之圖2B、在10 Torr下使用WF₆及H₂之交替脈衝之順序CVD。在各種厚度下測量膜之應力及電阻率，並且顯示在圖11A及11B中之線1104“高溫成核”。成核及主體層沉積之條件係顯示在表5中。

表6，實驗6之條件

	1102 低溫成核	1104 高溫成核
成核層	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 10 Torr 250°C	ALD B ₂ H ₆ /WF ₆ 10 Torr 300°C
主體鎢層	順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr	順序 CVD WF ₆ /H ₂ 10 Torr

【0123】 如結果中所示，具有在低溫下所沉積之成核層之基板之應力實質上低於具有在高溫下所沉積之成核層之基板，而在較高溫下所沉積之膜之電阻率略低於在較低溫下所沉積之膜之電阻率。這些結果建議，成核層之較低溫沉積與順序CVD主體沉積之結合可顯著地降低膜之應力。

結論

【0124】 儘管上述實施例已為了清楚理解之目的而詳細地加以描述，但顯而易見的，在所附申請專利範圍之範疇中，可實行某些變更及修改。應當注意，有許多替代的方式來實施本案實施例之處理、系統及設備。因此，本案實施例應被視為是用於說明的而不是限制性的，且本案實施例不應被限制於本文中所提出之細節。

【符號說明】

【0125】

- 100 基板
- 101 垂直特徵部
- 103 基板
- 105 特徵部孔
- 109 收縮部
- 112 收縮部
- 113 底層
- 115 懸伸部
- 118 軸
- 125 支柱
- 127 區域
- 129 層間介電質
- 148 結構
- 150 水平特徵部
- 151 收縮部
- 190 基板
- 192 矽層

194 氧化物層

196 阻障層

198 鎢成核層

199 主體鎢層

200 處理

202, 204, 206, 208, 210, 280 操作

211A, 211B 沉積循環

220A, 220B H_2 劑量

240A, 240B 吹淨階段

260A, 260B WF_6 劑量

270A, 270B 吹淨階段

280, 282, 284, 286, 288, 290, 299 操作

300 基板

301 鎢成核層

311a, 311b, 311c, 313a, 313b, 313c H_2

331a, 331b, 331c, 323a, 323b, 323c WF_6

343a, 343b, 343d 中間產物

343c 化合物

351a, 351b, 351c, 351d HF

390, 390a, 390b, 390c 鎢

400 系統

401 晶圓來源模組

403 傳送模組

407 模組

409 多站反應器

411, 413, 415, 417 站

419 常壓傳送腔室

421 裝載鎖室

429 系統控制器

500 沉積站

501 基座部分

502 基板支撐部

503 噴淋頭

700 線

701 線

800 線

801 虛線

803 點線

911 線

912 虛線

913 點線

1001 線

1002 線

1102 線

1104 線

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種填充特徵部之方法，包含：

- (a) 使一基板在一腔室中暴露至一還原劑及一第一含鎢前驅物之交替脈衝，以沉積一鎢成核層在該基板上；及
- (b) 使該基板暴露至氫及一第二含鎢前驅物之交替脈衝，以藉由順序化學汽相沉積而沉積一主體鎢層在該鎢成核層上，其中在步驟 (a) 期間之腔室壓力不大於10 Torr。

【第2項】如申請專利範圍第1項之填充特徵部之方法，更包含：(c) 使該基板同時暴露至一還原劑及一第三含鎢前驅物，以沉積一第二主體鎢層。

【第3項】如申請專利範圍第2項之填充特徵部之方法，更包含：(d) 每實施步驟 (b) 之二或更多循環，實施步驟 (c)，其中步驟 (b) 之一循環包含氫之脈衝及該第二含鎢前驅物之脈衝。

【第4項】如申請專利範圍第1-3項其中任一項之填充特徵部之方法，其中在包含氫之脈衝及該第二含鎢前驅物之脈衝之複數循環中實施步驟 (b)，且每一循環形成厚度至少約0.3Å之一次單層。

【第5項】如申請專利範圍第1項之填充特徵部之方法，其中該第一含鎢前驅物為無氟。

【第6項】如申請專利範圍第1-3項其中任一項之填充特徵部之方法，其中該已沉積鎢成核層及已沉積主體鎢層之拉伸應力為每500Å沉積小於約1 GPa。

【第7項】一種在基板上沉積鎢之方法，該方法包含：

(a) 沉積一鎢層在該基板上，其係藉由

(i) 使該基板暴露至一還原劑；及

(ii) 使該基板暴露至一第一無氟含鎢前驅物；及

(b) 藉由順序化學汽相沉積以在複數循環中沉積一主體鎢層，該等循環包含：

(i) 使該基板暴露至氫 (H_2)；

(ii) 使該基板暴露至一第二含鎢前驅物；及

(iii) 重複步驟 (i) 至步驟 (ii) 一或更多循環，以沉積該主體鎢層。

【第8項】如申請專利範圍第7項之在基板上沉積鎢之方法，其中該第一無氟含鎢前驅物係選自於由金屬-有機含鎢前驅物及六羰鎢所組成之群組。

【第9項】如申請專利範圍第7或8項之在基板上沉積鎢之方法，其中在步驟 (b) 中之每一循環形成厚度至少約 $0.3\text{\AA}$ 之一次單層。

【第10項】如申請專利範圍第7或8項之在基板上沉積鎢之方法，其中 (a) 及 (b) 係在一半導體處理工具內執行，及其中該半導體處理工具係一單腔室半導體處理工具或一多腔室半導體處理工具。

【第11項】一種填充特徵部之方法，包含：

(a) 使一基板暴露至氫及一第一含鎢前驅物之交替脈衝，以藉由順序化學汽相沉積而沉積一主體鎢層在該基板上；及

(b) 使該基板同時暴露至一第二含鎢前驅物及一還原劑，以沉積一第二主體鎢層在該基板上。

【第12項】如申請專利範圍第11項之填充特徵部之方法，其中在步驟 (b) 中之該第二含鎢前驅物係無氟含鎢前驅物，該無氟含鎢前驅物係選自於由金屬-有機含鎢前驅物、鎢氯化物、及六羰鎢所組成之群組。

【第13項】如申請專利範圍第1-3及11-12項其中任一項之填充特徵部之方法，其中該第一含鎢前驅物係不同於該第二含鎢前驅物。

【第14項】一種填充特徵部之方法，包含：

(a) 使一基板在一腔室中暴露至一還原劑及一第一含鎢前驅物之交替脈衝，以沉積一鎢成核層在該基板上；

(b) 使該基板暴露至氫及一第二含鎢前驅物之交替脈衝，以藉由順序化學汽相沉積而沉積一主體鎢層在該鎢成核層上；及

(c) 使該基板同時暴露至一還原劑及一第三含鎢前驅物，以沉積一第二主體鎢層。

【第15項】如申請專利範圍第1-3、5、11-12及14項其中任一項之填充特徵部之方法，其中 (a)及 (b) 係在一半導體處理工具內執行。

【第16項】如申請專利範圍第15項之填充特徵部之方法，其中該半導體處理工具係單腔室半導體處理工具。

【第17項】如申請專利範圍第15項之填充特徵部之方法，其中該半導體處理工具係多腔室半導體處理工具。

【第18項】一種用於處理基板之設備，該設備包含：

(a) 一處理腔室，包含用以支承一基板之一基座；

- (b) 至少一排氣口，用以耦接至真空；
- (c) 一或更多處理氣體入口，耦接至一或更多處理氣體來源；及
- (d) 一控制器，用以控制在該設備中之複數操作，包含複數機械可讀指令以用於：
 - (i) 致使以交替脈衝的方式引入一還原劑及一第一含鎢前驅物至該處理腔室；及
 - (ii) 致使以交替脈衝的方式引入氫及一第二含鎢前驅物至該處理腔室，以藉由順序化學汽相沉積而沉積一主體鎢層，其中在步驟 (i) 期間之腔室壓力不大於10 Torr。

【第19項】 如申請專利範圍第18項之用於處理基板之設備，其中該控制器更包含複數機械可讀指令以用於：(iii) 同時引入一還原劑及一第三含鎢前驅物至該處理腔室，以沉積一第二主體鎢層。

【第20項】 如申請專利範圍第18項之用於處理基板之設備，其中該控制器更包含複數機械可讀指令以用於：(iv) 每實施步驟 (ii) 之二或更多循環，實施步驟 (iii)，其中步驟 (ii) 之一循環包含氫之脈衝及該第二含鎢前驅物之脈衝。

【第21項】 如申請專利範圍第18-20其中任一項之用於處理基板之設備，其中該第一含鎢前驅物係不同於該第二含鎢前驅物。

【第22項】 如申請專利範圍第18-20其中任一項之用於處理基板之設備，其中該第一含鎢前驅物為無氟。

【第23項】 一種用於處理基板之設備，該設備包含：

- (e) 一處理腔室，包含用以支承一基板之一基座；

- (f) 至少一排氣口，用以耦接至真空；
- (g) 一或更多處理氣體入口，耦接至一或更多處理氣體來源；及
- (h) 一控制器，用以控制在該設備中之複數操作，包含複數機械可讀指令以用於：
 - (i) 致使以交替脈衝的方式引入氫及一第一含鎢前驅物至該處理腔室，以藉由順序化學汽相沉積而沉積一主體鎢層；及
 - (ii) 致使同時引入一第二含鎢前驅物及一還原劑至該處理腔室，以沉積一第二主體鎢層。

【第24項】 如申請專利範圍第23項之用於處理基板之設備，其中該控制器更包含複數機械可讀指令以用於：順序地重複步驟 (i) 及步驟 (ii)。

【第25項】 如申請專利範圍第1、7、11及14項其中任一項之方法，其中該還原劑包含氫、硼烷、矽烷、膦或鍺烷，且該第一含鎢前驅物及該第二含鎢前驅物係獨立地包含無氟含鎢前驅物、金屬-有機含鎢前驅物、含氯鎢前驅物或六羰鎢。

【第26項】 如申請專利範圍第2及14項其中任一項之方法，其中該還原劑包含氫、硼烷、矽烷、膦或鍺烷，且該第一含鎢前驅物及該第二含鎢前驅物及該第三含鎢前驅物係獨立地包含無氟含鎢前驅物、金屬-有機含鎢前驅物、含氯鎢前驅物或六羰鎢。

【第27項】 如申請專利範圍第18、19及23項其中任一項之用於處理基板之設備，其中該還原劑包含氫、硼烷、矽烷、膦或鍺烷，且該第一含鎢前驅物及該

第二含鎢前驅物係獨立地包含無氟含鎢前驅物、金屬-有機含鎢前驅物、含氯鎢前驅物或六羰鎢。

【第28項】如申請專利範圍第19項之設備，其中該還原劑包含氫、硼烷、矽烷、磷或鍺烷，且該第一含鎢前驅物及該第二含鎢前驅物及該第三含鎢前驅物係獨立地包含無氟含鎢前驅物、金屬-有機含鎢前驅物、含氯鎢前驅物或六羰鎢。

【發明圖式】

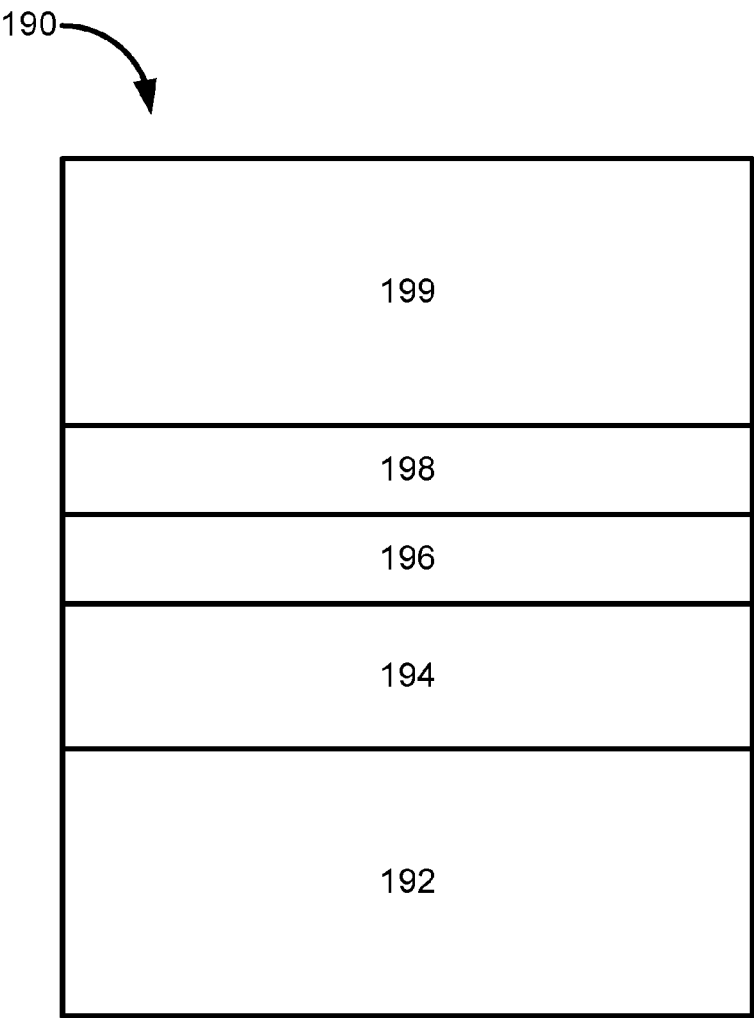


圖 1A

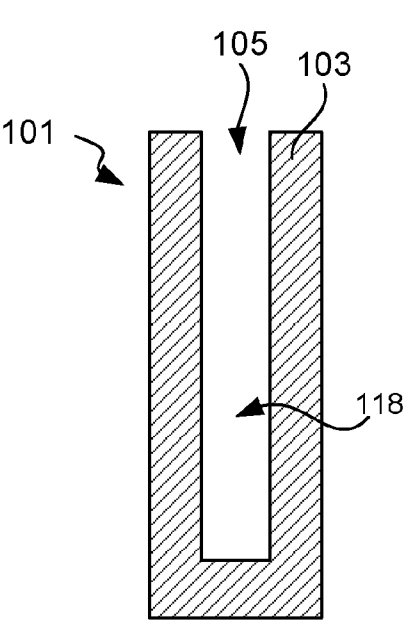


圖 1B

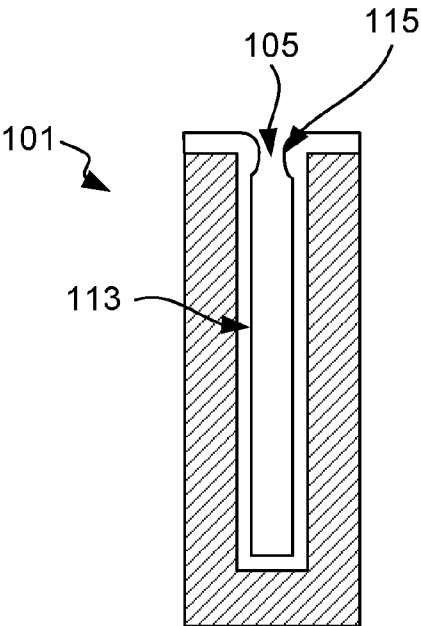


圖 1C

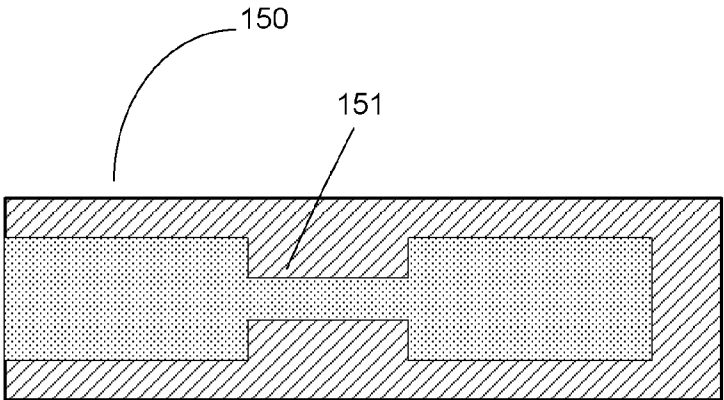


圖 1E

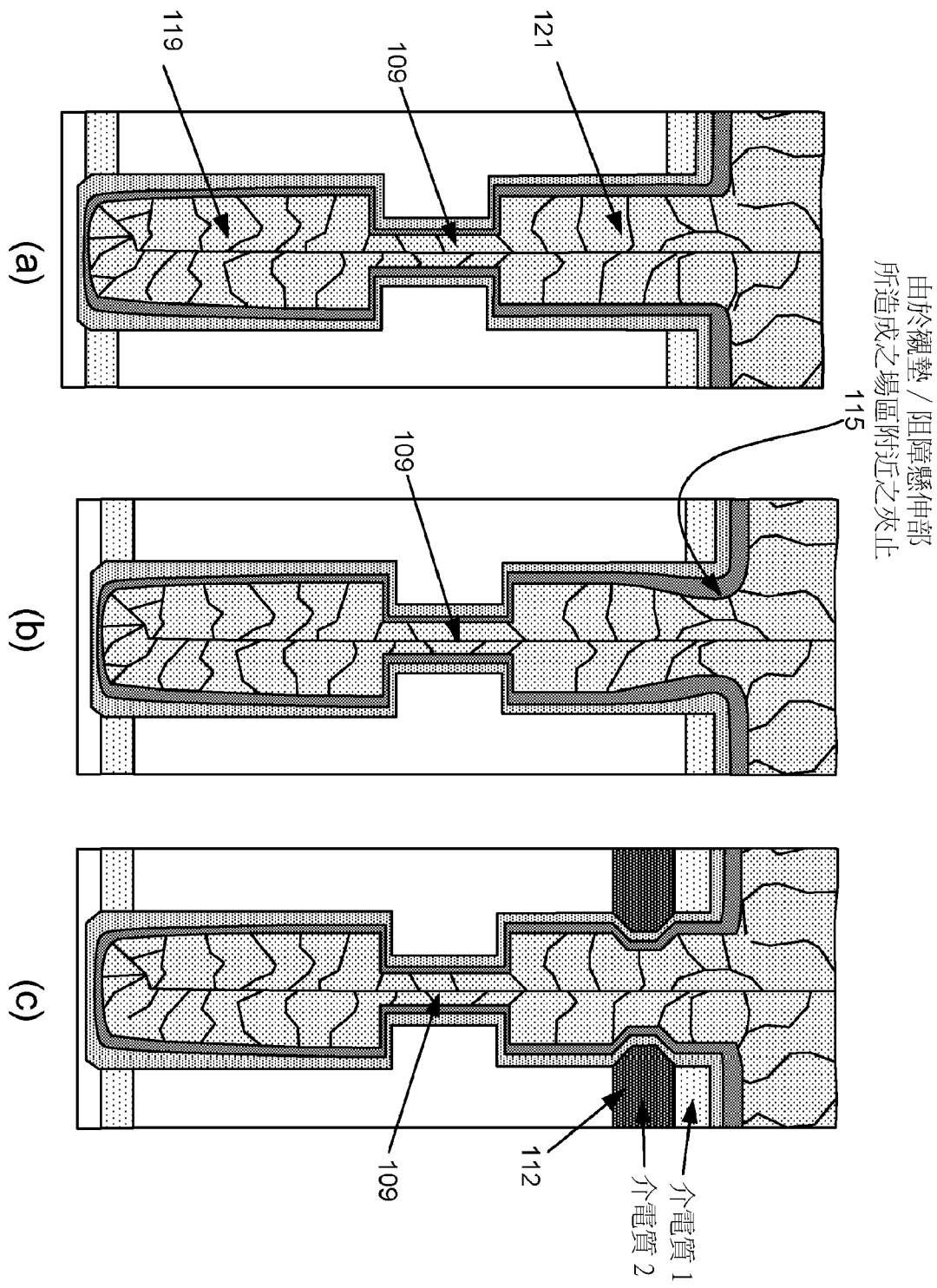


圖 1D

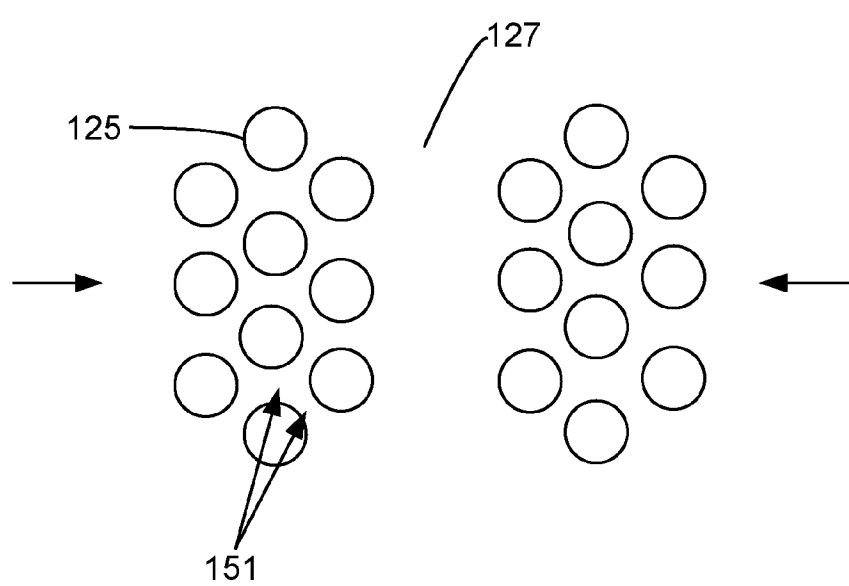


圖 1F

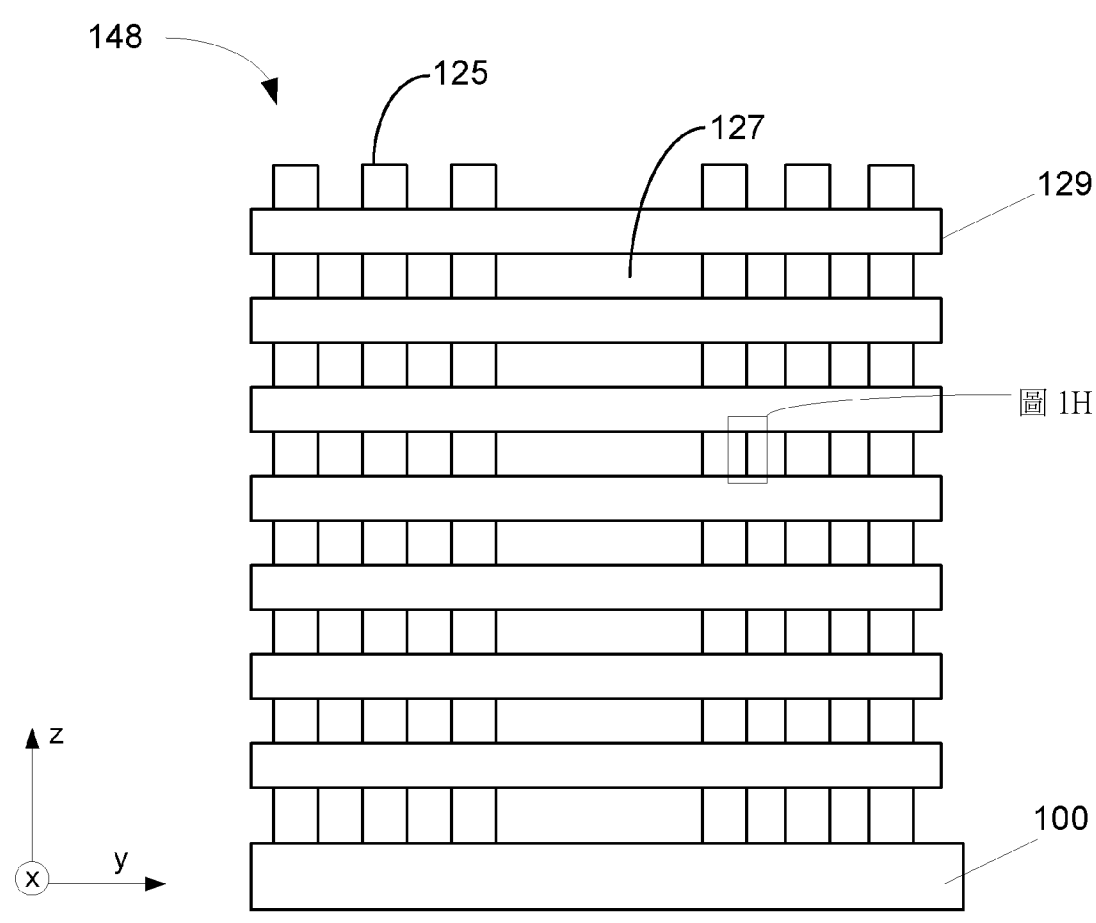


圖 1G

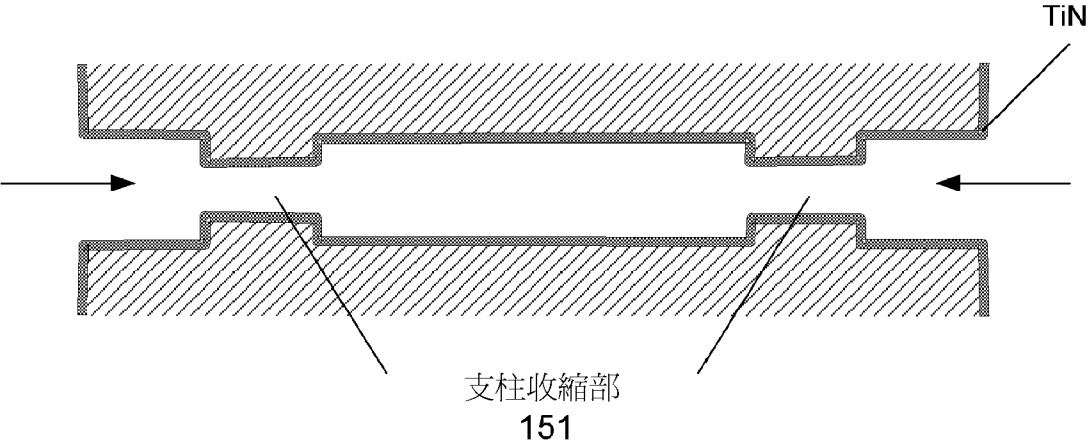


圖 1H

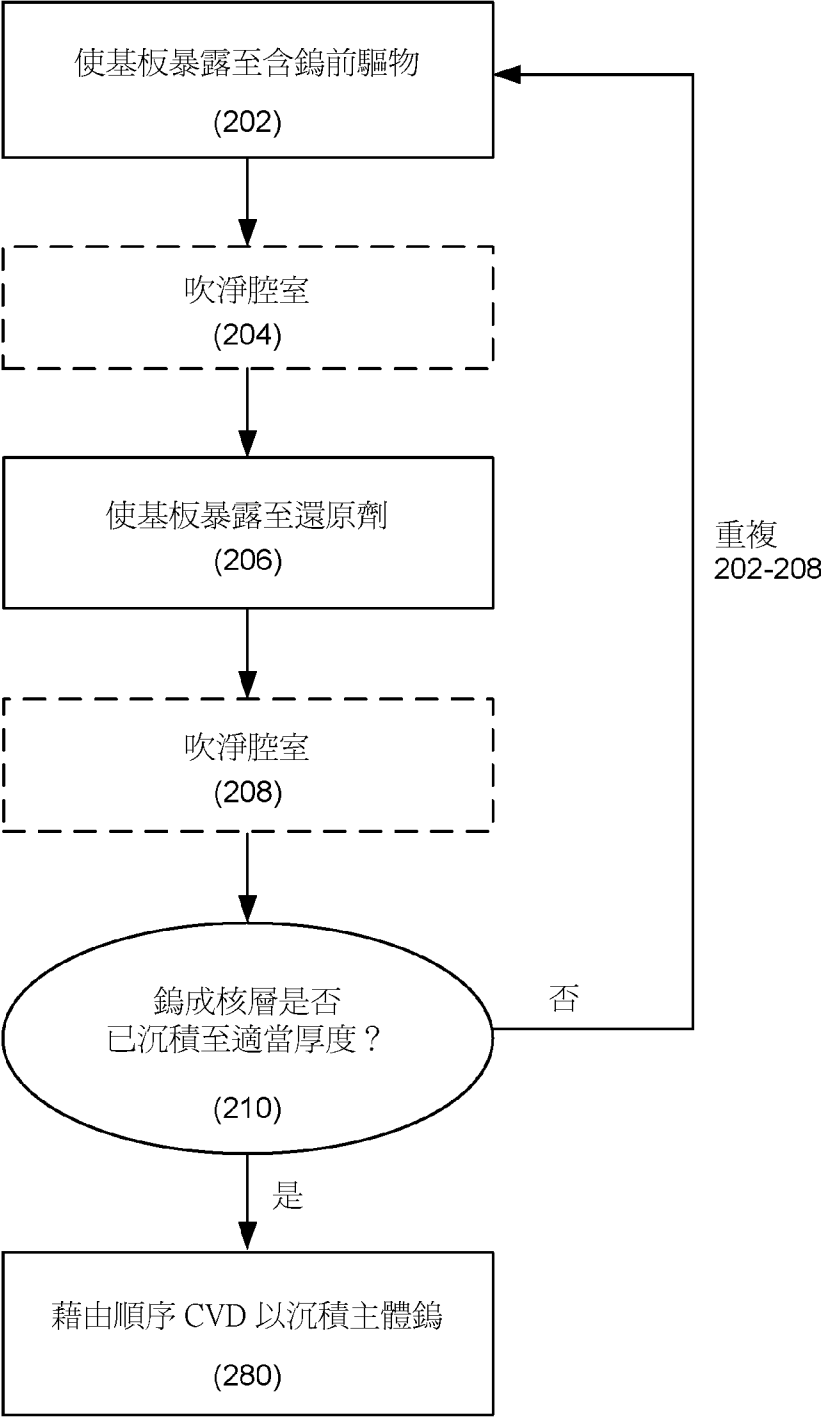


圖 2A

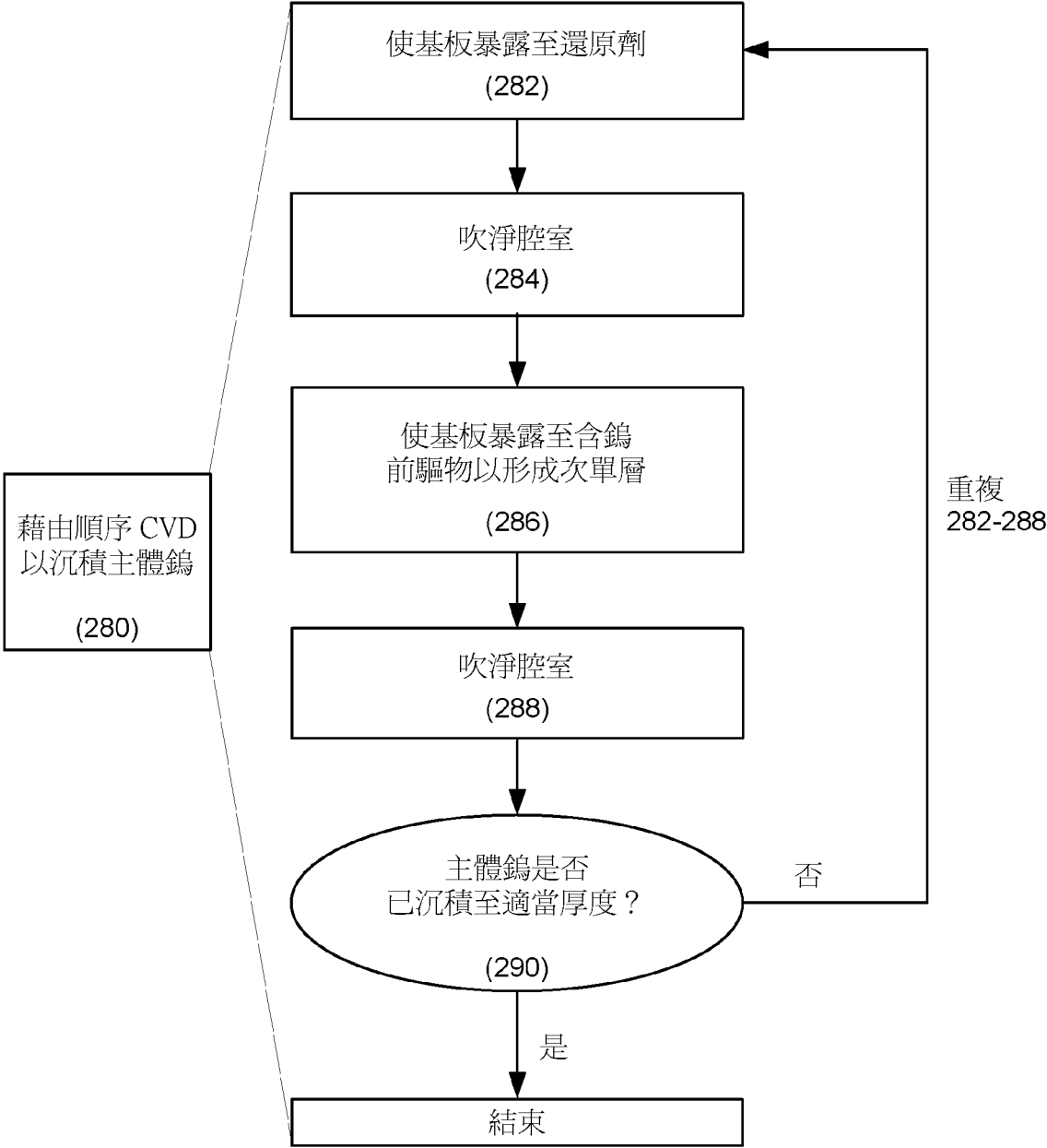


圖 2B

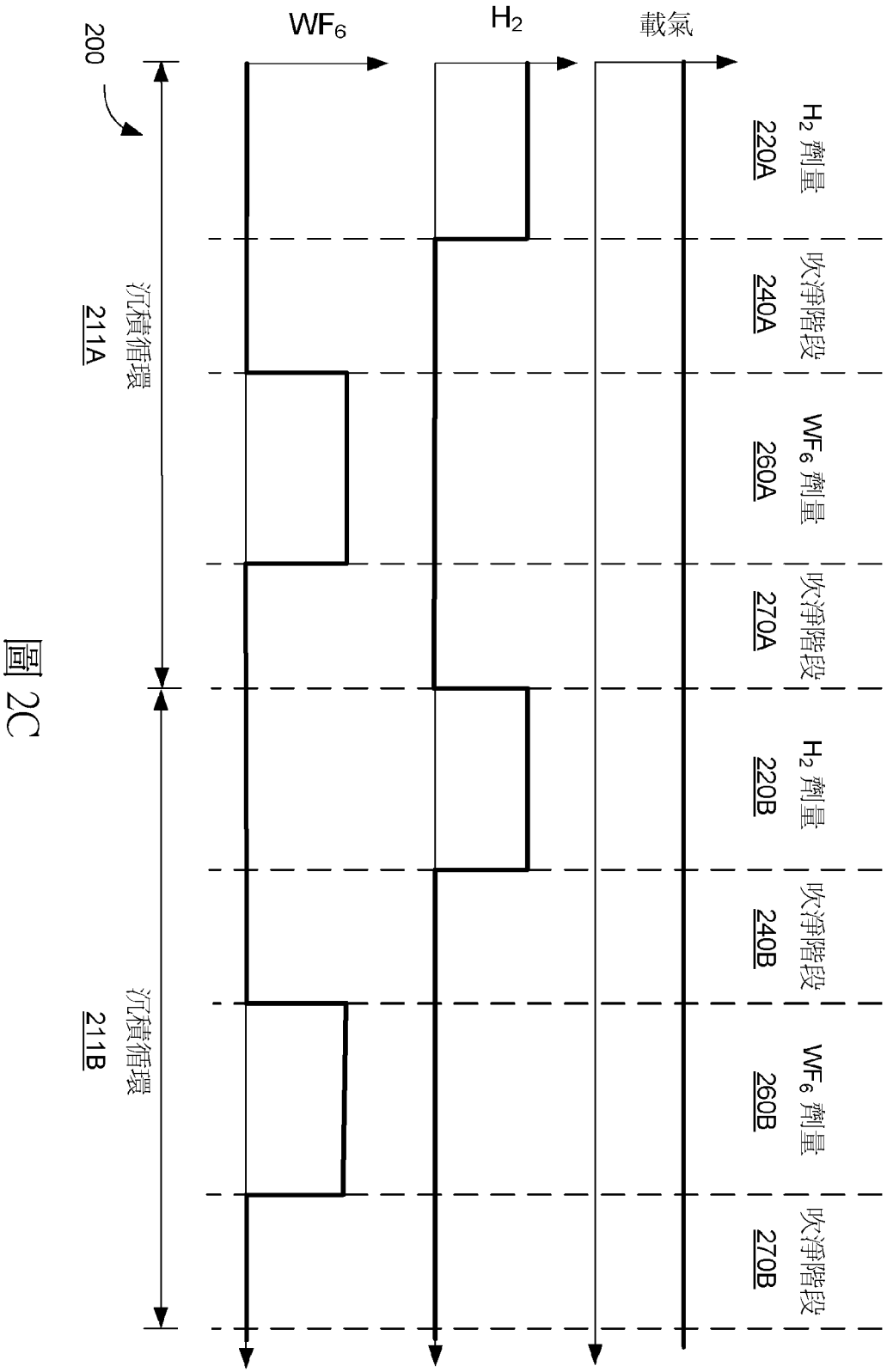


圖 2C

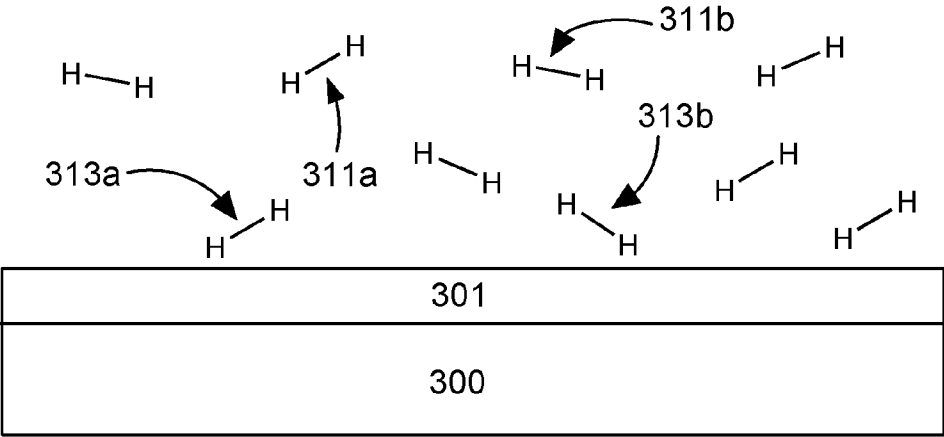


圖 3A

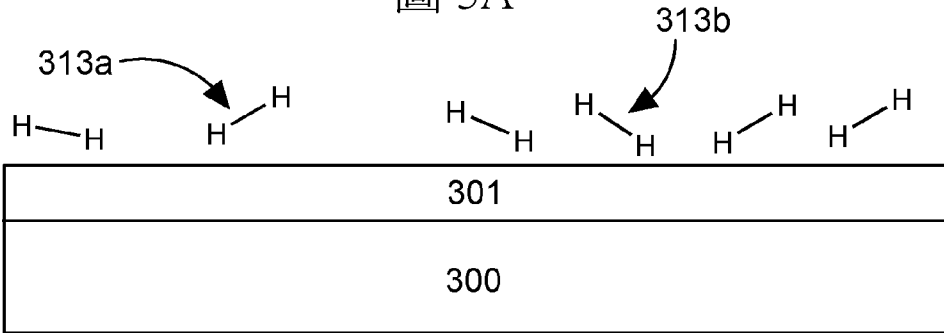


圖 3B

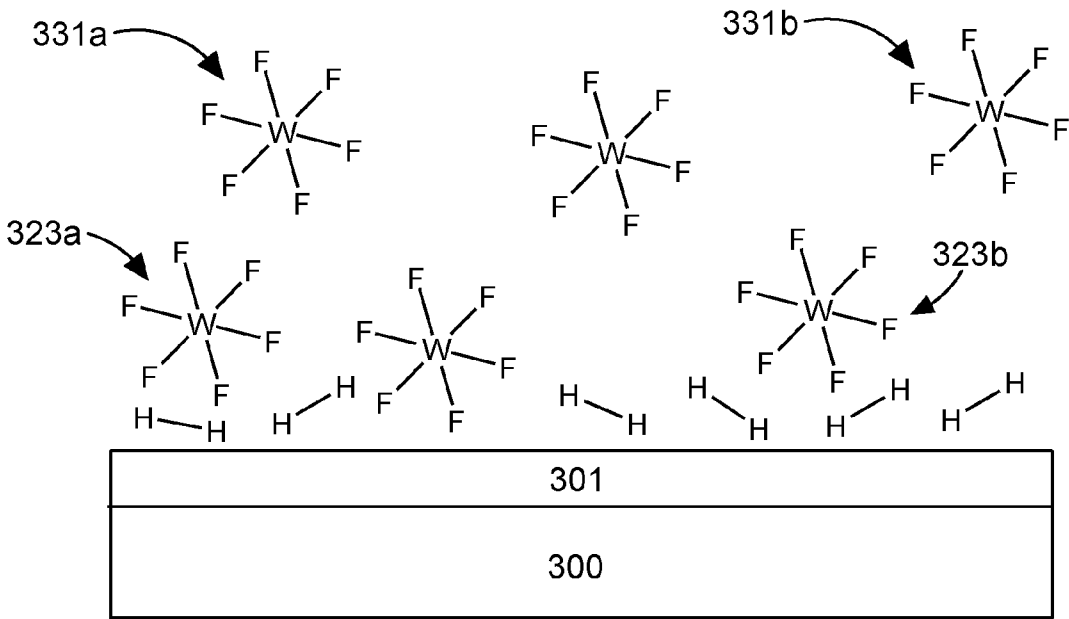


圖 3C

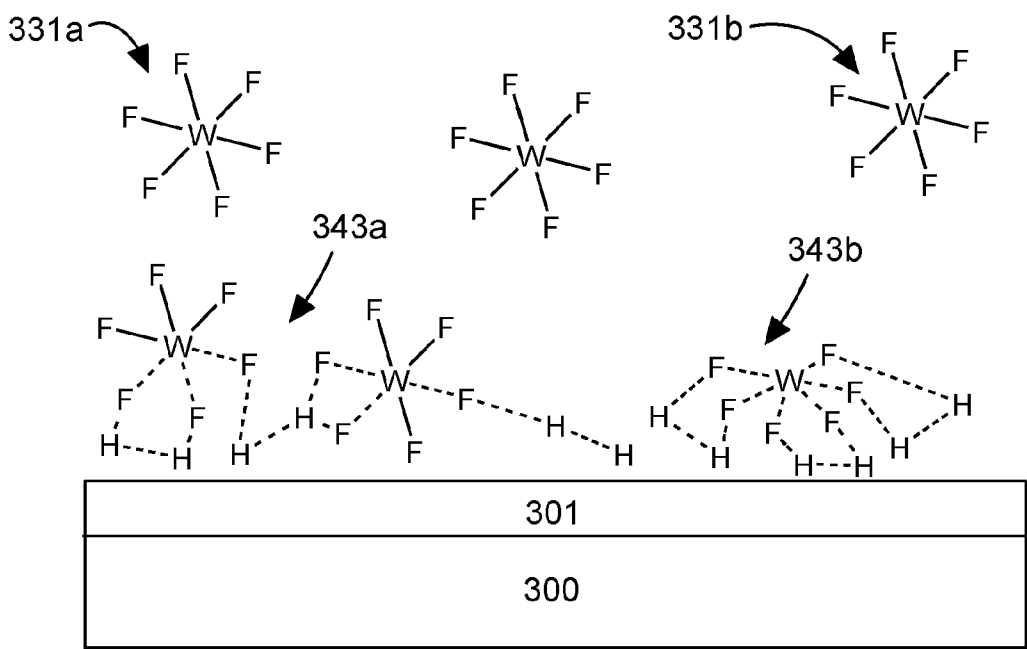


圖 3D

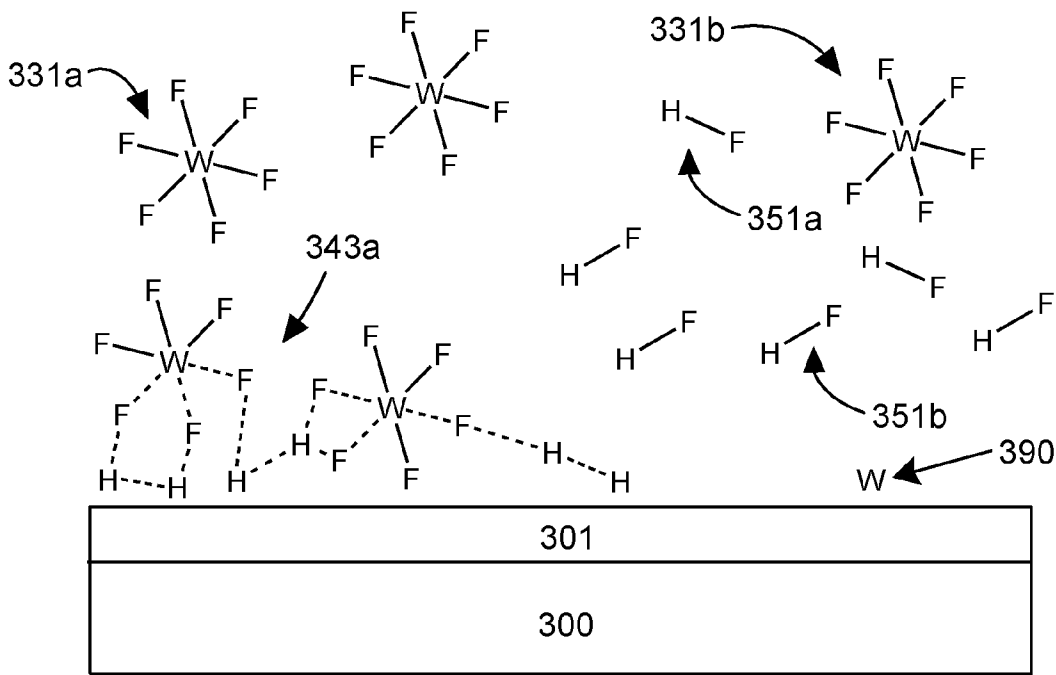


圖 3E

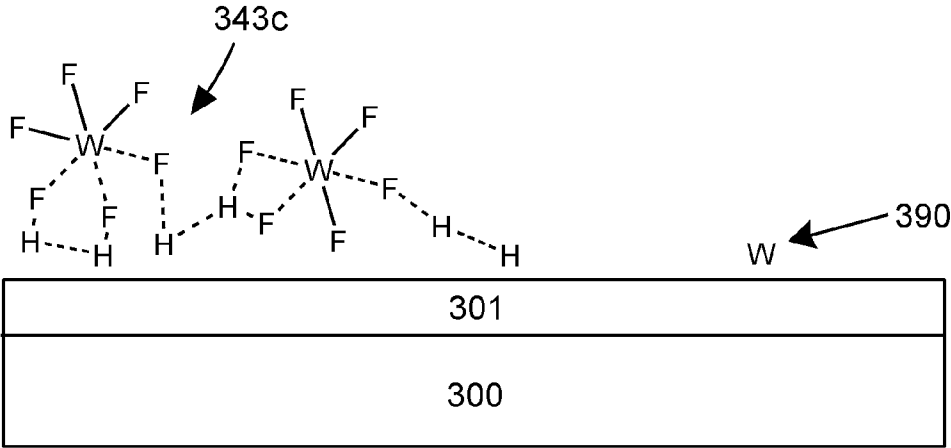


圖 3F

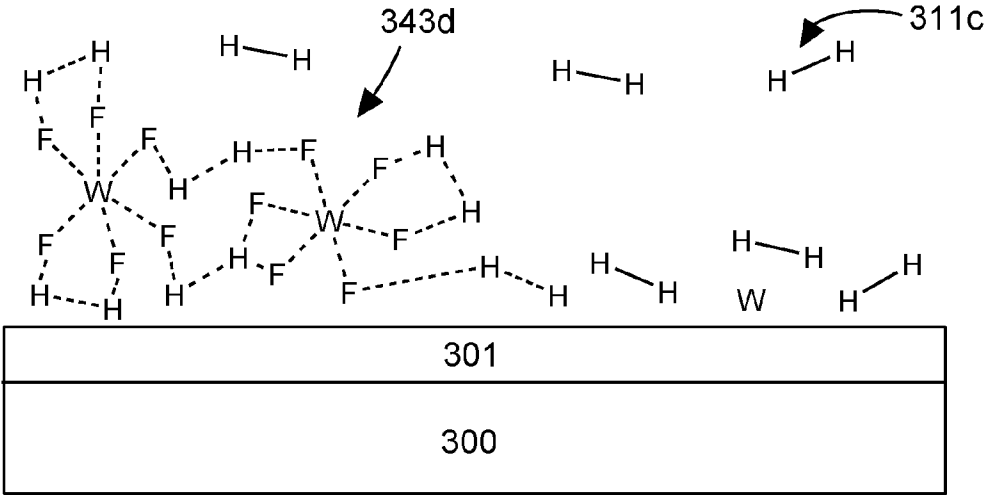


圖 3G

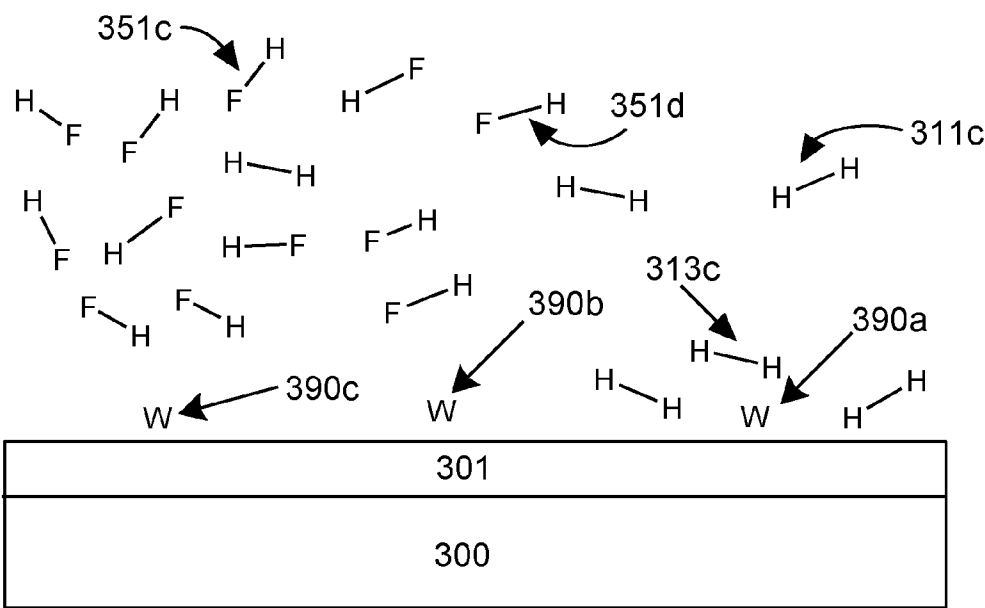


圖 3H

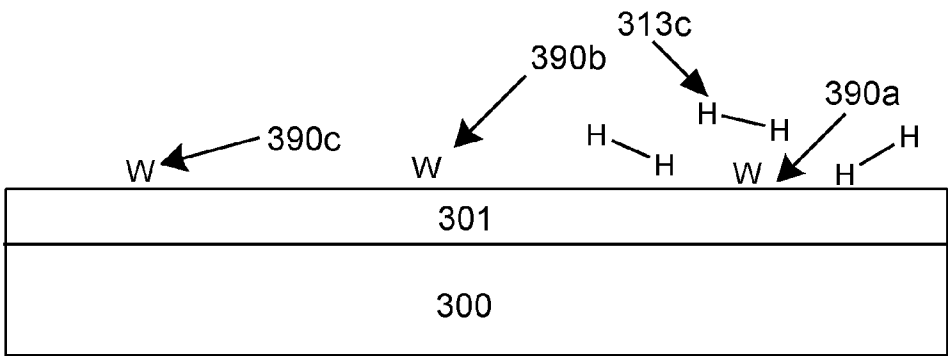


圖 3I

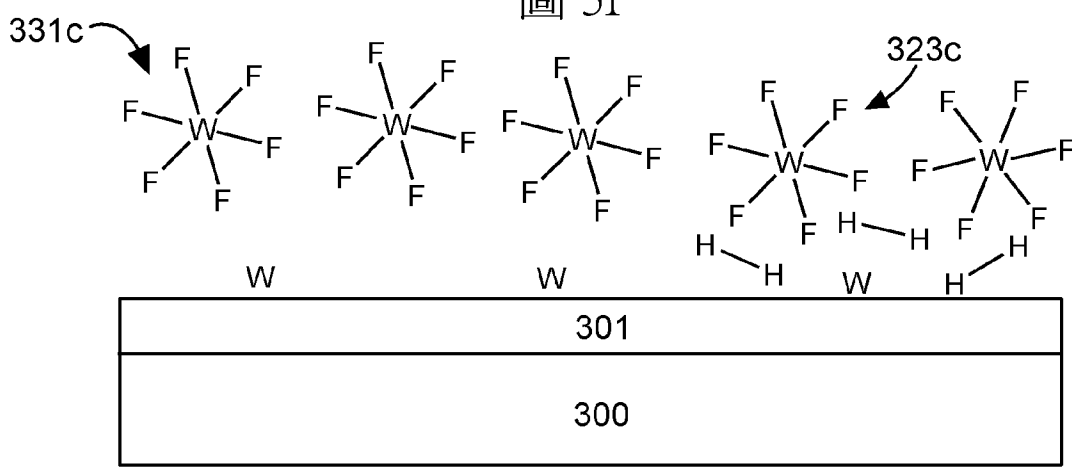


圖 3J

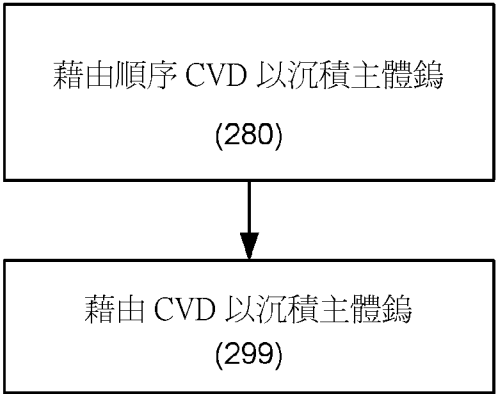


圖 3K

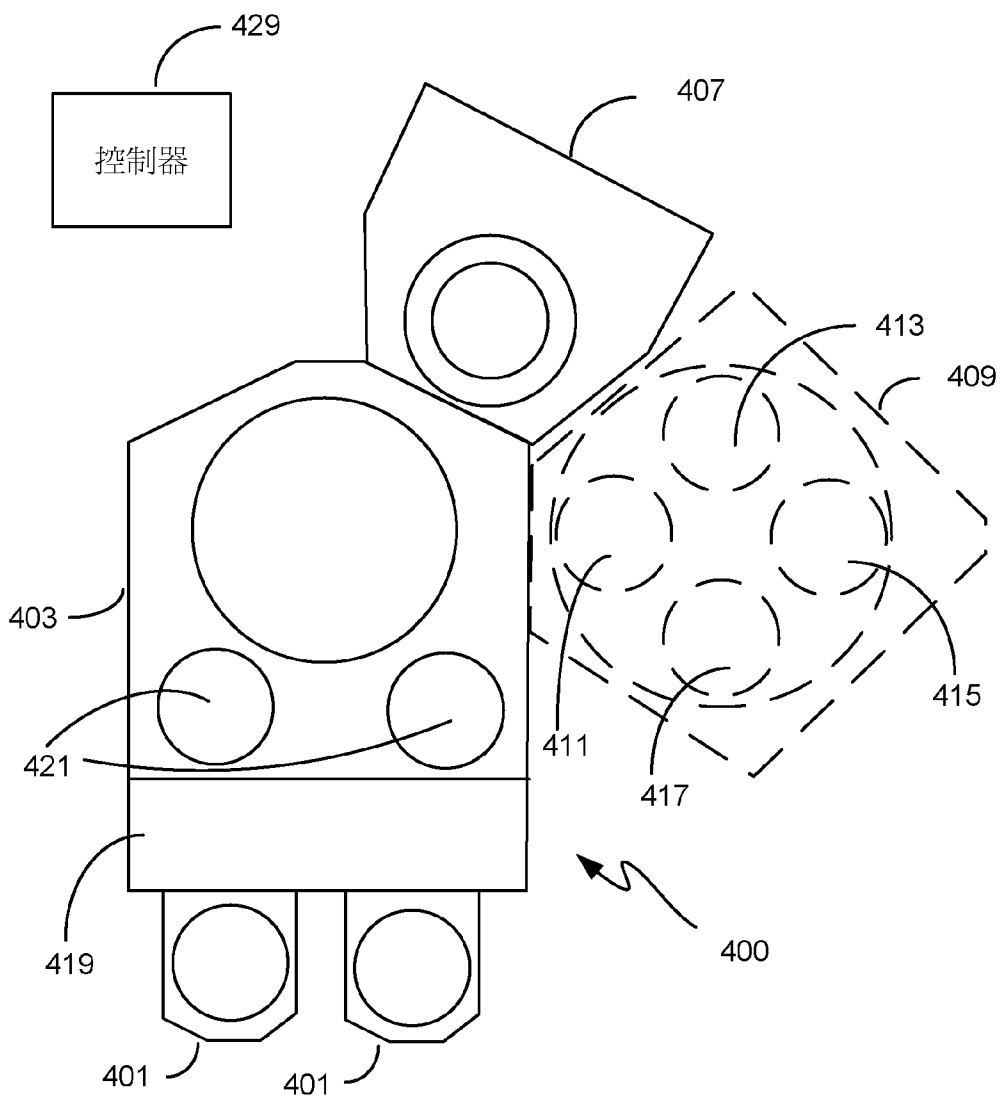


圖 4

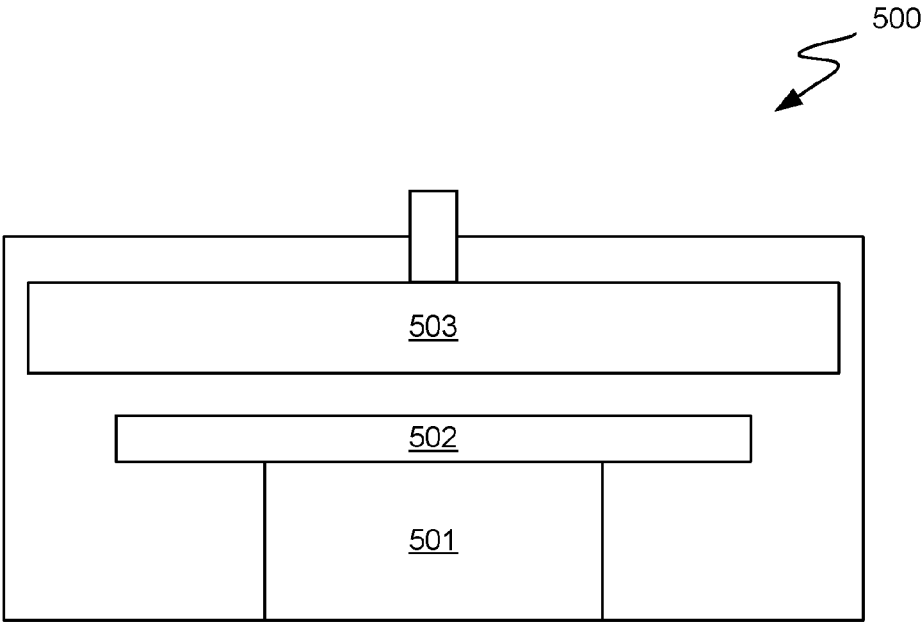
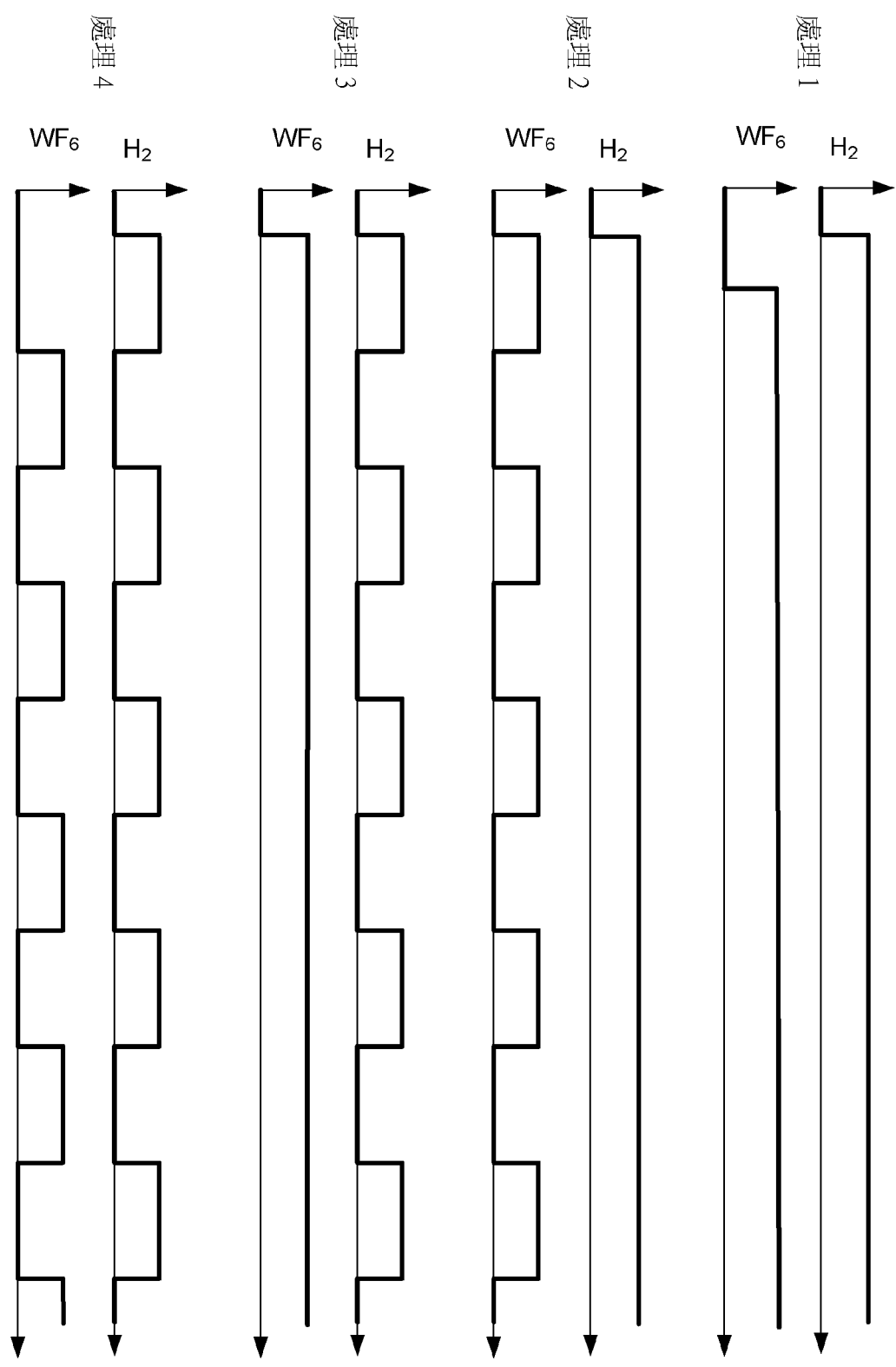


圖 5

圖 6



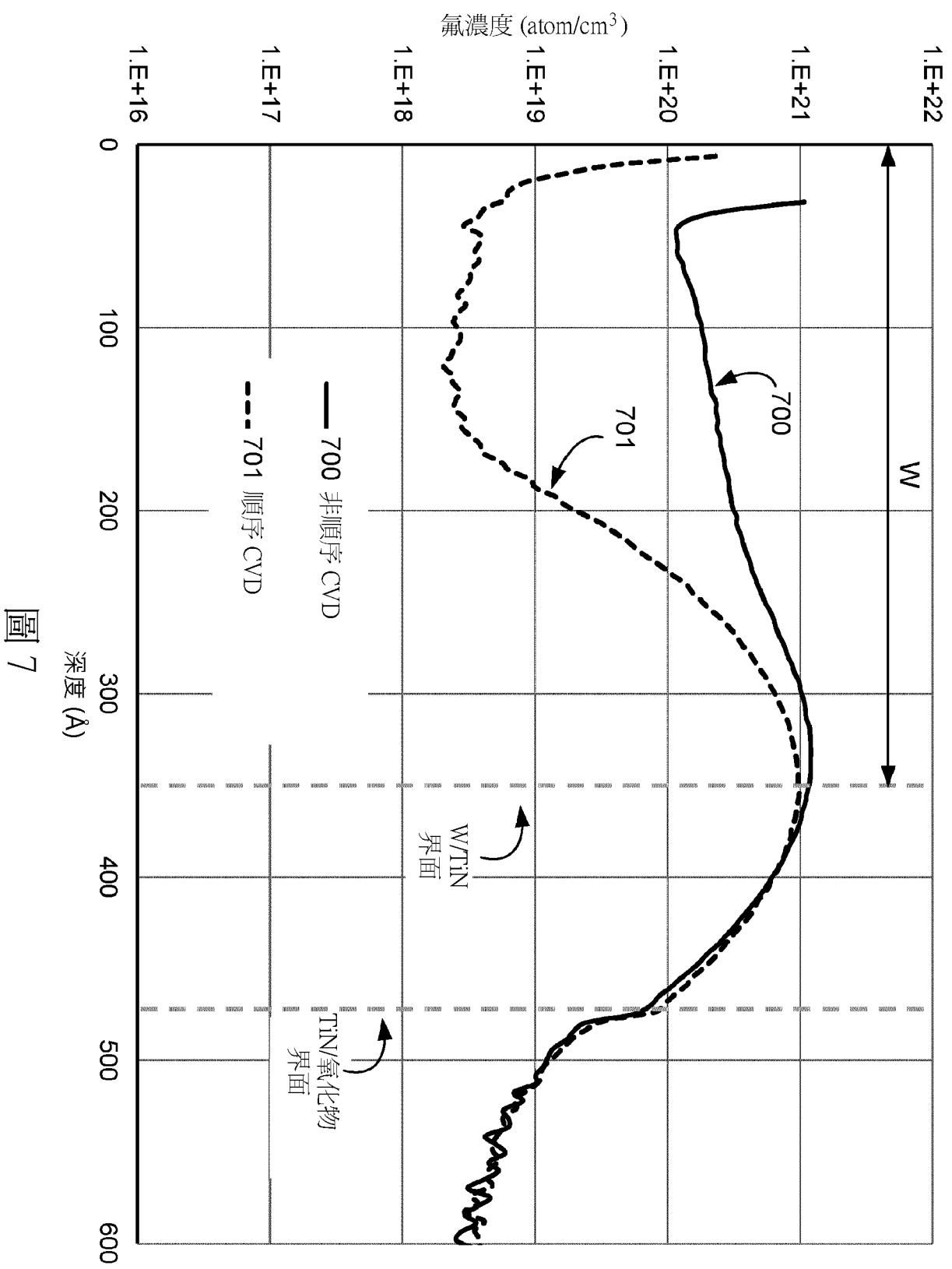


圖 7

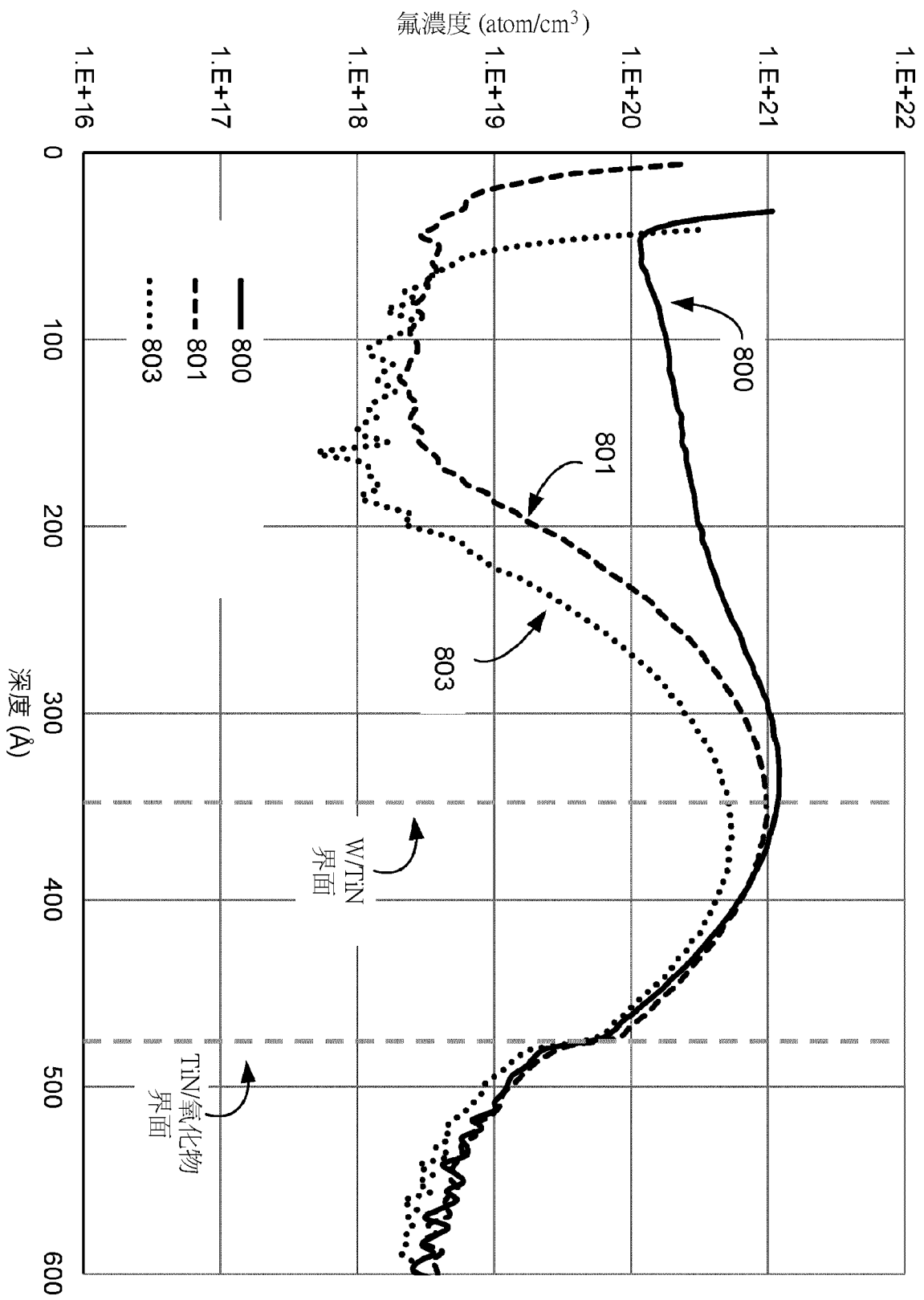


圖 8

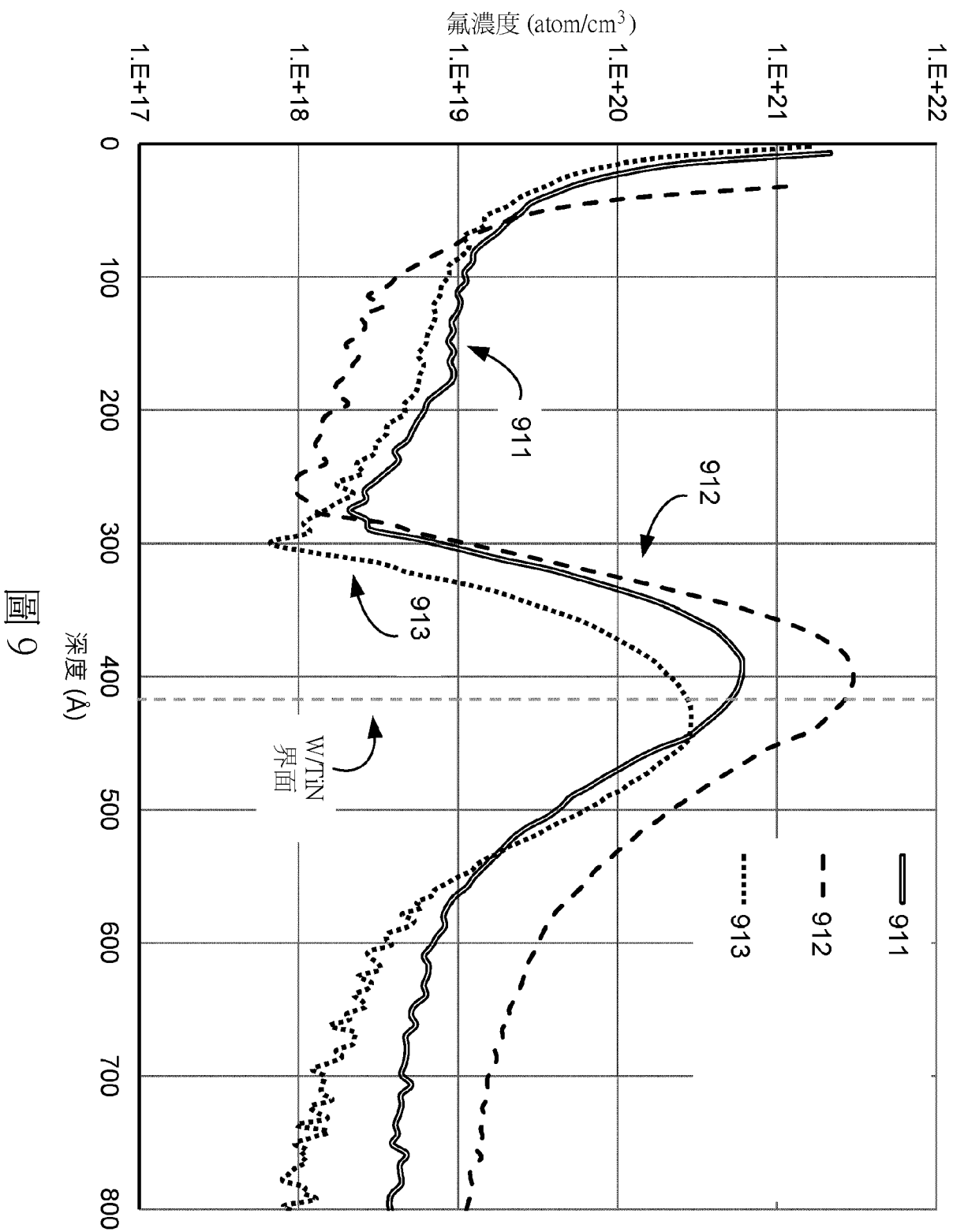


圖 9

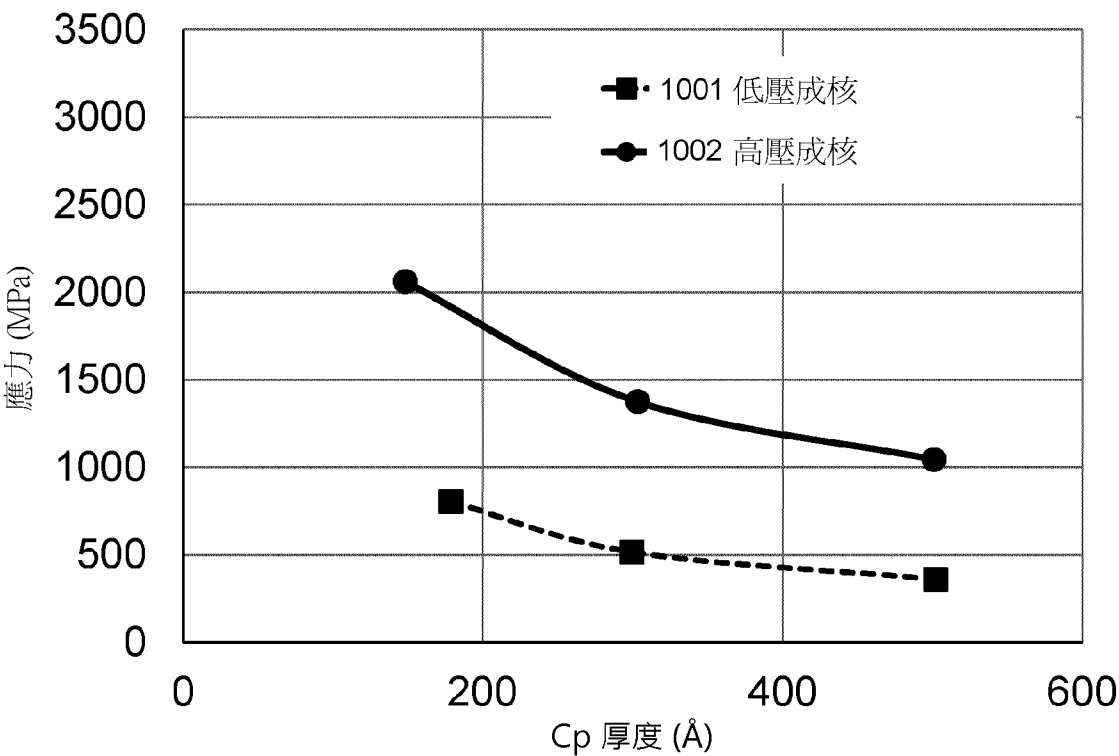


圖 10A

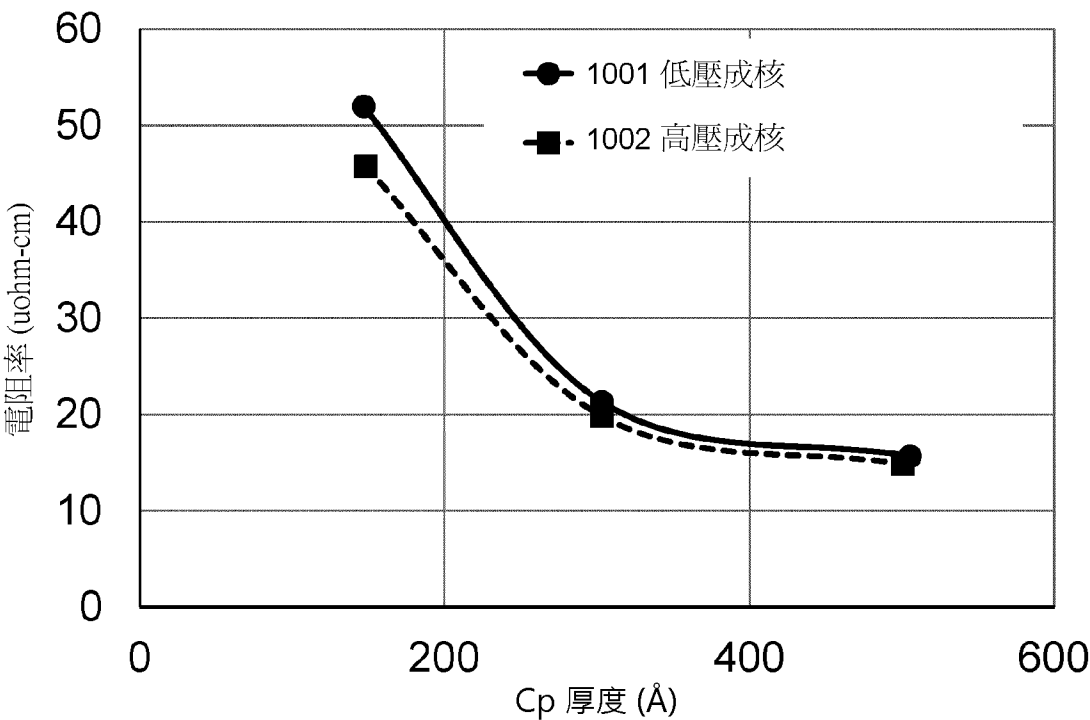


圖 10B

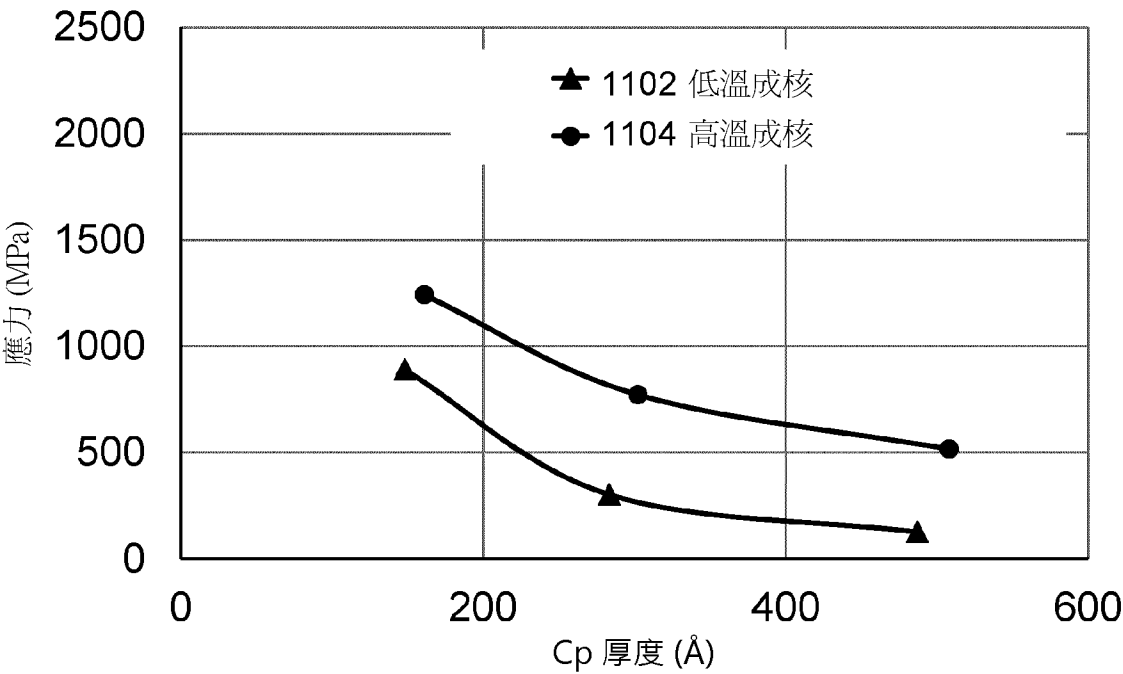


圖 11A

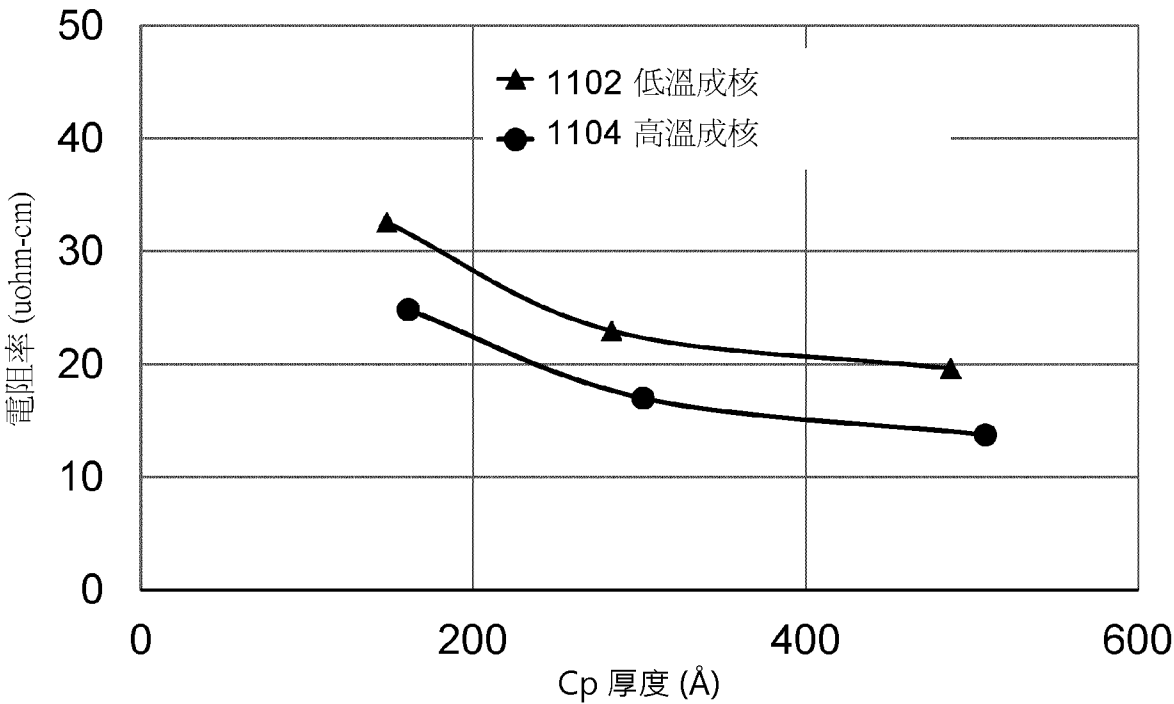


圖 11B