



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201113934 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099133025

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/208 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

C23C16/448 (2006.01)

H01L21/324 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30

美國

12/571,162

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

諾發系統有限公司 (美國) NOVELLUS SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：賽瑞歐二世 法蘭可 M CERIO JR., FRANK M. (US)；水野茂 MIZUNO, SHIGERU (JP)；萊德 瓊 REID, JON (US)；波努斯瓦彌 湯瑪斯 PONNUSWAMY, THOMAS (IN)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：8 共 57 頁

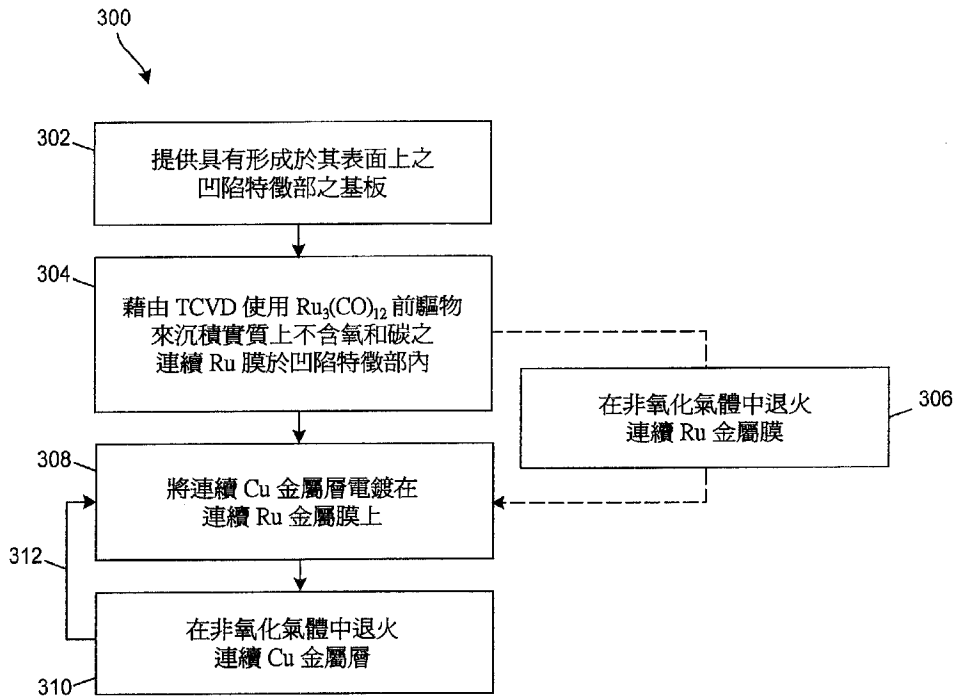
(54)名稱

在凹陷特徵部內之連續鈦薄膜上之多步驟銅電鍍方法

METHODS FOR MULTI-STEP COPPER PLATING ON A CONTINUOUS RUTHENIUM FILM IN RECESSED FEATURES

(57)摘要

本發明提供在見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上之多步驟 Cu 金屬電鍍方法。使用連續 Ru 金屬膜以防止在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成不想要的微孔洞，且能夠形成包含有電鍍於連續 Ru 金屬膜上之連續 Cu 金屬層的大型 Cu 金屬晶粒。大型 Cu 晶粒可降低填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並且增加積體電路的可靠度。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201113934 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：099133025

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/208 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

C23C16/448 (2006.01)

H01L21/324 (2006.01)

(30)優先權：2009/09/30

美國

12/571,162

(71)申請人：東京威力科創股份有限公司 (日本) TOKYO ELECTRON LIMITED (JP)

日本

諾發系統有限公司 (美國) NOVELLUS SYSTEMS, INC. (US)

美國

(72)發明人：賽瑞歐二世 法蘭可 M CERIO JR., FRANK M. (US)；水野茂 MIZUNO, SHIGERU (JP)；萊德 瓊 REID, JON (US)；波努斯瓦彌 湯瑪斯 PONNUSWAMY, THOMAS (IN)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：30 項 圖式數：8 共 57 頁

(54)名稱

在凹陷特徵部內之連續鈦薄膜上之多步驟銅電鍍方法

METHODS FOR MULTI-STEP COPPER PLATING ON A CONTINUOUS RUTHENIUM FILM IN RECESSED FEATURES

(57)摘要

本發明提供在見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上之多步驟 Cu 金屬電鍍方法。使用連續 Ru 金屬膜以防止在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成不想要的微孔洞，且能夠形成包含有電鍍於連續 Ru 金屬膜上之連續 Cu 金屬層的大型 Cu 金屬晶粒。大型 Cu 晶粒可降低填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並且增加積體電路的可靠度。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在積體電路製造中的金屬電鍍方法，更特別是關於沉積和使用鈥(Ru)薄膜以電鍍銅(Cu)金屬於凹陷特徵部內之處理方法。

【先前技術】

積體電路(IC)包含各種半導體裝置與複數個導電金屬路徑，此導電金屬路徑用以提供電力至半導體裝置並且使得這些半導體裝置能夠共享和交換資訊。在積體電路內，金屬層利用能使金屬層彼此之間絕緣的金屬間或層間介電層來堆疊在另一金屬層頂端。一般來說，每個金屬層必須與至少一個額外的金屬層形成一個電接觸。此等電接觸可藉由在用以分隔金屬層之層間介電層中蝕刻孔洞(即通孔)、以及用金屬填充所造成之通孔以產生互連結構而達成。通常金屬層會佔據在層間介電層中所蝕刻的通道。「通孔」一般是指任何形成於介電層內之凹陷特徵部，例如孔洞、刻線、或其它相似特徵部，其提供了穿過介電層到此介電層下方之導電層的電性連接。同樣地，含有與兩個以上之通孔連接之金屬層的凹陷特徵部通常被稱為溝槽。

在不斷發展之IC技術中長期以來公認的目標為IC尺寸的縮小化。IC尺寸的縮小化減少了面積電容，其對於獲得IC的更高速度效能是至為關鍵的。再者，於IC製造中，減少IC晶粒(die)之面積會獲得較高之產率。這些優點是持續縮小化IC尺寸的驅動力。裝置效能的增加通常伴隨著裝置面積的減小或裝置密度的提高。裝置密度的提高需要用以形成互連之通孔尺寸的減小，包含較大的深寬比(即深度對寬度的比例)。當圖案化基板(晶圓)上之最小特徵部尺寸持續縮小時，此縮小化所帶來的數種後果變得越為明顯。例如，凹陷特徵部變得太小以致於在凹陷特徵部之主體金屬填充中的微孔洞會令人無法接受。當金屬線寬度縮小到較小的次微米和甚至奈米尺寸時，電遷移失效，其可能會造成金屬

線的展開和突出，這是目前公認的問題。再者，當金屬線尺寸進一步縮小，金屬線的阻抗會實質上增加，且此線阻抗的增加可能對電路效能有負面影響。

藉由鑲嵌(damascene) Cu 電鍍處理能夠將 Cu 金屬導入多層金屬化方案以製造積體電路，且其目前被先進微處理器和特殊應用電路的製造商所廣泛使用。然而，由於 Cu 金屬對於介電材料的黏著性差，且 Cu 已知易於擴散到一般積體電路材料(例如矽和介電材料，在此處 Cu 為能隙中間的雜質)中，所以 Cu 金屬不能與介電材料直接接觸。再者，氧可從含氧介電材料擴散到 Cu 中，因此減低 Cu 金屬的導電性。因此，會在積體電路中之介電材料和其它材料上形成擴散阻隔材料，以包圍 Cu 金屬並且防止 Cu 擴散到積體電路材料中。

在積體電路製造中沉積於晶圓基板上之 Ru 薄膜對電鍍 Cu 是很有用的。在過去，沉積 Ru 在介電材料或擴散阻隔材料上已有許多問題。藉由化學氣相沉積(CVD)或原子層沉積(ALD)來沉積 Ru 薄膜經常會造成劣等 Ru 薄膜型態。而在過去直接電鍍 Cu 於 Ru 薄膜上亦有許多問題。直接電鍍於習知 Ru 薄膜上之 Cu 經常呈現出對於 Ru 薄膜的劣等黏著性，這可能是由於 Ru 薄膜中的雜質、Ru 薄膜的不連續生長、和/或 Ru 薄膜的劣等型態/表面粗糙度所造成。因此，電鍍 Cu 不均勻的沉積在基板上，且高深寬比之特徵部的無孔洞填充有很多問題。再者，對於窄小($<100\text{ nm}$, $\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$)和高深寬比之凹陷特徵部來說，習知 Cu 電鍍後之退火處理特別會有很多問題，此退火處理用以試圖在整個 Cu 材料中生長大型 Cu 晶粒，藉此減少 Cu 材料的電阻。當特徵部變得越小，以大型 Cu 晶粒來填充它們則變得越困難。再者，由於未來半導體裝置之規模將持續推向越來越小的最小特徵部尺寸，凹陷特徵部的寬度將持續減小而深度將持續增加。

因此，仍需要有能夠沉積具有低表面粗糙度之高純度連續 Ru 膜之方法，此沉積方法能夠與窄小和高深寬比之凹陷特徵部的 Cu 電鍍步驟整合以解決上述之問題。

【發明內容】

本發明提供見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上之多步驟 Cu 金屬電鍍方法。使用高純度連續 Ru 金屬膜以防止不想要的微孔洞在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成，並使得包含有電鍍於連續 Ru 金屬膜上之連續 Cu 金屬層(Cu 晶種層)的大型 Cu 金屬晶粒能夠形成。大型 Cu 晶粒可降低填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並且增加積體電路的可靠度。

依據本發明之一實施例，此方法包含提供基板，此基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部；藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物之製程氣體來沉積連續 Ru 金屬膜於凹陷特徵部內；將連續 Ru 金屬膜與銅(Cu)電鍍浴接觸，以沉積連續 Cu 金屬層於連續 Ru 金屬膜上，其中連續 Cu 金屬層與連續 Ru 金屬膜共同填充小於 100%之凹陷特徵部的寬度、深度和容積。此方法更包含將基板從 Cu 電鍍浴中移開；在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層；以及重複接觸、移開和退火步驟以在凹陷特徵部內形成至少部份 Cu 填充，其包含連續 Ru 金屬膜上之大型 Cu 金屬晶粒，此大型 Cu 金屬晶粒係由退火後連續 Cu 金屬層與退火後外加 Cu 金屬所形成。此沉積步驟可包含藉由 TCVD 使用一氧化碳(CO) 載體氣體來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 薄膜。

依據本發明之另一實施例，此方法包含提供基板，此基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部；藉由 TCVD 使用含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之製程氣體來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜於凹陷特徵部內；將連續 Ru 金屬膜與第一 Cu 電鍍浴接觸，以沉積連續 Cu 金屬層於連續 Ru 金屬膜上；將基板從第一 Cu 電鍍浴中移開；在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層。連續 Cu 金屬層與連續 Ru 金屬膜共同填充凹陷特徵部到達第一寬度、深度和容積，其小於 100%之凹陷特徵

部的寬度、深度和容積。此方法更包含將退火後連續 Cu 金屬層與第二 Cu 電鍍浴接觸，以沉積外加 Cu 金屬，其至少部份填充凹陷特徵部；將基板從第二 Cu 電鍍浴中移開；以及在非氧化條件下退火外加 Cu 金屬。在此實施例中，第二 Cu 電鍍浴具有與第一 Cu 電鍍浴不同之化學組成，藉此外加 Cu 金屬層的沉積速率比連續 Cu 金屬層快，且外加 Cu 金屬層進一步填充凹陷特徵部到達第二寬度、深度和容積，其大於第一寬度、深度和容積且小於或等於 100% 之凹陷特徵部的寬度、深度和容積。並且，此方法從退火後連續 Cu 金屬層與外加 Cu 金屬而形成大型 Cu 金屬晶粒於連續 Ru 金屬膜上。

依據本發明又一實施例，提供了在部份已製成積體電路中之鑲嵌特徵部的填充方法。此方法包含藉由 TCVD 使用含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與 CO 載體氣體之製程氣體來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜於部份已製成積體電路之至少一凹陷特徵部內之擴散阻隔層上；在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於非氧化氣體中退火連續 Ru 金屬膜，其中非氧化氣體包含惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合。此方法更包含將部份已製成積體電路、或其至少一部份浸入第一 Cu 電鍍浴中，以沉積連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上；將部份已製成積體電路從第一 Cu 電鍍浴中移開；在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層，其中非氧化氣體包含惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合。連續 Cu 金屬層與連續 Ru 金屬膜共同填充凹陷特徵部到達第一寬度、深度和容積，其小於 100% 之凹陷特徵部之寬度、深度和容積。此方法更包含將部份已製成積體電路、或其至少一部份再浸入第二 Cu 電鍍浴中，以沉積外加 Cu 金屬，其中外加 Cu 金屬至少部份填充凹陷特徵部到達第二寬度、深度和容積，其大於第一寬度、深度和容積並且小於或等於凹陷特徵部之寬度、深度和容積；將部份已製成積體電路從第二 Cu 電鍍浴中移開；以及在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於非氧化氣體中退火外加 Cu 金屬，其中非氧化氣體包含惰性氣體、或氫

(H₂)氣、或其組合，藉此從退火後連續 Cu 金屬層與退火後外加 Cu 金屬而形成大型 Cu 金屬晶粒於連續 Ru 金屬膜上。

【實施方式】

在數個實施例中，揭露了見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上之銅金屬電鍍方法。使用連續 Ru 金屬膜可消除或至少實質上減少在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成不想要的微孔洞。連續 Ru 金屬膜對於電鍍在凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上的薄連續 Cu 金屬層有絕佳的連續黏著性。意外地，此連續黏著性能夠增強 Cu 晶粒滲透進凹陷特徵部內，並增強大型 Cu 晶粒(包含凹陷特徵部內之整個 Cu 金屬，其包括連續 Cu 金屬層)的生長。大型 Cu 晶粒降低了填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並增加了積體電路的可靠度。

在此將參照圖 1-8 來說明本發明之實施例。吾人應當了解，圖 1 和 2 所描繪之見於積體電路裝置之凹陷特徵部並非意指實際積體電路裝置之任何特定部份的實際平面圖或截面圖。在實際的裝置中，薄膜和材料層可能為不規則的，且其厚度可能具有不同比例。但圖式展示了理想上的代表例，其用以比其他例子更加清楚且完整地解釋本發明之實施例。

並且圖式僅展示能使用本發明之實施例製成之裝置之無數變化的其中一種。本說明書將參照圖 1-8 說明處理方法，然而，吾人應當明白，可使用相當不同於本文詳述之結構、系統和製程來實施依據本發明實施例之方法。在此敘述之實施例係作為例示用而非用以限定本發明之範疇，本發明之範疇係由以下申請專利範圍所界定。

參照本說明書全文，「一個實施例」或「一實施例」意指關於此實施例所描述之特定特徵、結構、材料或特性被包含在本發明之至少一個實施例中，但不表示它們存在於每一個實施例中。因

此，在本說明書全文各處所出現之「在一個實施例中」或「在一實施例中」不需指本發明之同一實施例。

圖 1A 為簡化習知凹陷特徵部之示意圖。

圖 1B-1 L 為依據本發明之實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理的橫剖面示意圖。

圖 1A 為在製程中間階段之積體電路之局部 205 的橫剖面示意圖。局部 205 展示含有凹陷特徵部 206 之材料層 210，其具有表面 203。例如，材料層 210 可含有 Si 基板或介電層。例如，介電材料層 210 可含有 SiO₂、低介電常數(low-k)材料，例如氟化矽玻璃(FSG)、摻碳二氧化矽(例如 CORAL™)、摻碳氮化矽、含 SiCOH 或 SiCOH 之低介電常數材料、非多孔性 low-k 材料、多孔性 low-k 材料、CVD low-k 材料、旋轉塗佈介電層(SOD) low-k 材料、或任何其他適當的介電材料。介電材料層 210 亦可包含取代或外加於含矽介電材料之非含矽 low-k 介電材料，例如，市售之含碳氫氧之高分子介電材料(例如 SILK™)。

例如，凹陷特徵部 206 可為深寬比大於或等於約 2:1(例如 3:1、4:1、5:1、6:1、12:1、15:1 或更高)之溝槽或通孔。溝槽/通孔之寬度可為約 200 nm 或更小，例如 150 nm、100 nm、65 nm、45 nm、32 nm、22 nm 或更小。然而，本發明之實施例並未限定於這些深寬比或溝槽/通孔寬度，亦可使用其它深寬比和溝槽/通孔寬度。儘管為了清楚說明，圖 1A 中僅描繪一個凹陷特徵部 206，熟悉本技藝者應當可輕易了解，習知積體電路含有大量之凹陷特徵部，且本發明之實施例可輕易被應用在含有任何數目之凹陷特徵部的積體電路中。圖 2A 和 2B 展示凹陷特徵部的其它例子。

圖 1B 展示凹陷特徵部 207，其含有形成在圖 1A 之凹陷特徵部 206 內之擴散阻隔膜 212。例如，擴散阻隔膜 212 可包括含鉭(Ta)膜(例如鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN))；含鈦(Ti)膜(例如鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN))；或含鎢(W)膜(例如鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN))；或其組合。此組合可包含 2 個以上分

開的 Ta、TaN、Ti、TiN 和 WN 膜，例如 Ta/TaN、Ti/TiN、TaN/TiN 或 TaN/WN。例如，擴散阻隔膜 212 之厚度可為約 1 nm 和約 10 nm 之間，或約 2 nm 和約 5 nm 之間(例如約 4 nm)。可在薄膜沉積系統中藉由熟悉本技藝者所知悉的各種不同的沉積方法來沉積擴散阻隔膜 212，其中沉積方法包含(但不限定於) PVD、離子化 PVD (iPVD)、TCVD、脈衝式 CVD、電漿增強 CVD (PECVD)、ALD、電漿增強 ALD (PEALD)、或濺射方法。在一例子中，可將擴散阻隔膜 212 均向地(conformally)形成在高深寬比之凹陷特徵部 207 內。

可使用廣泛種類的含 Ta、Ti 和 W 之前驅物來沉積擴散阻隔膜 212。含 Ta 前驅物的代表例子包含 Ta(NMe₂)₅(五(二甲胺基)鉭，pentakis(dimethylamido)tantalum，PDMAT)、Ta(NEtMe)₅(五乙甲胺基鉭，pentakis (ethyl methylamido)tantalum，PEMAT)、(^tBuN)Ta(NMe₂)₃(第三丁亞胺-三(二甲胺基)鉭，tert-butyylimido tris(dimethylamido) tantalum，TBTDMT)、(^tBuN)Ta(NEt₂)₃(第三丁亞胺-三(二乙胺基)鉭，tert-butyylimido tris(diethylamido)tantalum，TBTDET)、(^tBuN)Ta(NEtMe)₃(第三丁亞胺-三乙甲胺基鉭，tert-butyylimido tris(ethylmethylamido)tantalum，TBTEMT)、(EtMe₂CN)Ta(NMe₂)₃(第三戊亞胺-三(二甲胺基)鉭)，tert-amylimido tris(dimethylamido)tantalum，TAIMATA)、(ⁱPrN)Ta(NEt₂)₃(異丙亞胺-三(二乙胺基)鉭，iso propylimido tris(diethylamido) tantalum，IPTDET)、Ta₂(OEt)₁₀(五乙氧化鉭，tantalum penta-ethoxide，TAETO)、(Me₂NCH₂CH₂O)Ta(OEt)₄(二甲胺乙氧-五乙氧化鉭，dimethylaminoethoxy tantalum tetra-ethoxide，TATDMAE)、和 TaCl₅(五氯化鉭)。含 Ti 前驅物的代表例子包含 Ti(NEt₂)₄(四(二乙胺基)鈦，tetrakis(diethylamido) titanium，TDEAT)、Ti(NMeEt)₄(四(乙甲胺基)鈦，tetrakis (ethyl methylamido) titanium，TEMAT)、Ti(NMe₂)₄(四(二甲胺基)鈦，tetrakis(dimethylamido) titanium，TDMAT)、Ti(THD)₃(三(2,2,6,6-

四甲-3,5-庚二酮) 鈦, tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) titanium)、和 TiCl_4 (四氯化鈦)。含鎢前驅物的代表例子包含 $\text{W}(\text{CO})_6$ (六羰基鎢)、 WF_6 (六氟化鎢)、和 $(^t\text{BuN})_2\text{W}(\text{NMe}_2)_2$ (二(第三丁亞胺)-雙(二甲胺基)鎢, bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido)tungsten, BTBMW)。在上述前驅物中, 使用以下簡稱: Me (甲基)、Et (乙基)、 ^iPr (異丙基)、 ^tBu (第三丁基)、和 THD (2,2,6,6-四甲-3,5-庚二酮)。在一些例子中, 當沉積擴散阻隔膜 212 時, 可使用含氮氣體(例如氨氣(NH_3)或聯氨(N_2H_4))作為氮來源。依據本發明部份實施例, 可省略擴散阻隔膜 212。

圖 1C 展示凹陷特徵部 208, 其含有形成在凹陷特徵部 207 之選擇性有之擴散阻隔膜 212 上的 Ru 金屬膜 214。例如, Ru 金屬膜 214 之厚度可在從約 0.5 nm 到約 10 nm 之範圍、在從約 2 nm 到約 5 nm 之範圍、或在從約 3 nm 到約 4 nm 之範圍, 例如約 2 nm。

可在 CVD 或 TCVD 處理中使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物和 CO 載體氣體來沉積 Ru 金屬膜 214。可利用 CO 載體氣體將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣從金屬前驅物汽化系統有效傳送到用以沉積 Ru 金屬膜於基板上之處理室中。使用 CO 載體氣體能夠達到半導體製造所需之高 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣傳送率, 這是藉由防止或盡量減低 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物在金屬前驅物汽化系統中, 和在金屬前驅物汽化系統與 Ru 金屬沉積反應室之間的氣體管線中, 過早分解而達成。美國專利第 7,270,848 和 7,279,421 號中揭露了使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物和 CO 載體氣體之 Ru TCVD 處理的例子, 其全文係以參考文獻之方式合併於此。

沉積 Ru 金屬膜 214 之處理條件可包含: 基板溫度在從約 100°C 到約 400°C 之範圍、或從約 150°C 到約 250°C; 沉積反應室壓力在從約 0.1 毫托耳到約 200 毫托耳之範圍、從約 5 毫托耳到約 200 毫托耳、或從約 50 毫托耳到約 150 毫托耳。在金屬前驅物汽化系統中被汽化之固態 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物可被維持在從約 40°C 到約 150°C 範圍之溫度, 或介於約 60°C 和約 90°C 之間。

在一例子中，Ru 金屬沉積條件可包含：維持固態 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物在約 80°C 或更低之溫度；維持沉積反應室壓力為約 100 毫托耳；且維持基板溫度為約 200°C 。

在 TCVD 處理中使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物能夠沉積出非常適合用於半導體製造之實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜。在一例子中，將 2 nm 厚之 Ru 金屬膜沉積在 TaN 膜上。Ru 金屬膜的氧和碳雜質含量在二次離子質譜儀(SIMS)的量測下為約 0.1 %；平均 Ru 金屬晶粒尺寸在 X-光繞射(XRD)的量測下為約 1.9 nm；且表面粗糙度之均方根值(RMS)在原子力顯微鏡(AFM)的量測下為約 0.63 nm。

依據本發明之部份實施例，可將沉積之 Ru 金屬膜 214 選擇性地在非氧化氣體中退火，這樣會進一步減少氧和碳雜質並且增進 Ru 金屬膜 214 之金屬特性。在圖 1D 中，箭頭 216 表示 Ru 金屬膜 214 的退火。非氧化氣體可包含惰性氣體、氫氣(H_2)、或其組合。在一例子中，可將 Ru 金屬膜 214 在由氫氣組成或由氫氣和惰性氣體結合所組成之含氫氣體中退火。惰性氣體可選自氮氣(N_2)和貴重氣體(即 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe)。再者，含氫氣體可為電漿激活的或未電漿激活的。例如，氫氣和惰性氣體之組合可包含 90%或更少之氫氣，例如 80%、60%、20%、10%、5%或更少，而剩餘部份為惰性氣體。含氫氣體可含有或由形成氣體構成。形成氣體通常含有少於約 10%之氫氣，剩餘部份為氮氣。退火條件的例子可進一步包含：氣體壓力在從約 1 托耳到約 1000 托耳之範圍，或在從約 10 托耳到約 100 托耳之範圍；基板溫度在從約 100°C 到約 500°C 之範圍，或從約 200°C 到約 400°C 之範圍；且退火時間在從約 1 分鐘到約 30 分鐘之範圍。然而，本發明之實施例並未限定於這些條件，亦可使用其它退火條件。在本發明之部份實施例中，氣體壓力可在從約 0.1 托耳到約 100 托耳之範圍，或在從約 0.5 托耳到約 10 托耳之範圍。在一例子中，將上述之 2 nm 厚的 Ru 金屬膜在形成氣體中於 1.5 托耳和 400°C 下退火 10 分鐘，且此處理進一步將氧和碳雜質含量減低至小於

0.1 %。此外，平均 Ru 金屬晶粒尺寸被增加到 2.4 nm，而 RMS 表面粗糙度被減低至 0.5 nm。

圖 1E 展示依據本發明之實施例之凹陷特徵部 209，其含有被電鍍在圖 1D 或 1C 之凹陷特徵部 208 之連續 Ru 金屬膜 214 上之連續 Cu 金屬層 228。可藉由在 Cu 電鍍和退火處理系統中將連續 Ru 金屬膜 214 與第一 Cu 電鍍浴接觸來形成連續 Cu 金屬層 228。Cu 電鍍處理可為電化學 Cu 電鍍處理或無電(electroless) Cu 電鍍處理。連續 Cu 金屬層 228 之厚度可在從約 1 nm 到約 50 nm 之範圍、在從約 2 nm 到約 20 nm 之範圍、或從約 2 nm 到約 10 nm 之範圍。在部份例子中，連續 Cu 金屬層 228 之厚度可為約 2.5 nm 或約 4 nm。依據本發明之實施例，如圖 1E 所示，連續 Cu 金屬層 228 僅以 Cu 金屬部份填充凹陷特徵部 209。在形成連續 Cu 金屬層 228 之後，將局部 205 從第一 Cu 電鍍浴中移開。

依據本發明之部份實施例，與凹陷特徵部 206 之寬度相比，Ru 金屬膜 214 之厚度和/或連續 Cu 金屬層 228 之厚度可能較小。這樣能夠達成在後續之一個以上的 Cu 電鍍步驟中凹陷特徵部 209 的無孔洞填充。例如，就厚度為從約 2 nm 到約 5 nm 之 Ru 金屬膜 214 以及厚度為從約 2 nm 到約 10 nm 之連續 Cu 金屬層 228 而言，Ru 金屬膜 214 和連續 Cu 金屬層 228 相加之厚度為約 4 nm 到約 15 nm 之間。因此，就寬度為 45 nm 之凹陷特徵部 206 而言，凹陷特徵部 209 中之結合的 Ru 金屬膜 214 和連續 Cu 金屬層 228 會佔據凹陷特徵部 206 寬度的約 18% 到約 67%。就厚度為從約 2 nm 到約 5 nm 之 Ru 金屬膜 214 以及厚度為從約 2.5 nm 到約 4 nm 之連續 Cu 金屬層 228 而言，凹陷特徵部 209 中之結合的 Ru 金屬膜 214 和連續 Cu 金屬層 228 會佔據凹陷特徵部 206 寬度的約 20%到約 40%。可對其它寬度的凹陷特徵部 206 (例如 32 nm 和 22 nm 寬)進行相似的計算。依據本發明之部份實施例，結合的 Ru 金屬膜 214 和連續 Cu 金屬層 228 可佔據少於約 50%、少於約 40%、少於約 30%或甚至少於約 20%的凹陷特徵部 206 寬度。同樣地，就凹陷特徵部 206 的深度和容積而言，Ru

金屬膜 214 和連續 Cu 金屬層 228 共同佔據少於 100% 的凹陷特徵部 206 之深度和容積，例如，少於約 50%、少於約 40%、少於約 30% 或甚至少於約 20% 的凹陷特徵部 206 之深度和容積。

依據本發明之實施例，在沉積連續 Cu 金屬層 228 之後，可在非氧化氣體中退火局部 205 以改善連續 Cu 金屬層 228 的材料特性，包含減少雜質以及增加 Cu 晶粒尺寸。在圖 1F 中，箭頭 236 代表連續 Cu 金屬層 228 的退火。在一例子中，可在含氫氣體(由氫氣組成、或由氫氣和惰性氣體的組合物所組成)中退火連續 Cu 金屬層 228。惰性氣體可選自氮氣和貴重氣體(即 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe)。再者，含氫氣體可為電漿激活的或未電漿激活的。例如，氫氣和惰性氣體之組合物可包含 90% 或更少之氫氣，例如 80%、60%、20%、10%、5% 或更少，而剩餘部份為惰性氣體。含氫氣體可含有或由形成氣體構成。形成氣體通常含有少於約 10% 之氫氣，剩餘部份為氮氣。退火條件的例子可進一步包含：氣體壓力在從約 1 托耳到約 1000 托耳之範圍，或在從約 10 托耳到約 100 托耳之範圍；基板溫度在從約 100°C 到約 500°C 之範圍，或從約 200°C 到約 400°C 之範圍；且退火時間在從約 1 分鐘到約 30 分鐘之範圍。然而，本發明之實施例並未限定於這些條件，亦可使用其它退火條件。在本發明之部份實施例中，氣體壓力可在從約 0.1 托耳到約 100 托耳之範圍，或在從約 0.5 托耳到約 10 托耳之範圍。

依據本發明之實施例，將含有連續 Cu 金屬層 228 之局部 205 退火之後，在第二 Cu 電鍍浴中將外加 Cu 金屬層 230 電鍍在退火後連續 Cu 金屬層 248 上。在圖 1G 所示之實施例中，外加 Cu 金屬層 230 填充了凹陷特徵部 209，並包含了在凹陷特徵部內之下層外加 Cu 金屬部分 235 與在凹陷特徵部 209 開口以外之上層外加 Cu 金屬部分 240。上層外加 Cu 金屬部分 240 之厚度可在從 100 nm 到 2000 nm 之範圍，或在從 250 nm 到 750 nm 之範圍。

依據本發明之部份實施例，第一和第二 Cu 電鍍浴可為相同。依據其它實施例，第一和第二 Cu 電鍍浴可具有不同的化學

組成。例如，此化學組成可有一個以上如下之不同點：還原劑濃度、界面活性劑濃度、以及銅離子之來源和濃度。依據本發明之部份實施例，可使第二 Cu 電鍍浴含有比第一 Cu 電鍍浴更高之銅離子濃度，並且能夠使第二 Cu 電鍍浴以比第一 Cu 電鍍浴更快之速率將 Cu 金屬電鍍在凹陷特徵部內。

在沉積外加 Cu 金屬層 230 之後，可在非氧化氣體中退火局部 205 以進一步改善外加 Cu 金屬層 230 之材料特性。此退火處理在外加 Cu 金屬層 230 中形成了大型 Cu 晶粒。在圖 1H 中，箭頭 246 代表外加 Cu 金屬層 230 的退火或熱處理。非氧化氣體可包含惰性氣體、氫氣或其組合。在一例子中，可在含氫氣體(由氫氣組成、或由氫氣和惰性氣體的組合物所組成)中將外加 Cu 金屬層 230 退火。惰性氣體可選自氮氣和貴重氣體(即 He、Ne、Ar、Kr 和 Xe)。再者，含氫氣體可為電漿激活的或未電漿激活的。例如，氫氣和惰性氣體之組合物可包含 90%或更少之氫氣，例如 80%、60%、20%、10%、5%或更少，而剩餘部份為惰性氣體。含氫氣體可含有或由形成氣體構成。退火條件的例子可進一步包含：氣體壓力在從約 1 托耳到約 1000 托耳之範圍，或在從約 10 托耳到約 100 托耳之範圍；基板溫度在從約 100°C 到約 500°C 之範圍，或從約 200°C 到約 400°C 之範圍；且退火時間在從約 1 分鐘到約 30 分鐘之範圍。然而，本發明之實施例並未限定於這些條件，亦可使用其它退火條件。在本發明之部份實施例中，氣體壓力可在從約 0.1 托耳到約 100 托耳之範圍，或在從約 0.5 托耳到約 10 托耳之範圍。

圖 1I 為退火之後退火後外加 Cu 金屬層 232 的示意圖。退火後外加 Cu 金屬層 232 包含在凹陷特徵部內之下層退火後 Cu 金屬部分 237，與凹陷特徵部 209 開口之外的上層退火後 Cu 金屬部分 242。退火後外加 Cu 金屬層 232 含有包括了來自退火後連續 Cu 金屬層 228 之 Cu 材料的大型 Cu 晶粒 233。換句話說，大型 Cu 晶粒 233 的生長不但只來自外加 Cu 金屬層 232，並且來自連續 Cu 金屬層 228，使得大型 Cu 晶粒 233 在連續 Ru 金屬膜 214 上形成而遍佈

整個凹陷特徵部 209 內。藉由連續 Cu 金屬層 228 與其對於連續 Ru 金屬膜 214 的絕佳連續黏著性，使得大型 Cu 晶粒 233 能夠藉由退火處理而形成在整個凹陷特徵部 209 內。一般來說，會觀察到在凹陷特徵部內之大型 Cu 晶粒 233 的尺寸會隨著上層退火後 Cu 金屬部分 242 之厚度的增加而增加。

圖 1J 展示局部 205，其中上層退火後 Cu 金屬部分 242 以及退火後擴散阻隔膜 212 與連續 Ru 金屬膜 214 的局部已被移除(通常藉由化學機械拋光(CMP)方法)以形成平坦化表面 250。

現參照圖 1 E、1 F 和 1 K，依據本發明之其它實施例，在退火連續 Cu 金屬層 228 之後，外加 Cu 金屬的電鍍可僅僅部份填充凹陷特徵部 209。圖 1K 展示 Cu 電鍍處理之後的部份填充凹陷特徵部 211，其含有外加 Cu 金屬層 230a。依據本發明之實施例，圖 1K 中凹陷特徵部 211 藉由電鍍外加 Cu 金屬而填充有 Cu 金屬之深度和/或容積的百分比可為少於約 50%、少於約 40%、少於約 30%、少於約 20%、或甚至少於約 10%。可重複數次的外加 Cu 金屬層 230a 的 Cu 電鍍以進一步填充凹陷特徵部 211。可在每個電鍍處理之後，使用非氧化氣體執行退火處理。

現參照圖 1 E、1 F 和 1 L，依據本發明之其它實施例，在連續 Cu 金屬層 228 的退火之後，外加 Cu 金屬的電鍍可實質上填充凹陷特徵部 209。圖 1L 展示在 Cu 電鍍處理之後，含有外加 Cu 金屬層 230b 之實質上被填充的凹陷特徵部 213。依據本發明之實施例，圖 1L 中凹陷特徵部 213 藉由電鍍外加 Cu 金屬而填充有 Cu 金屬之深度和/或容積的百分比可為約 50%以上、約 60%以上、約 70%以上、約 80%以上、或甚至約 90%以上。可重複數次的外加 Cu 金屬層 230b 的 Cu 電鍍以進一步填充凹陷特徵部 213。可在每個電鍍處理之後，使用非氧化氣體執行退火處理。

因此，在所有實施例中，電鍍外加 Cu 金屬層(230、230a、230b)以進一步填充凹陷特徵部到達第二寬度、深度和容積，其大於連續 Ru 金屬膜 214 與連續 Cu 金屬層 228 填充凹陷特徵部所達之第一寬度、深度和容積。再者，凹陷特徵部被填充所達之

第二寬度、深度和容積可少於或等於 100%之凹陷特徵部之寬度、深度和容積。再者，第二寬度、深度和容積可為少於 100%，並且此方法可進一步包含重複一次以上之所需次數的外加 Cu 金屬的電鍍和退火，直到達到第三寬度、深度和容積，例如，其中凹陷特徵部進一步被填充至 90%到 100%之凹陷特徵部之寬度、深度和容積。在一實施例中，第一寬度、深度和容積為少於約 20%的凹陷特徵部之寬度、深度和容積；第二寬度、深度和容積為大於約 20%和少於約 50%的凹陷特徵部之寬度、深度和容積；且第三寬度、深度和容積為 100%之凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

簡化之凹陷特徵部 206 被圖示且敘述於上述之圖 1A 中，但可將本發明之實施例應用在見於積體電路設計之其它種凹陷特徵部上。圖 2A-2B 概要展示其它習知凹陷特徵部的截面圖，本發明之實施例可被實施於其上。形成如圖 2A 和 2B 所示之圖案化結構的處理方法為熟悉本技藝者所知悉。如熟悉本技藝者所知悉，本發明之實施例可輕易被應用在如圖 2A 和 2B 所示之凹陷特徵部上。

圖 2A 概要展示雙鑲嵌(dual damascene)互連結構的截面圖。雙鑲嵌互連結構為熟悉積體電路製程之技藝者所知悉。圖 2A 所示之雙鑲嵌互連結構包含形成於導電互連結構 262 之上的雙鑲嵌互連凹陷特徵部 264。雙鑲嵌互連凹陷特徵部 264 包含具有側壁 268a 和底面 268b 之通孔 268，以及形成於介電膜 258 中的溝槽 266，其中溝槽 266 包含側壁 266a 和底面 266b。可使用溝槽 266 作為上層導電互連結構，且通孔 268 使溝槽 266 與導電互連結構 262 相連接。互連結構進一步包含介電層 252 和 254、圍繞導電互連結構 262 之阻隔膜 260、以及蝕刻停止層 256。依據一實施例，在沉積阻隔膜(圖中未示)於雙鑲嵌互連凹陷特徵部 264 內之後，依據本發明之方法，可在沉積 Ru 金屬膜(圖中未示)於雙鑲嵌互連凹陷特徵部 264 內之前，將阻隔膜之至少一部份藉由電漿蝕刻從底面 268b 上移除。電漿蝕刻達成了 Ru 金屬膜與

導電互連結構 262 直接接觸。依據另一實施例，可將阻隔膜和 Ru 金屬膜之至少一部份藉由電漿蝕刻而從底面 268b 上移除，藉此達成了連續 Cu 金屬層與雙鑲嵌互連凹陷特徵部 264 內之導電互連結構 262 直接接觸。

圖 2B 概要展示於積體電路設計中習知的其它圖案化結構的截面圖，本發明之實施例可被實施於其上。此圖案化結構包含形成於介電膜 272 中之凹陷特徵部 275a，和形成在位於凹陷特徵部 275a 底部之閘極 276 上之導電層 273a。閘極 276 是閘結構的一部份，閘結構更包含閘介電膜 277。閘介電膜 277 可含有 SiO_2 、 SiO_xN_y 、 SiN_y 、或具有介電常數大於 SiO_2 ($k \sim 3.9$) 之高介電常數 (high-k) 材料、或其組合物。高介電常數材料可包含金屬氧化物、金屬氧氮化物、和其矽酸鹽，例如 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 HfO_xN_y 、 HfSiO_xN_y 、 HfSiO_x 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 ZrSiO_x 、 ZrO_xN_y 、 ZrSiO_xN_y 、 TaSiO_x 、 SrO_x 、 SrSiO_x 、 LaO_x 、 LaSiO_x 、 YO_x 、 YSiO_x 、或 BaO、或其兩者以上之組合。

再者，圖 2B 之圖案化結構包含形成於介電膜 272 中之凹陷特徵部 275b，與形成在基板 270 中位於凹陷特徵部 275b 底部之摻雜基板區 271 (例如汲極或源極區) 上之導電層 273b。例如，基板 270 可為 200 mm 矽晶圓、300 mm 矽晶圓、或甚至更大之矽晶圓。介電膜 272 可包含 SiO_2 、 SiON 、 SiN 或具有介電常數低於 SiO_2 ($k \sim 3.9$) 之低介電常數 (low-k) 材料。一般低介電常數材料可含有 Si、O、N、C、H 和/或鹵素之簡單或複雜化合物，其可為緻密或者是多孔性材料。依據本發明之一實施例，凹陷特徵部 275a、275b 可為深寬比 (深度/寬度) 大於或等於約 2:1 (例如 3:1、4:1、5:1、6:1、12:1、15:1 或更高) 之通孔。通孔之寬度可為約 200 nm 以下，例如 150 nm、100 nm、65 nm、45 nm、32 nm、20 nm 或更低。在一例子中，凹陷特徵部 275a、275b 可為深寬比約 7 之 45 nm 寬的通孔。然而，本發明之實施例並未限定於這些深寬比或通孔寬度，亦可使用其它深寬比或通孔寬度。導電層 273a 和 273b 可包含矽化物接觸層，其提供了薄型穩定電接觸，例如，可含有 CoSi_2 、 PtSi 、 Pd_2Si 、 TiSi_2 、 WSi_2 、

NiSi₂ 或 TaSi₂、或其兩者以上之組合。一種組合可含有 PtNiSi，其能夠比 NiSi₂ 使用更高的處理溫度。因此，如熟悉本技藝者所知悉，本發明之實施例可輕易被應用在圖 2A-2B 所示的結構中。

圖 3 為依據本發明之實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理流程圖。吾人應當注意，在本案中「步驟」一詞並未排除同時執行或於時間上部份重疊之兩個步驟。在圖 3 中，處理 300 包含步驟 302，提供具有形成於其表面上之凹陷特徵部之基板。例如，凹陷特徵部可含有通孔、溝槽、或其組合，且可被形成在矽基板或介電膜內。基板表面可包含暴露的擴散阻隔層。例如，此阻隔膜可含有 Ta、TaN、TaC、TaCN、Ti、TiN、TiC、TiCN、W、WN、WC、或 WCN、或其組合。

在步驟 304 中，藉由 TCVD 使用含 Ru₃(CO)₁₂ 前驅物之製程氣體來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 膜於凹陷特徵部內，其中製程氣體可進一步包含 CO 載體氣體。連續 Ru 金屬膜之厚度可在從約 1 nm 到約 20 nm 之範圍。

在選擇性執行的步驟 306 中，可在非氧化氣體中退火連續 Ru 金屬膜。非氧化氣體可含有惰性氣體、氫氣或其組合。

在步驟 308 中，在 Cu 電鍍和退火處理系統中將連續 Cu 金屬層電鍍在連續 Ru 金屬膜上。Cu 電鍍處理可為電化學 Cu 電鍍處理或無電 Cu 電鍍處理。將連續 Ru 金屬膜與 Cu 電鍍浴接觸一段時間以沉積連續 Cu 金屬層，並且接著將基板從 Cu 電鍍浴中移開。

在步驟 310 中，在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層。非氧化氣體可含有惰性氣體、氫氣或其組合。

如處理箭頭 312 所示，可將電鍍步驟 308 和退火步驟 310 任意重複數次以使大型 Cu 金屬晶粒至少部份填充凹陷特徵部，其中大型 Cu 金屬晶粒是由第一沉積與退火後連續 Cu 金屬層以及外加沉積與退火後 Cu 金屬層兩者而形成於連續 Ru 金屬膜上。

圖 4 為依據本發明之另一實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理流程圖。圖 4 中之處理 400 相似於上述圖 3 中之處理 300。在步驟 402 中，提供具有形成於其表面上之凹陷特徵

部之基板。例如，凹陷特徵部可含有通孔、溝槽、或其組合，且可被形成在矽基板或介電膜內。基板表面可包含暴露的擴散阻隔層。例如，此阻隔膜可含有 Ta、TaN、TaC、TaCN、Ti、TiN、TiC、TiCN、W、WN、WC、或 WCN、或其組合。

在步驟 404 中，藉由 TCVD 使用含 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物之製程氣體來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜於凹陷特徵部內，其中製程氣體可進一步包含 CO 載體氣體。連續 Ru 金屬膜之厚度可在從約 1 nm 到約 20 nm 之範圍。

在選擇性執行的步驟 406 中，可在非氧化氣體中退火連續 Ru 膜。非氧化氣體可含有惰性氣體、氫氣或其組合。

在步驟 408 中，在 Cu 電鍍和退火處理系統中將連續 Cu 金屬層電鍍在連續 Ru 金屬膜上。Cu 電鍍處理可為電化學 Cu 電鍍處理或無電 Cu 電鍍處理。將連續 Ru 金屬膜與第一 Cu 電鍍浴接觸一段時間以沉積連續 Cu 金屬層，並且接著將基板從 Cu 電鍍浴中移開。

在步驟 410 中，在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層。非氧化氣體可含有惰性氣體、氫氣或其組合。

在步驟 412 中，在第二 Cu 電鍍浴中電鍍外加 Cu 金屬層。此 Cu 電鍍處理可為電化學 Cu 電鍍處理或無電 Cu 電鍍處理。將連續 Cu 金屬層與第二 Cu 電鍍浴接觸一段時間以沉積外加 Cu 金屬層，並且接著將基板從第二 Cu 電鍍浴中移開。

在步驟 414 中，在非氧化氣體中退火外加 Cu 金屬層。非氧化氣體可含有惰性氣體、氫氣或其組合。

如處理箭頭 416 所示，可將電鍍步驟 412 和退火步驟 414 任意重複數次以使大型 Cu 金屬晶粒至少部份填充凹陷特徵部，其中大型 Cu 金屬晶粒包含退火後連續 Cu 金屬層以及退火後外加 Cu 金屬層。

依據本發明之部份實施例，第一和第二 Cu 電鍍浴可為相同。依據其它實施例，第一和第二 Cu 電鍍浴可具有不同的化學組成。例如，此化學組成可有一個以上如下之不同點：還原劑濃度、界面活性劑濃度、以及銅離子之來源和濃度。依據本發明之

一實施例，可使第二 Cu 電鍍浴含有比第一 Cu 電鍍浴更高之銅離子濃度，並且能夠使第二 Cu 電鍍浴以比第一 Cu 電鍍浴更快之速率將 Cu 金屬電鍍在凹陷特徵部內。

圖 5A 和 5B 為填充 Cu 至滿溢之溝槽的穿透式電子顯微鏡圖片(TEM)的側視圖，此溝槽含有藉由物理氣相沉積法(PVD)而沉積在連續 Ru 金屬膜上之習知 Cu 晶種層。此溝槽之寬度為 40 nm。圖 5A 之 TEM 是在明場模式(Bright Field mode)下獲得，而圖 5B 之 TEM 是在暗場模式(Dark Field mode)下獲得。圖 5A 和 5B 說明了在見於先進積體電路之窄小凹陷特徵部內電鍍 Cu 所會遭遇的數種問題。電鍍和退火後 Cu 金屬含有在圖 5A 中清晰可見的溝槽內之微孔洞；且在 Cu 金屬退火和結晶期間形成之大型 Cu 金屬晶粒並未延伸到溝槽底部，如圖 5B 中清晰可見的，只有小型 Cu 晶粒存在於溝槽底部附近。換句話說，當將習知 PVD Cu 晶種層沉積在溝槽內時，電鍍 Cu 金屬以填充溝槽，大型 Cu 晶粒並未形成於整個溝槽內。由於未來半導體裝置的規模將持續發展成越來越小的最小特徵部尺寸，上述問題對於達成具有低電阻與高可靠度之大型 Cu 晶粒的無孔洞 Cu 填充將變得更為重要。

圖 5C 為依據本發明之方法，填充 Cu 金屬至滿溢之溝槽的 TEM 側視圖。在電鍍連續 Cu 金屬層於連續 Ru 金屬膜上、在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層、電鍍外加 Cu 金屬層於退火後 Cu 金屬層上、以及在非氧化氣體中退火外加 Cu 金屬層之後，於明場模式中取得 TEM。圖 5C 所示之整個電鍍與退火後 Cu 金屬為至少實質上無孔洞，並含有在連續 Ru 金屬膜上之整個溝槽內的大型 Cu 晶粒。因此，不同於圖 5A 和 5B 所示之 Cu 金屬填充，圖 5C 所示之大型 Cu 晶粒包含退火後連續 Cu 晶種層。圖 5C 所示之結果明確展示了此處理順序意外地能夠增強 Cu 晶粒滲透進溝槽內，並增強涵蓋整個溝槽之大型 Cu 晶粒的生長，因此提供了高可靠度的 Cu 金屬化處理。大型 Cu 晶粒使填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率降低，並增加了積體電路的可靠度。

圖 6 為依據本發明之實施例，用以從 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣與 CO 氣體而沉積出 Ru 金屬膜之熱化學氣相沉積(TCVD)系統的示意圖。此沉積系統 1 包含處理室 10，其具有用以支托圖案化基板 25 之基板支座 20，其中 Ru 金屬膜形成於圖案化基板 25 上。處理室 10 經由蒸氣前驅物輸送系統 40 而與金屬前驅物汽化系統 50 相連接。

處理室 10 更透過導管 36 而與真空排氣系統 38 相連接，其中真空排氣系統 38 用以將處理室 10、蒸氣前驅物輸送系統 40、和金屬前驅物汽化系統 50 內之氣體排出，以達到適於形成 Ru 金屬膜於圖案化基板 25 上以及適於將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物在金屬前驅物汽化系統 50 中汽化之壓力。

再參照圖 6，金屬前驅物汽化系統 50 用以儲存 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52，以將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 加熱到足以汽化 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 之溫度，並將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣通入蒸氣前驅物輸送系統 40 中。在金屬前驅物汽化系統 50 中，於選定的加熱條件下 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 為固態。為了達到昇華固態 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 所需之溫度，將金屬前驅物汽化系統 50 與用以控制汽化溫度之汽化溫度控制系統 54 相連接。

例如，可將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 的溫度升高至約 40°C 到約 150°C 之間。或者，汽化溫度可維持在約 60°C 到約 90°C 。當 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 被加熱而造成昇華時，使含 CO 氣體通過或穿過 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 以在 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣形成時捕捉它。含 CO 氣體包括 CO 及選擇性包括惰性載體氣體，例如氮氣、或貴重氣體(即 He、Ne、Ar、Kr 或 Xe)、或其組合。在 CO 氣體的存在下汽化 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物可減少 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣到圖案化基板之輸送受到限制的問題。已經顯示出在 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣形成之時添加 CO 氣體於其中能夠增加汽化溫度。升高的溫度會增加 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物的蒸氣壓，造成 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物到處理室的輸送增加，因此增加 Ru 金屬膜在圖案化基板 25 上的沉積速率。

在一例子中，金屬前驅物汽化系統 50 可為用以有效汽化和輸送 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 蒸氣之多盤式(multi-tray)汽化系統。多盤式汽化系統的例子被揭露在美國專利申請案第 10/998,420 號中，其名稱為「Multi-Tray Film Precursor Evaporation System and Thin Film Deposition System Incorporating Same」，申請於 2004 年 11 月 29 日。

例如，將氣體供應系統 60 與金屬前驅物汽化系統 50 相連接，且氣體供應系統 60 用以將(例如)CO、載體氣體、或其混合物經過饋入線 61 供應到 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 下方、或經過饋入線 62 供應到 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 上方。此外，將氣體供應系統 60 與金屬前驅物汽化系統 50 下游之蒸氣前驅物輸送系統 40 相連接，以在 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 蒸氣進入蒸氣前驅物輸送系統 40 之時或之後，將氣體經過饋入線 63 而供應至 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 52 蒸氣。再者，可在將圖案化基板 25 暴露於 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣與 CO 氣體之前，利用饋入線 63 以含 CO 氣體之預處理氣體來預處理圖案化基板 25，使得所吸收之 CO 能充滿圖案化基板 25 之暴露表面。

儘管圖中未示，氣體供應系統 60 可包含載體氣體源、CO 氣體源、一個以上之控制閥、一個以上之過濾器、以及質流控制器。例如，載體氣體的流速可為約 0.1 每分鐘標準立方公分(sccm)到約 1000 sccm 之間。或者，載體氣體的流速可為約 10 sccm 到約 500 sccm 之間。又或者，含 CO 氣體之流速可為約 50 sccm 到約 200 sccm 之間。依據本發明之實施例，含 CO 氣體之流速可在從約 0.1 sccm 到約 1000 sccm 之範圍。或者，含 CO 氣體之流速可為約 1 sccm 到約 500 sccm 之間。

在金屬前驅物汽化系統 50 下游，含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣與 CO 氣體的製程氣體流過蒸氣前驅物輸送系統 40，直到其經由與處理室 10 相連接之蒸氣分送系統 30 而進入處理室 10 中。為了控制蒸氣管線溫度與防止 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣的分解以及凝結，可將蒸氣前驅物輸送系統 40 與蒸氣管線溫度控制系統 42 相

連接。例如，蒸氣前驅物輸送系統 40 可維持在 50°C 到 100°C 之間。

再參照圖 6，與處理室 10 相連接並形成其一部份之蒸氣分送系統 30 包含蒸氣分送充氣室 32，蒸氣在通過蒸氣分送板 34 與進入圖案化基板 25 上方之處理區 33 之前會分散在蒸氣分送充氣室 32 之中。此外，蒸氣分送板 34 可與用以控制蒸氣分送板 34 溫度的分送板溫度控制系統 35 相連接。

一旦含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣和 CO 氣體的製程氣體進入處理室 10 的處理區 33 中， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣會由於圖案化基板 25 的溫度升高而在吸收於基板表面之後立即熱分解，而形成 Ru 金屬膜於圖案化基板 25 上。藉由將基板支座 20 與基板溫度控制系統 22 相連接使基板支座 20 可用以升高圖案化基板 25 的溫度。例如，基板溫度控制系統 22 可用以將圖案化基板 25 的溫度升高到約 500°C。此外，處理室 10 可與用以控制反應室器壁溫度的反應室溫度控制系統 12 相連接。

再參照圖 6，沉積系統 1 可更包含用以操作和控制沉積系統 1 之運作的控制系統 80。控制系統 80 與處理室 10、基板支座 20、基板溫度控制系統 22、反應室溫度控制系統 12、蒸氣分送系統 30、蒸氣前驅物輸送系統 40、金屬前驅物汽化系統 50、和氣體供應系統 60 相連接。

圖 7 描繪依照本發明之實施例，從 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣和 CO 氣體沉積出 Ru 金屬膜之另一 TCVD 系統的示意圖。沉積系統 100 包含具有用以支托圖案化基板 125 之基板支座 120 的處理室 110，其中 Ru 金屬膜形成於圖案化基板 125 上。處理室 110 與前驅物輸送系統 105 相連接，前驅物輸送系統 105 具有用以儲存和汽化 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 的金屬前驅物汽化系統 150，以及用以傳送 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 蒸氣到處理室 110 的蒸氣前驅物輸送系統 140。

處理室 110 包含上反應室部 111、下反應室部 112 與排氣反應室 113。下反應室部 112 內形成有一開口 114，在此下反應室部 112 與排氣反應室 113 相連接。

再參照圖 7，基板支座 120 提供水平表面以支托待處理之圖案化基板(或晶圓)125。基板支座 120 可藉由從排氣反應室 113 底部向上延伸之圓柱狀支托組件 122 來支托。再者，基板支座 120 包含與基板支座溫度控制系統 128 相連接之加熱器 126。例如，加熱器 126 包含一個以上的電阻加熱元件。或者，例如，加熱器 126 包含輻射加熱系統(例如鎢絲鹵素燈)。基板支座溫度控制系統 128 可包含：電源，用以提供電力至一個以上的加熱元件；一個以上的溫度感應器，用以量測基板溫度或基板支座溫度、或兩者；以及控制器，用以執行偵測、調整、或控制圖案化基板 125 或基板支座 120 溫度等步驟至少其中之一。

在處理期間，加熱的圖案化基板 125 可熱分解 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣，使得 Ru 金屬膜能沉積在圖案化基板 125 上。將基板支座 120 加熱到適於沉積所需 Ru 金屬膜於圖案化基板 125 上的預定溫度。此外，與反應室溫度控制系統 121 連接之加熱器(圖中未示)可被埋置於處理室 110 器壁，以將反應室器壁加熱至預定溫度。加熱器可將處理室 110 器壁的溫度維持在從約 40°C 到約 150°C 、或從約 40°C 到約 80°C 。使用壓力計(圖中未示)來量測處理室壓力。依據本發明之一實施例，處理室壓力可在約 1 毫托耳到約 500 毫托耳之間。或者，處理室壓力可在約 10 毫托耳到約 100 毫托耳之間。

圖 7 亦展示，蒸氣分送系統 130 與處理室 110 的上反應室部 111 相連接。蒸氣分送系統 130 包含蒸氣分送板 131，蒸氣分送板 131 用以將前驅物蒸氣從蒸氣分送充氣室 132 經過一個以上的孔洞 134 而通入圖案化基板 125 上方的處理區 133。

再者，在上反應室部 111 配置有開口 135，用以將含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣和 CO 氣體的製程氣體從蒸氣前驅物輸送系統 140 通入蒸氣分送充氣室 132 中。再者，提供溫度控制元件

136(例如用以流通冷卻或加熱之液體的同心流體通道)以控制蒸氣分送系統 130 之溫度，藉此防止蒸氣分送系統 130 內之 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣的分解或凝結。例如，可將液體(例如水)從蒸氣分配溫度控制系統 138 送入流體通道。蒸氣分配溫度控制系統 138 可包含：流體源；熱交換器；一個以上的溫度感應器，用以量測液體溫度、或蒸氣分送板溫度、或兩者；以及控制器，用以將蒸氣分送板 131 的溫度控制在從約 20°C 到約 150°C 。對 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物而言，可將蒸氣分送板 131 的溫度維持在約 65°C 以上，以避免前驅物在蒸氣分送板 131 上凝結。

如圖 7 所示，金屬前驅物汽化系統 150 用以容納 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 並且藉由升高 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物之溫度而蒸發(或昇華) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152。在此「汽化」、「昇華」、和「蒸發」等詞被交互使用以籠統說明從固態或液態前驅物形成蒸氣(氣體)，其不論為何種轉換形式，例如，從固態到液態到氣態、從固態到氣態、或從液態到氣態。提供前驅物加熱器 154 以加熱 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152，用以將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 維持在可產生所需 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 蒸氣壓的溫度。將前驅物加熱器 154 與用以控制 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 溫度的汽化溫度控制系統 156 相連接。例如，前驅物加熱器 154 可用以將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 的溫度調整在從約 40°C 到約 150°C 、或從約 60°C 到約 90°C 。

當加熱 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 而造成蒸發(或昇華)時，使含 CO 氣體通過或穿過 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 以在 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣形成時捕捉它。含 CO 氣體包括 CO 及選擇性包括惰性載體氣體，例如氮氣、或貴重氣體(即 He、Ne、Ar、Kr 或 Xe)。例如，將氣體供應系統 160 與金屬前驅物汽化系統 150 相連接，且氣體供應系統 160 用以，例如，使 CO 氣體流過或流經 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152。儘管圖 7 未示，亦可將氣體供應系統 160 與蒸氣前驅物輸送系統 140 相連接，以在 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 蒸氣進入蒸氣前驅物輸送系統 140 之時或之後將 CO 氣體送入 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物 152 蒸氣中。例如，在將圖案化基板 125 暴露於含有 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸

氣和 CO 氣體的製程氣體之前，以含有 CO 氣體之預處理氣體來預處理圖案化基板 125，以使所吸收之 CO 充滿於圖案化基板 125 的暴露表面。

氣體供應系統 160 可包含：氣體源 161，含有惰性載體氣體、CO 氣體、或其混合物；一個以上的控制閥 162；一個以上的過濾器 164；以及質流控制器 165。例如，含 CO 氣體的質流速率可在從約 0.1 sccm 到約 1000 sccm 之範圍。

此外，提供感應器 166 以量測來自金屬前驅物汽化系統 150 的總氣體流量。例如，感應器 166 可包含質流控制器，並可使用感應器 166 與質流控制器 165 來確定輸送至處理室 110 之 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣的量。或者，感應器 166 可包含光吸收感應器 166，以量測 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物在流入處理室 110 之氣體中的濃度。

旁通管線 167 可位於感應器 166 下游，且可使蒸氣前驅物輸送系統 140 與排氣管線 116 相連結。提供旁通管線 167 以排出蒸氣前驅物輸送系統 140 內的氣體，並且用以將 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣和 CO 氣體穩定送入處理室 110 中。此外，將位於蒸氣前驅物輸送系統 140 分支下游的旁通閥 168 配置於旁通管線 167 上。

再參照圖 7，蒸氣前驅物輸送系統 140 包含具有第一閘閥 141 與第二閘閥 142 的高傳導性蒸氣管線。此外，蒸氣前驅物輸送系統 140 可更包含蒸氣管線溫度控制系統 143，用以藉由加熱器(圖中未示)來加熱蒸氣前驅物輸送系統 140。可控制蒸氣管線的溫度以避免 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣在蒸氣管線中凝結。可將蒸氣管線的溫度控制在從約 20°C 到約 100°C、或從約 40°C 到約 90°C。

再者，可從氣體供應系統 190 來供應 CO 氣體。例如，將氣體供應系統 190 與蒸氣前驅物輸送系統 140 相連接，且氣體供應系統 190 用以(例如)使用含有 CO 氣體之預處理氣體來預處理圖案化基板 125，或使外加 CO 氣體與 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣在蒸氣前驅物輸送系統 140 中(例如在閘閥 141 下游)相混合。氣體供應系統 190 可包含 CO 氣體源 191、一個以上的控制閥 192、一

個以上的過濾器 194、以及質流控制器 195。例如，CO 氣體的質流速率可在從約 0.1 sccm 到約 1000 sccm 之範圍。

藉由控制器 196 來控制質流控制器 165 和 195 以及閘閥 162、192、168、141 和 142，控制器 196 控制了惰性載體氣體、CO 氣體和 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物蒸氣的供應、關閉和流動。感應器 166 亦與控制器 196 相連結，基於感應器 166 的輸出，控制器 196 可控制穿過質流控制器 165 的載體氣體流以獲得所需之進入處理室 110 的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物氣流。

如圖 7 所示，排氣管線 116 使排氣反應室 113 與真空排氣系統 118 相連結。真空泵 119 用以排出處理室 110 內的氣體以達到所需的真空度，並於處理期間將氣態物質從處理室 110 中移除。可將自動壓力控制器(APC) 115 和補集件 117 與真空泵 119 串聯使用。真空泵 119 可包含渦輪分子泵(TMP)，其抽氣速度能夠達到每秒 500 公升(且更高)。或者，真空泵 119 可包含乾粗型泵(dry roughing pump)。在處理期間，可將製程氣體通入處理室 110，且可藉由 APC 115 來調整反應室壓力。APC 115 可包含蝶式閥或閘式閥。補集件 117 可收集來自處理室 110 之未反應的 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物材料與副產物。

回頭參照圖 7 所示之處理室 110 中的基板支座 120，提供了三個基板頂針 127(圖中只展示兩個)以支撐、升起、和降下圖案化基板 125。基板頂針 127 與托板 123 相連接，並可下降到低於基板支座 120 的上表面。例如，利用氣缸之驅動機構 129 提供了升起和降下托板 123 的工具。經由機械化輸送系統(圖中未示)可使圖案化基板 125 穿過閘閥 200 與反應室饋通通道 202 而輸送進出處理室 110，並由基板頂針 127 來接收。一旦從輸送系統接收到圖案化基板 125，可藉由降下基板頂針 127 來將圖案化基板 125 降下至基板支座 120 的上表面。

再參照圖 7，沉積系統控制器 180 包含：微處理器；記憶體；以及數位 I/O 埠，其能夠產生足以溝通和啟動沉積系統 100 之輸入並且偵測來自沉積系統 100 之輸出的控制電壓。再者，控制器

180 與以下組件相連接並互換資料：處理室 110；前驅物輸送系統 105，其包含控制器 196、蒸氣管線溫度控制系統 143、和汽化溫度控制系統 156；蒸氣分配溫度控制系統 138；真空排氣系統 118；以及基板支座溫度控制系統 128。在真空排氣系統 118 中，控制器 180 與 APC 115 相連接並互換資料，用以控制處理室 110 中的壓力。利用儲存於記憶體內之程式，依照儲存之製程配方來控制前述沉積系統 100 之組件。

控制器 180 可實現為通用電腦系統，用以回應執行儲存於記憶體中之一個以上指令之一個以上程序的處理器，而執行本發明之微處理器處理步驟的部份或全部。此等指令可從其它電腦可讀媒體(例如硬碟或移除式媒體驅動器)讀入控制器記憶體。亦可使用多工處理裝置中之一個以上的處理器作為控制器微處理器以執行包含於主記憶體內之指令程序。在可供替代的實施例中，可使用硬體連接電路(hard-wired circuitry)來取代軟體指令或與之結合。因此，實施例並不限定於硬體電路和軟體的任意特定組合。

控制器 180 包含至少一個電腦可讀媒體或記憶體，例如控制器記憶體，用以容納依據本發明之教示所程式化之指令，以及用以包含資料結構、表格、紀錄、或其它實施本發明所需之資料。電腦可讀媒體的例子為光碟、硬碟、軟碟、磁帶、磁光碟、PROMs (EPROM、EEPROM、快閃 EPROM)、DRAM、SRAM、SDRAM、或任何其它磁性媒體、光碟(例如 CD-ROM)、或任何其它光學媒體、打卡、紙帶、或其它帶有孔洞圖案之實體、載波(敘述如下)、或任何其它電腦可讀取之媒體。

本發明包含能用以操縱控制器 180、驅動用以實施本發明之一個或多個裝置、和/或使控制器能夠與使用者互動之軟體，其可被儲存在任何單一或組合之電腦可讀媒體上。此等軟體可包含，但不限定於，裝置驅動器、操作系統、開發工具、和應用軟體。此等電腦可讀媒體更包含本發明之電腦程式產品，用以執行為實施本發明而執行之處理的全部或部份(若處理被分工)。

本發明之電腦代碼裝置可為任何可解譯或可執行之代碼機

構，包括但不限定於程式碼(scripts)、可解譯程式、動態聯結程式庫(DLLs)、Java 類別、和完全可執行程式。再者，本發明之部份處理可被分工以達更佳的效能、可靠度、和/或成本。

在此所使用之「電腦可讀媒體」一詞意指為執行處理而參與了提供指令給控制器 180 之處理器的任何媒體。電腦可讀媒體可為許多形式，包含但不限定於：非揮發性媒體、揮發性媒體、和傳播媒體。例如，非揮發性媒體包含光碟、磁碟、和磁光碟(例如硬碟或移除式媒體驅動器)。揮發性媒體包含動態記憶體，例如主記憶體。再者，各種形式之電腦可讀媒體可涉及為執行處理而對控制器之處理器執行一個以上指令的一個以上程序。例如，最初可將此指令在遠端電腦的磁碟上執行。遠端電腦可將用以實施本發明之全部或部份的指令遠端式載入動態記憶體中，並將此指令透過網路傳送到控制器 180。

控制器 180 可相對於沉積系統 100 為當地配置，或相對於沉積系統 100 為遠端配置。例如，控制器 180 可使用直接連接、內部網路、網際網路、或無線連接的至少其中之一來與沉積系統 100 交換資料。例如，控制器 180 可與顧客端(即裝置製造商等)的內部網路相連接，或可與供應商端(即設備製造商)的內部網路相連接。此外，例如，控制器 180 可與網際網路相連接。再者，例如，其它電腦(即控制器、伺服器等)可存取控制器 180 而經由直接連接、內部網路和網際網路之至少其中之一來交換資料。亦如熟悉本技藝者所知悉，控制器 180 可經由無線連接而與沉積系統 100 交換資料。

圖 8 展示依據本發明之實施例，Cu 電鍍和退火處理系統的示意圖。處理系統 700 包含用以載入和卸除基板的載入模組 701 和 702、Cu 電鍍模組 711-716、和退火模組 720 和 721。Cu 電鍍模組 711-716 可用於電化學 Cu 電鍍或無電 Cu 電鍍，並可具有不同的化學組成。例如，此化學組成可有一個以上如下之不同點：還原劑濃度、界面活性劑濃度、以及銅離子之來源和濃度。在一個以上的 Cu 電鍍處理之前、之間或之後，退火模組 720-721 可用以在非氧化氣體中退火基板和其上之薄膜。

在各個實施例中已揭露在見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上電鍍 Cu 的複數個例子。使用實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜可幫助防止在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成不想要的微孔洞，並且能夠形成大型 Cu 金屬晶粒，其包含電鍍於連續 Ru 金屬膜上之退火後連續 Cu 金屬層以及電鍍於退火後 Cu 金屬層上之外加 Cu 金屬。大型 Cu 晶粒降低了填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並且增加了積體電路的可靠度。

為了說明和描述之目的，已提出本發明實施例之以上敘述。其並非用以耗盡或限定本發明於所揭露之確切形式。本案敘述以及以下之申請專利範圍包含僅作為敘述用之名詞，且其不應被解釋為限制用。例如，在此(包含在申請專利範圍中)所用之名詞「上」，不需要是薄膜直接在圖案化基板「上」且與基板直接接觸；可有第二個薄膜或其它結構在此薄膜和基板之間。

熟悉相關技藝者應當了解，按照上述教示尚可有許多修正和變化。熟悉本技藝者應當了解，對於圖式中所示的各個組件有各種均等的組合和替代物。因此，本發明之範疇並非由本案之詳細敘述來限定，而是由本案隨附之申請專利範圍來限定。

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A-1L 為依據本發明之實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理的橫剖面示意圖；

圖 2A 和 2B 為依據本發明之實施例，額外的凹陷特徵部之橫剖面示意圖；

圖 3 為依據本發明之實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理流程圖；

圖 4 為依據本發明之實施例，在凹陷特徵部內之連續 Ru 膜上之 Cu 電鍍處理流程圖；

圖 5A 和 5B 為填充有 Cu 之溝槽的穿透式電子顯微鏡圖片

(TEM)的側視圖，其含有藉由物理氣相沉積(PVD)法而沉積在連續 Ru 金屬膜上之 Cu 晶種層；

圖 5C 為依據本發明之實施例，填充有 Cu 之溝槽的 TEM 側視圖，其含有電鍍於連續 Ru 膜上之 Cu 金屬層；

圖 6 為依據本發明之實施例，用以沉積 Ru 金屬膜之熱化學氣相沉積(TCVD)系統的示意圖；

圖 7 為依據本發明之另一實施例，用以沉積 Ru 金屬膜之另一 TCVD 系統的示意圖；以及

圖 8 為依據本發明之實施例，Cu 電鍍與退火處理系統的示意圖。

【主要元件符號說明】

- 10 處理室
- 12 反應室溫度控制系統
- 20 基板支座
- 22 基板溫度控制系統
- 25 圖案化基板
- 30 蒸氣分送系統
- 32 蒸氣分送充氣室
- 33 處理區
- 34 蒸氣分送板
- 35 分送板溫度控制系統
- 36 導管
- 38 真空排氣系統
- 40 蒸氣前驅物輸送系統
- 42 蒸氣管線溫度控制系統
- 50 金屬前驅物汽化系統
- 52 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物
- 54 汽化溫度控制系統
- 60 氣體供應系統

- 61 饋入線
- 62 饋入線
- 63 饋入線
- 80 控制系統
- 100 沉積系統
- 105 前驅物輸送系統
- 110 處理室
- 111 上反應室部
- 112 下反應室部
- 113 排氣反應室
- 114 開口
- 115 自動壓力控制器(APC)
- 116 排氣管線
- 117 補集件
- 118 真空排氣系統
- 119 真空泵
- 120 基板支座
- 121 反應室溫度控制系統
- 122 支托組件
- 123 托板
- 125 圖案化基板
- 126 加熱器
- 127 基板頂針
- 128 基板支座溫度控制系統
- 129 驅動機構
- 130 蒸氣分送系統
- 131 蒸氣分送板
- 132 蒸氣分送充氣室
- 133 處理區
- 134 孔洞

- 135 開口
- 136 溫度控制元件
- 138 蒸氣分配溫度控制系統
- 140 蒸氣前驅物輸送系統
- 141 第一閘閥
- 142 第二閘閥
- 143 蒸氣管線溫度控制系統
- 150 金屬前驅物汽化系統
- 152 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物
- 154 前驅物加熱器
- 156 汽化溫度控制系統
- 160 氣體供應系統
- 161 氣體源
- 162 控制閥
- 164 過濾器
- 165 質流控制器
- 166 感應器
- 167 旁通管線
- 168 旁通閥
- 180 控制器
- 190 氣體供應系統
- 191 CO 氣體源
- 192 控制閥
- 194 過濾器
- 195 質流控制器
- 196 控制器
- 200 閘閥
- 202 反應室饋通通道
- 203 表面
- 205 局部

- 206 凹陷特徵部
- 207 凹陷特徵部
- 208 凹陷特徵部
- 209 凹陷特徵部
- 210 材料層
- 211 凹陷特徵部
- 212 擴散阻隔膜
- 213 凹陷特徵部
- 214 Ru 金屬膜
- 216 退火
- 228 連續 Cu 金屬層
- 230 外加 Cu 金屬層
- 230a 外加 Cu 金屬層
- 230b 外加 Cu 金屬層
- 232 退火後外加 Cu 金屬層
- 233 大型 Cu 晶粒
- 235 下層外加 Cu 金屬部分
- 236 退火
- 237 下層退火後 Cu 金屬部分
- 240 上層外加 Cu 金屬部分
- 242 上層退火後 Cu 金屬部分
- 246 退火或熱處理
- 248 退火後連續 Cu 金屬層
- 250 平坦化表面
- 252 介電層
- 254 介電層
- 256 蝕刻停止層
- 258 介電膜
- 260 阻隔膜
- 262 導電互連結構

- 264 雙鑲嵌互連凹陷特徵部
- 266 溝槽
 - 266a 側壁
 - 266b 底面
- 268 通孔
 - 268a 側壁
 - 268b 底面
- 270 基板
- 271 摻雜基板區
- 272 介電膜
 - 273a 導電層
- 275a 凹陷特徵部
- 275b 凹陷特徵部
- 276 閘極
- 277 閘介電膜
- 300 處理
- 302 提供具有形成於其表面上之凹陷特徵部之基板
- 304 藉由 TCVD 使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 膜於凹陷特徵部內
- 306 在非氧化氣體中退火連續 Ru 金屬膜
- 308 將連續 Cu 金屬層電鍍在連續 Ru 金屬膜上
- 310 在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層
- 312 可將電鍍步驟 308 和退火步驟 310 任意重複數次
- 400 處理
- 402 提供具有形成於其表面上之凹陷特徵部之基板
- 404 藉由 TCVD 使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物來沉積實質上不含氧和碳之連續 Ru 膜於凹陷特徵部內
- 406 在非氧化氣體中退火連續 Ru 膜
- 408 在第一 Cu 電鍍浴中將連續 Cu 金屬層電鍍在連續 Ru 膜上

- 410 在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層
- 412 在第二 Cu 電鍍浴中電鍍外加 Cu 金屬層
- 414 在非氧化氣體中退火外加 Cu 金屬層
- 416 可將電鍍步驟 412 和退火步驟 414 任意重複數次
- 700 處理系統
- 701 載入模組
- 702 載入模組
- 711 Cu 電鍍模組
- 712 Cu 電鍍模組
- 713 Cu 電鍍模組
- 714 Cu 電鍍模組
- 715 Cu 電鍍模組
- 716 Cu 電鍍模組
- 720 退火模組
- 721 退火模組

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99133075

H01L 21/508 (2006.01)

※申請日：99.9.29

H01L 21/505 (2006.01)

※IPC 分類：C23C 16/18 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 21/324 (2006.01)

在凹陷特徵部內之連續鈎薄膜上之多步驟銅電鍍方法

METHODS FOR MULTI-STEP COPPER PLATING ON A
CONTINUOUS RUTHENIUM FILM IN RECESSED
FEATURES

二、中文發明摘要：

本發明提供在見於先進積體電路之凹陷特徵部內之連續 Ru 金屬膜上之多步驟 Cu 金屬電鍍方法。使用連續 Ru 金屬膜以防止在高深寬比之凹陷特徵部(例如溝槽和通孔)的 Cu 金屬填充期間形成不想要的微孔洞，且能夠形成包含有電鍍於連續 Ru 金屬膜上之連續 Cu 金屬層的大型 Cu 金屬晶粒。大型 Cu 晶粒可降低填充有 Cu 之凹陷特徵部的電阻率，並且增加積體電路的可靠度。

三、英文發明摘要：

Methods are provided for multi-step Cu metal plating on a continuous Ru metal film in recessed features found in advanced integrated circuits. The use of a continuous Ru metal film prevents formation of undesirable micro-voids during Cu metal filling of high-aspect-ratio recessed features, such as trenches and vias, and enables formation of large Cu metal grains that include a continuous Cu metal layer plated onto the continuous Ru metal film. The large Cu grains lower the electrical resistivity of the Cu filled recessed features and increase the reliability of the integrated circuit.

七、申請專利範圍：

1.一種在基板表面上填充特徵部之方法，包含：

提供一基板，該基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部，該至少一凹陷特徵部具有一寬度、深度和容積；

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物之一製程氣體來沉積一連續鈦(Ru)膜於該至少一凹陷特徵部內；

將該連續 Ru 金屬膜與一銅(Cu)電鍍浴接觸，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充小於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該 Cu 電鍍浴中移開；

在一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層以形成一退火後連續 Cu 金屬層；以及

重複該接觸、移開和退火步驟以形成一退火後外加 Cu 金屬於該至少一凹陷特徵部內，藉由該接觸、移開、退火和重複步驟而在該至少一凹陷特徵部內形成一至少部份 Cu 填充，該至少部份 Cu 填充包含該連續 Ru 金屬膜上之大型 Cu 金屬晶粒，該大型 Cu 金屬晶粒係由該退火後連續 Cu 金屬層與該退火後外加 Cu 金屬所形成。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該沉積步驟包含藉由熱 CVD 使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續 Ru 膜。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該基板表面包含一暴露之擴散阻隔層。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鈦(Ta)、氮化鈦(TaN)、碳化鈦(TaC)、碳氮化鈦(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、

或其組合。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20 nm。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中退火該連續 Cu 金屬層包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，將該連續 Cu 金屬層暴露於氬(Ar)氣、氮(N₂)氣、或氫(H₂)氣、或其組合。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該至少一凹陷特徵部包含在一部份已製成積體電路上之一通孔、一溝槽、或其兩者。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該接觸步驟包含一電化學 Cu 電鍍處理、或一無電(electroless) Cu 電鍍處理。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，更包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

10.一種在基板表面上填充特徵部之方法，包含：

提供一基板，該基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部，該至少一凹陷特徵部具有一寬度、深度和容積；

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 Ru₃(CO)₁₂ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續鈦(Ru)膜於該至少一凹陷特徵部內；

將該連續 Ru 金屬膜與一第一銅(Cu)電鍍浴接觸，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充該至少一凹陷特徵部到達一第一寬度、深度和容積，該第一寬度、深度和容積小於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該第一 Cu 電鍍浴中移開；

在一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層以形成一退火後連

續 Cu 金屬層；

將該退火後連續 Cu 金屬層與一第二 Cu 電鍍浴接觸，以沉積一外加 Cu 金屬層，該外加 Cu 金屬層至少部份填充該至少一凹陷特徵部，其中該第二 Cu 電鍍浴具有與該第一 Cu 電鍍浴不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快，且其中該外加 Cu 金屬層進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第二寬度、深度和容積，該第二寬度、深度和容積大於該第一寬度、深度和容積且小於或等於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該第二 Cu 電鍍浴中移開；以及

在非氧化條件下退火該外加 Cu 金屬層，藉此從該退火後連續 Cu 金屬層與該外加 Cu 金屬層而形成大型 Cu 金屬晶粒於該連續 Ru 金屬膜上。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該外加 Cu 金屬層進一步填充該至少一凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把接觸該退火後連續 Cu 金屬層、將該基板從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬層之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二寬度、深度和容積係小於約 50%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

13.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二寬度、深度和容積係大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

14.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二 Cu 電鍍浴含有比該第一 Cu 電鍍浴更高之銅

離子濃度。

15.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該基板表面包含一暴露之擴散阻隔層。

16.如申請專利範圍第 15 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

17.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20 nm。

18.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中退火該連續 Cu 金屬層與退火該外加 Cu 金屬層包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，將該連續 Cu 金屬層暴露於一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

19.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，更包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

20.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該至少一凹陷特徵部包含在一部份已製成積體電路上之一通孔、一溝槽、或其兩者。

21.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該接觸步驟包含一電化學電鍍處理、或一無電電鍍處理。

22.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第一和第二 Cu 電鍍浴具有不同的化學組成。

23.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該接觸之步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

24.一種在部份已製成積體電路中填充鑲嵌(damascene)特徵

部之方法，包含：

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續鈦(Ru)膜於該部份已製成積體電路之至少一凹陷特徵部內之一擴散阻隔上，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20nm；

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合；

將該部份已製成積體電路、或其至少一部份浸入一第一銅(Cu)電鍍浴中，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充該至少一凹陷特徵部到達一第一寬度、深度和容積，該第一寬度、深度和容積小於 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積；

將該部份已製成積體電路從該第一 Cu 電鍍浴中移開；

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合；

將該部份已製成積體電路、或其至少一部份再浸入一第二銅 Cu 電鍍浴中，以沉積一外加 Cu 金屬，其中該外加 Cu 金屬至少部份填充該至少一凹陷特徵部到達一第二寬度、深度和容積，該第二寬度、深度和容積大於該第一寬度、深度和容積並且小於或等於 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積；

將該部份已製成積體電路從該第二 Cu 電鍍浴中移開；以及

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該外加 Cu 金屬，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合，藉此從該退火後連續 Cu 金屬層與該退火後外加 Cu 金屬而形成大型 Cu 金屬晶粒於該連續 Ru 金屬膜上。

25.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟僅部份填充該至少一

凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把再浸入該第二 Cu 電鍍浴、從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

26.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充少於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

27.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

28.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該第一與第二 Cu 電鍍浴具有不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快。

29.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該擴散阻隔包含鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

30.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

八、圖式：

凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把再浸入該第二 Cu 電鍍浴、從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

26.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充少於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

27.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

28.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該第一與第二 Cu 電鍍浴具有不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快。

29.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該擴散阻隔包含鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

30.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

八、圖式：

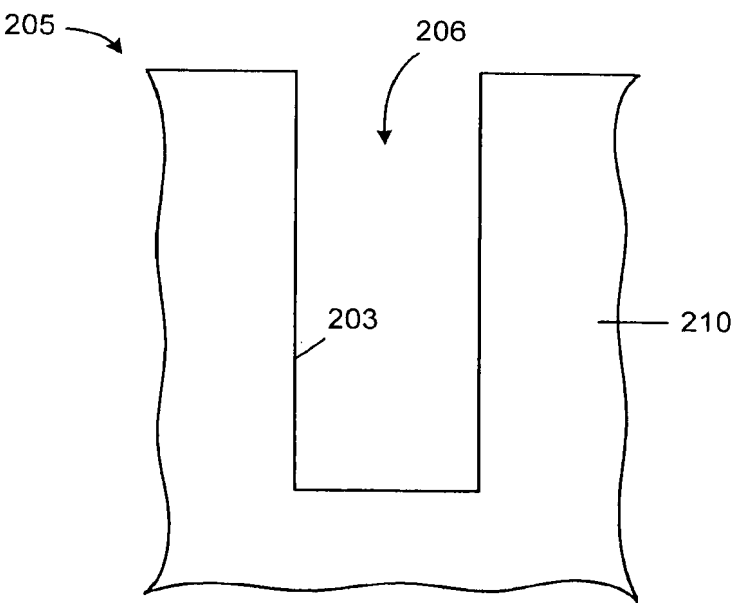


圖 1A

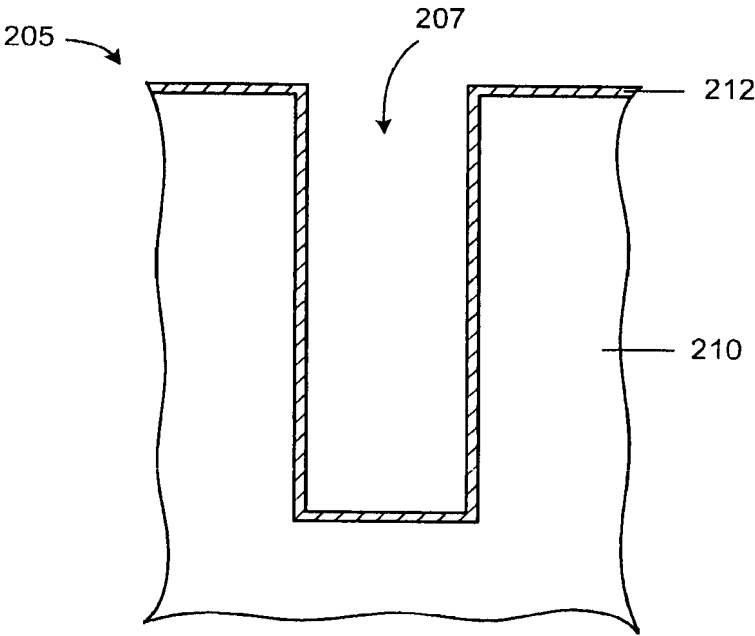


圖 1B

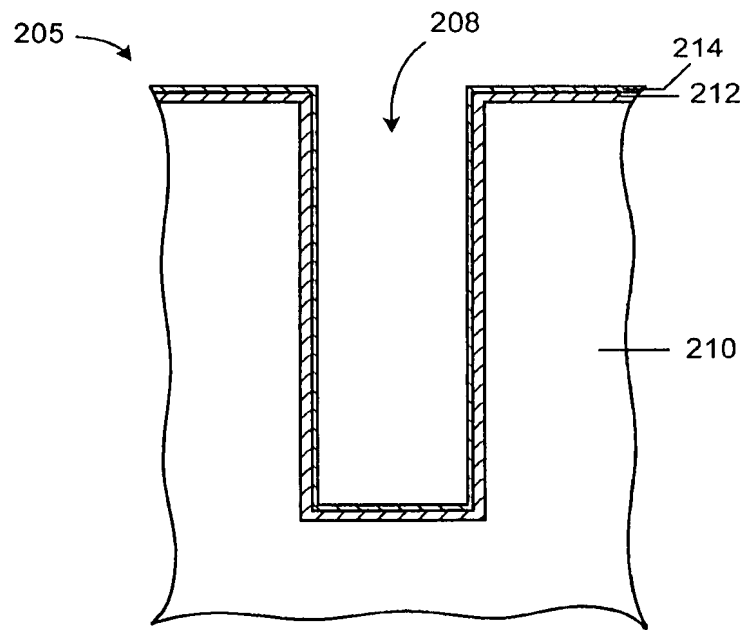


圖 1C

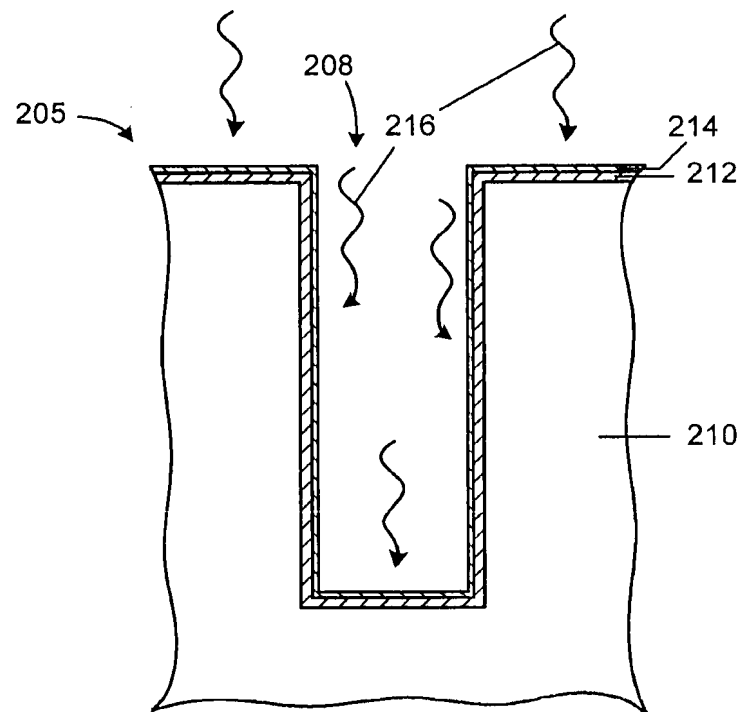


圖 1D

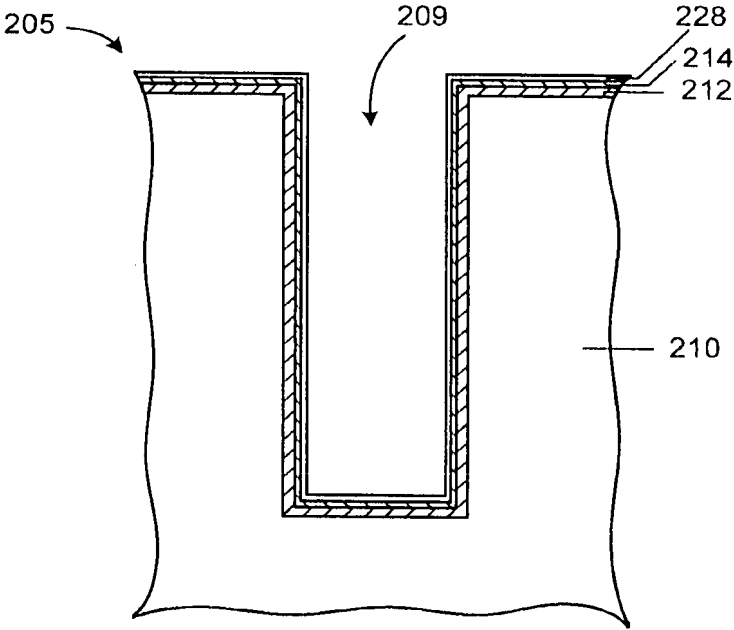


圖 1E

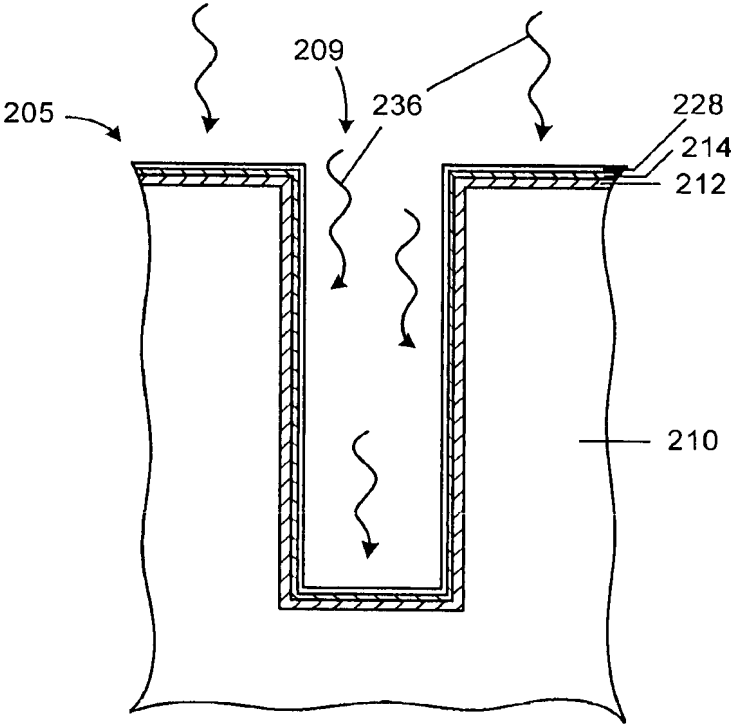


圖 1F

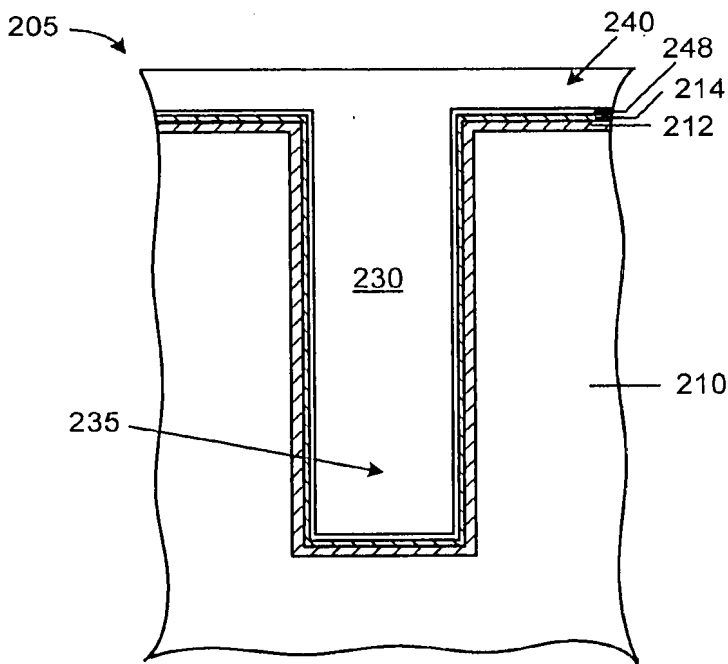


圖 1G

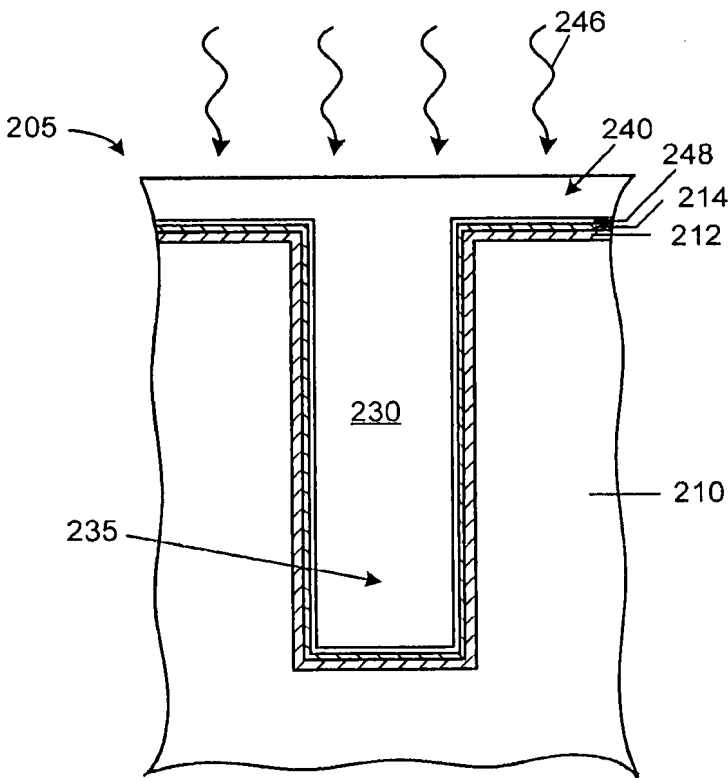


圖 1H

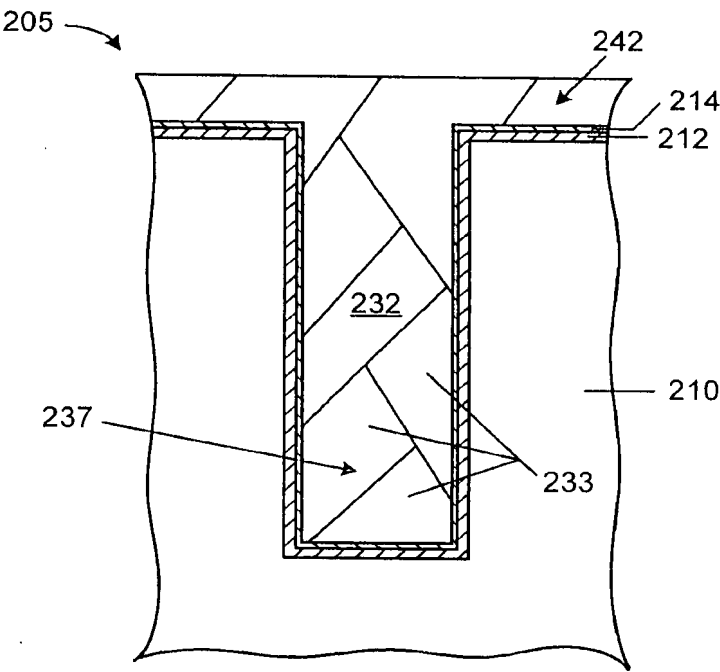


圖 1I

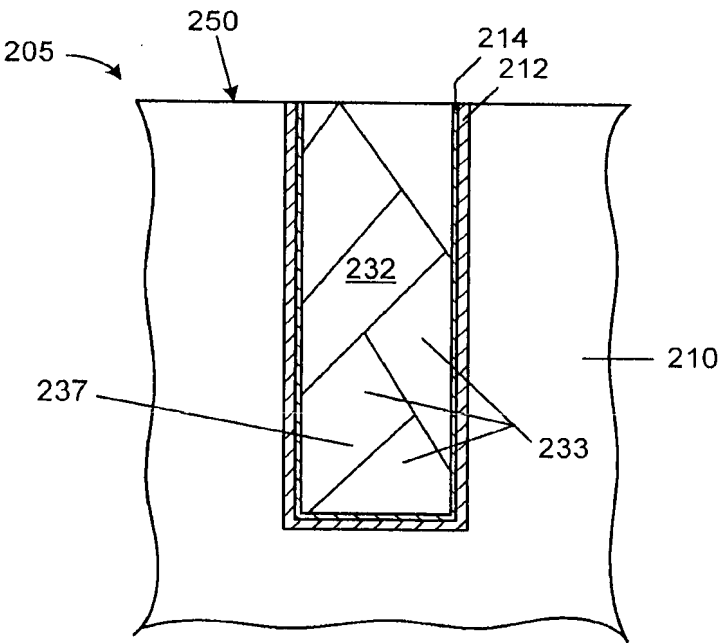


圖 1J

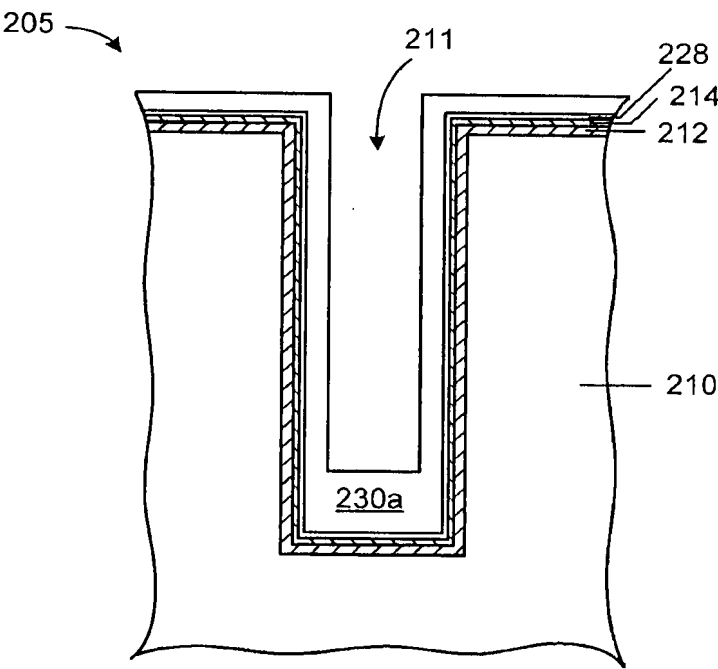


圖 1K

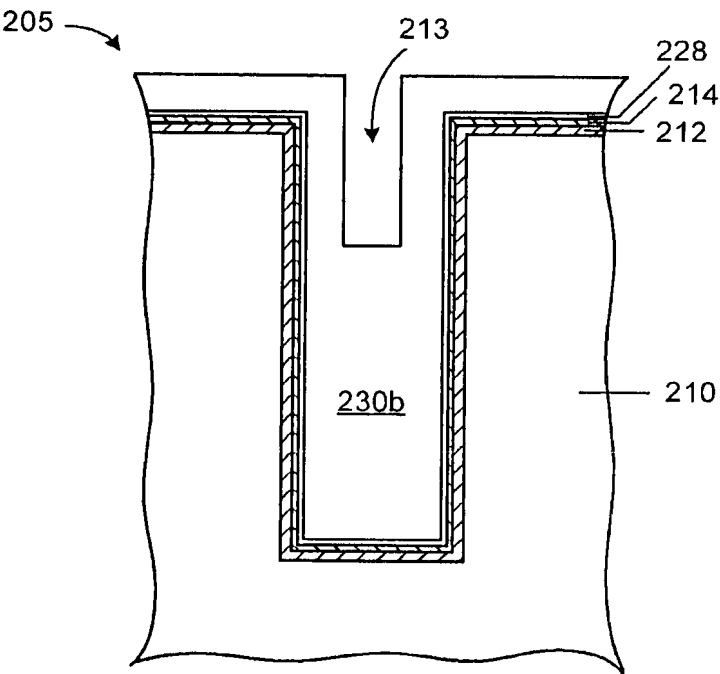


圖 1L

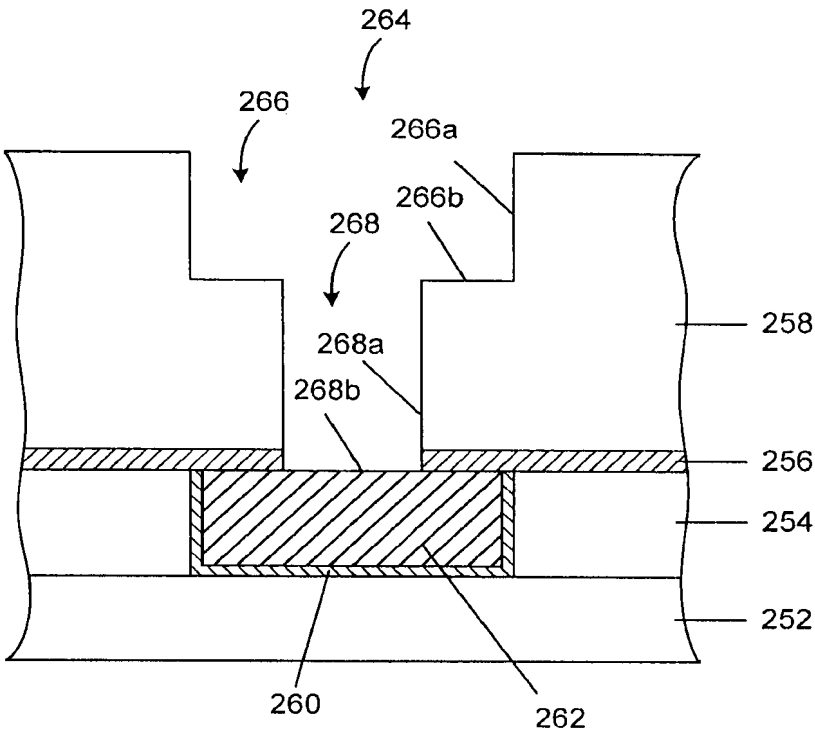


圖 2A

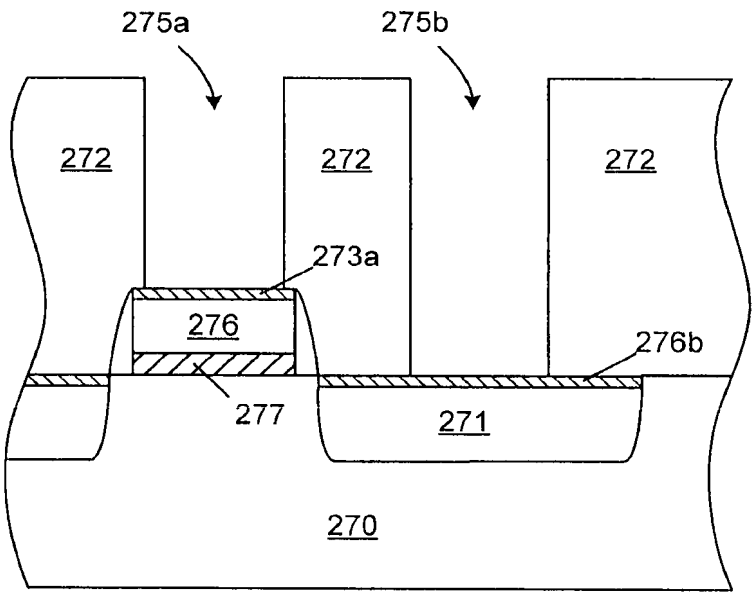


圖 2B

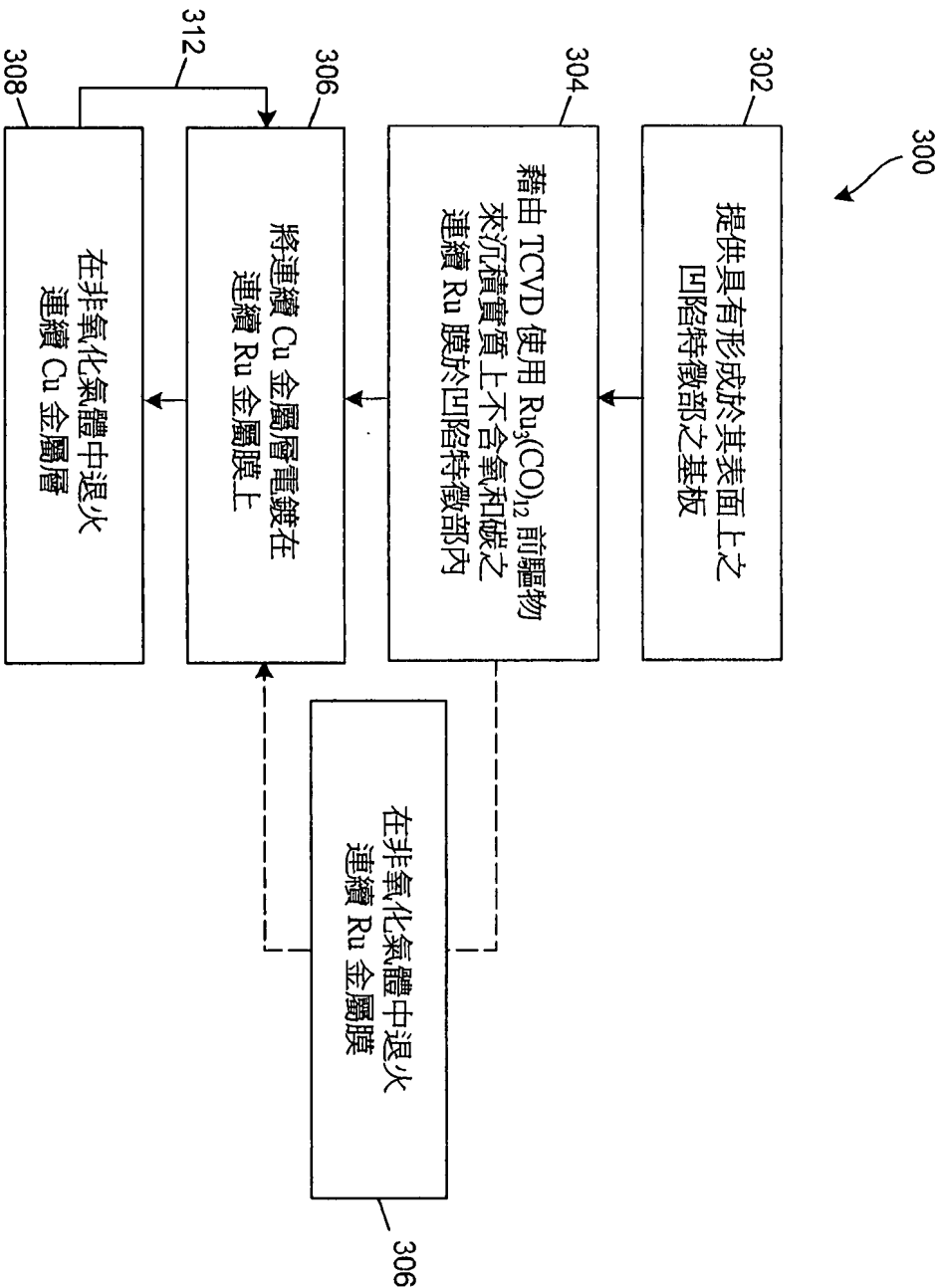


圖 3

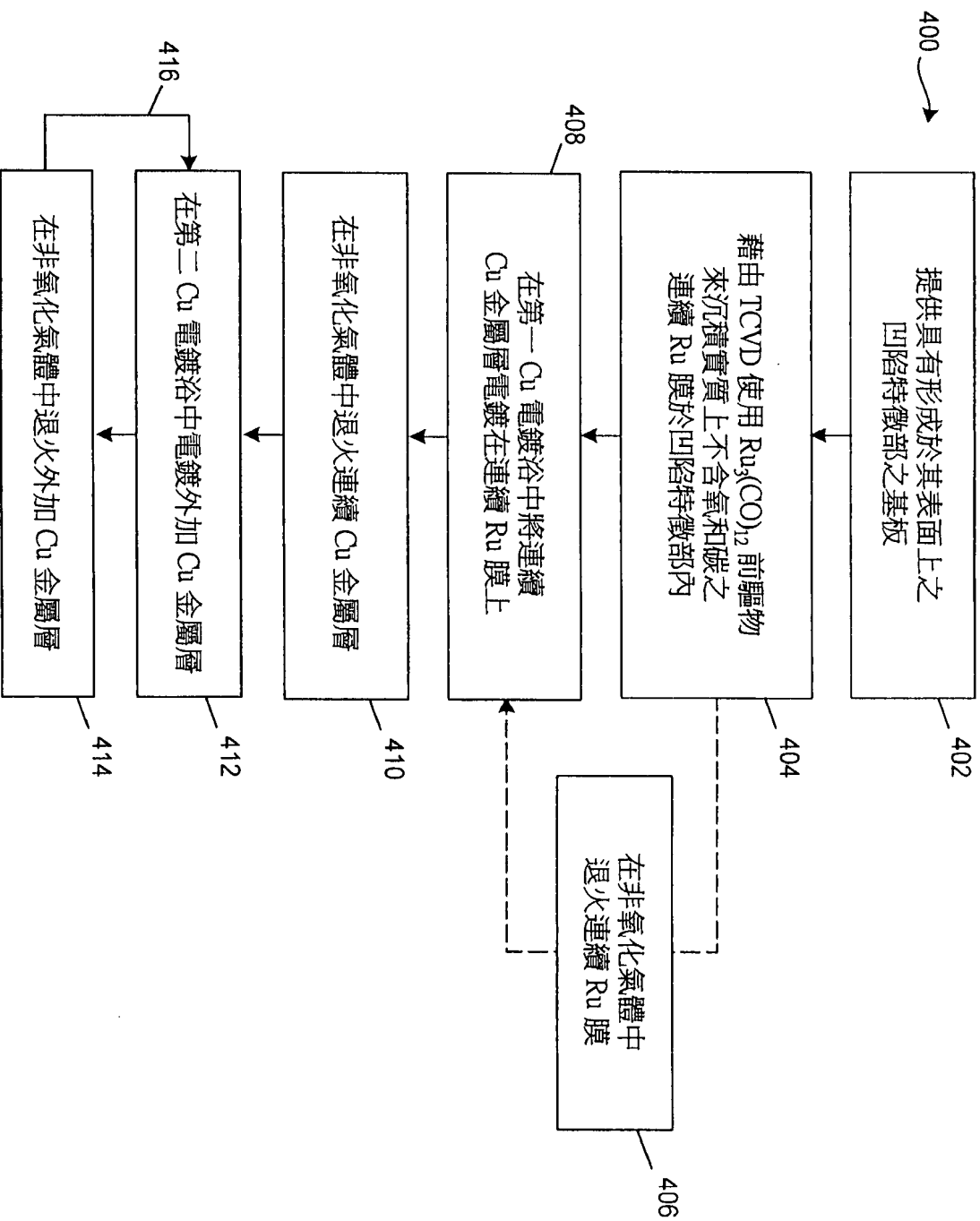


圖 4

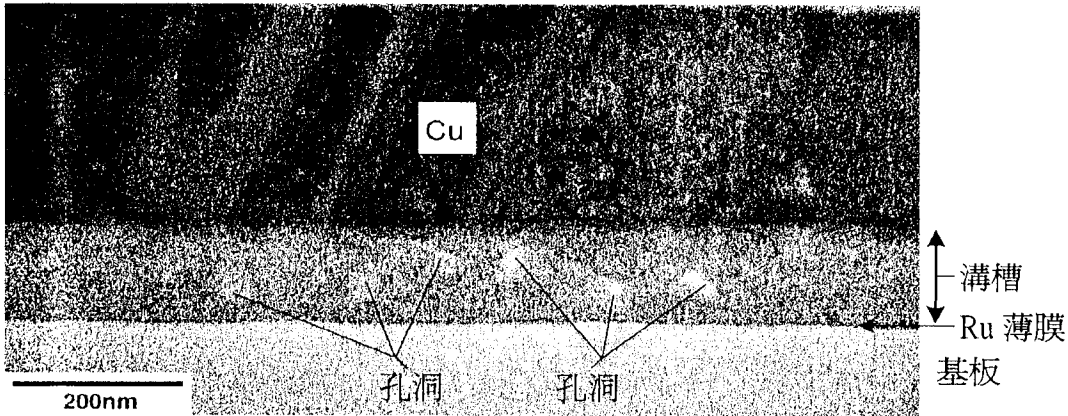


圖 5A

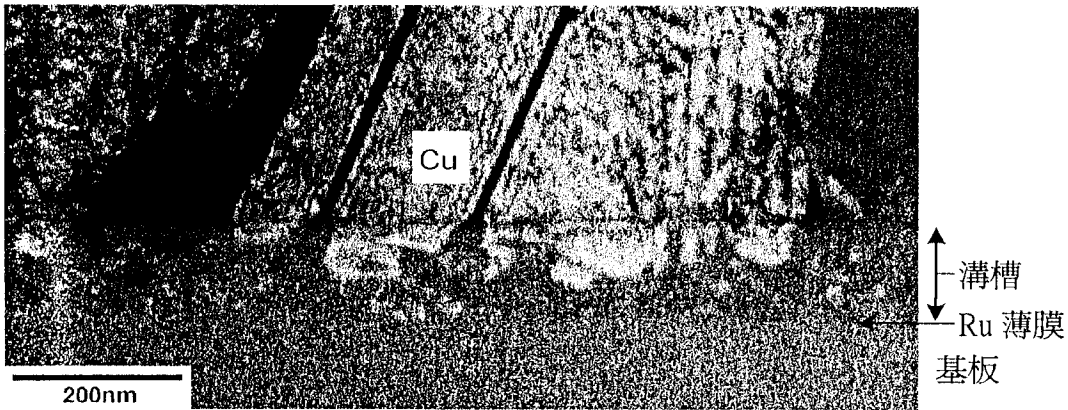


圖 5B

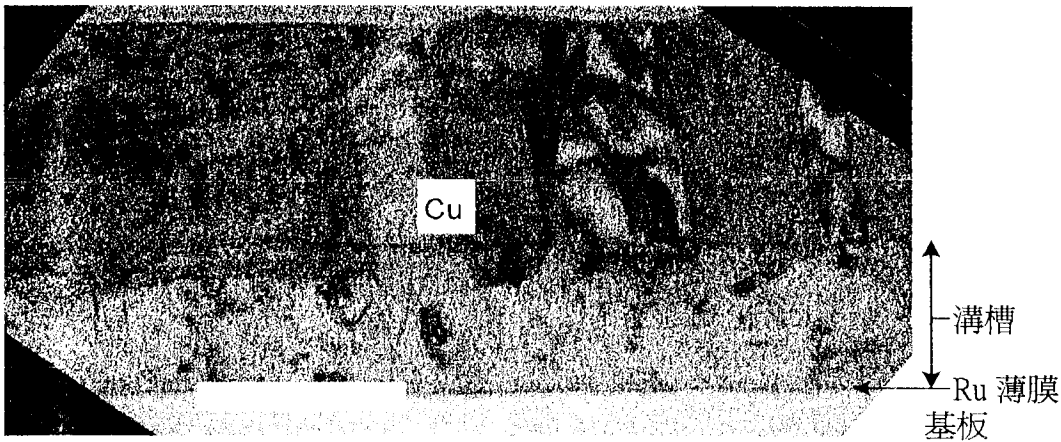


圖 5C

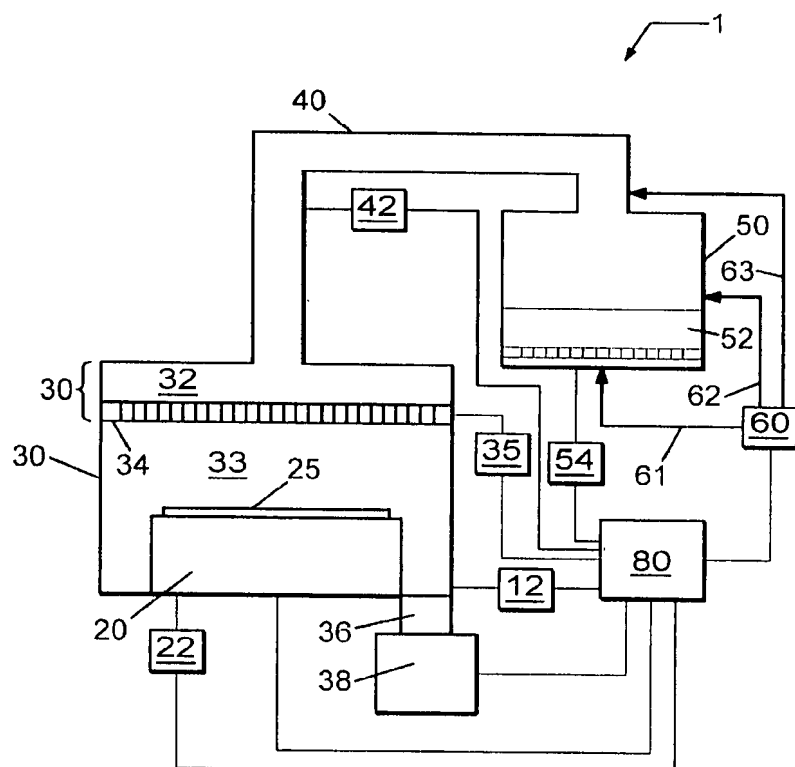


圖 6

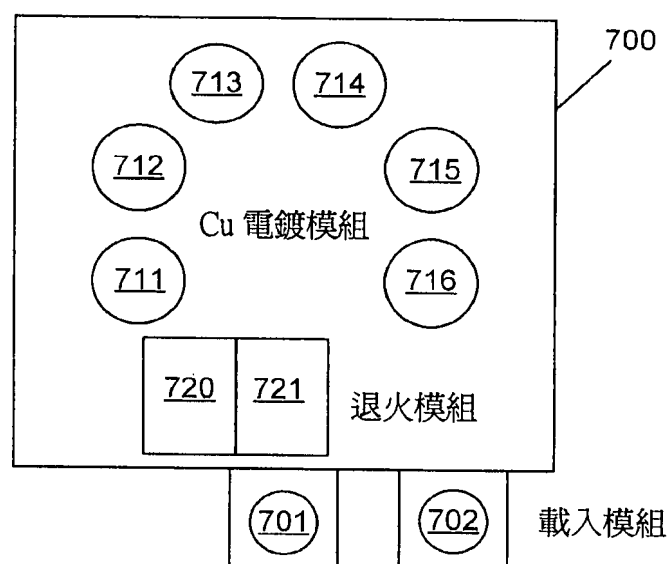


圖 8

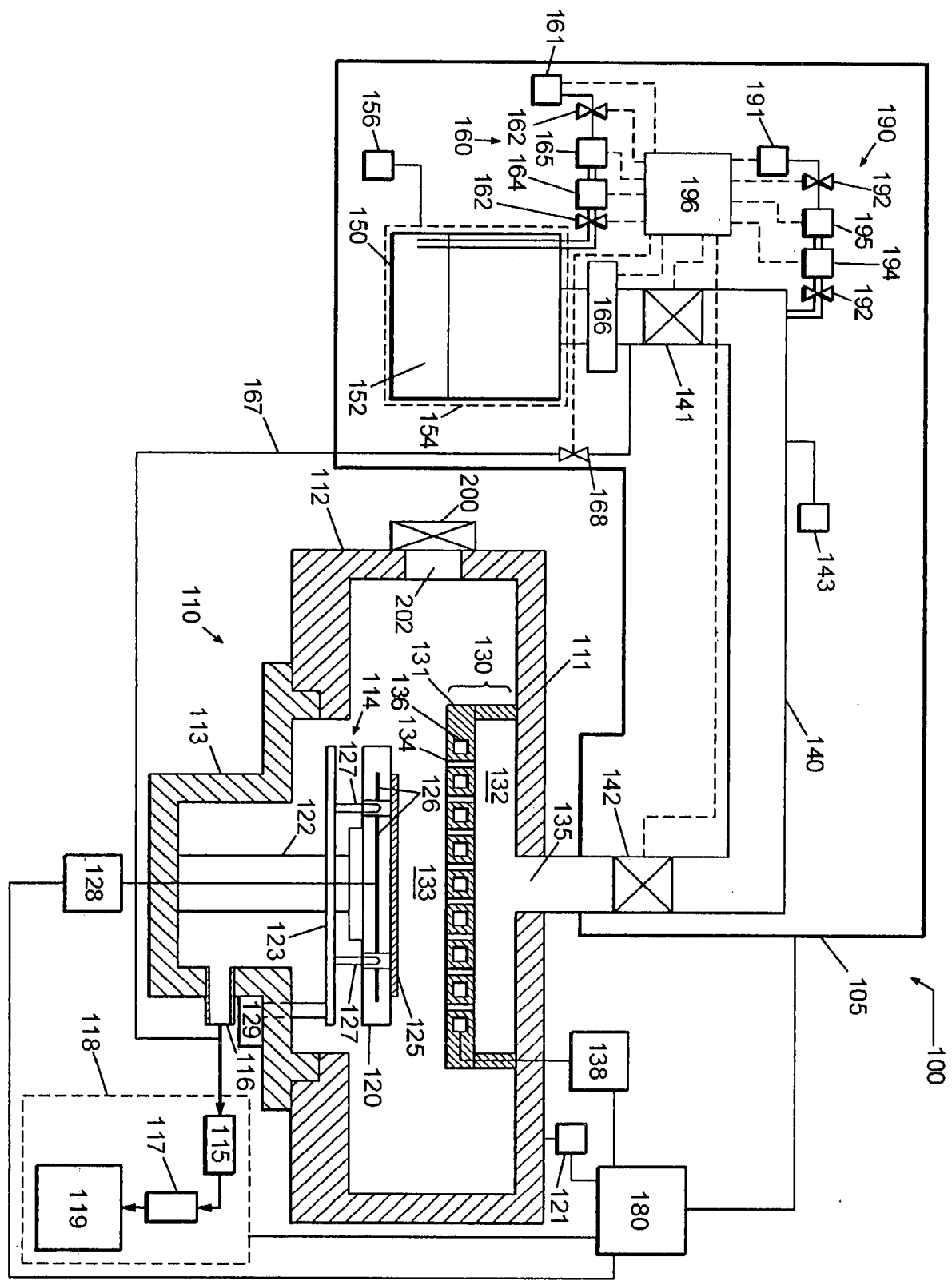


圖 7

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 300 處理
- 302 提供具有形成於其表面上之凹陷特徵部之基板
- 304 藉由 TCVD 使用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物來沉積實質上不含
氧和碳之連續 Ru 膜於凹陷特徵部內
- 306 在非氧化氣體中退火連續 Ru 金屬膜
- 308 將連續 Cu 金屬層電鍍在連續 Ru 金屬膜上
- 310 在非氧化氣體中退火連續 Cu 金屬層
- 312 可將電鍍步驟 308 和退火步驟 310 任意重複數次

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

七、申請專利範圍：

1.一種在基板表面上填充特徵部之方法，包含：

提供一基板，該基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部，該至少一凹陷特徵部具有一寬度、深度和容積；

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物之一製程氣體來沉積一連續鈦(Ru)金屬膜於該至少一凹陷特徵部內；

將該連續 Ru 金屬膜與一銅(Cu)電鍍浴接觸，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充小於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該 Cu 電鍍浴中移開；

在一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層以形成一退火後連續 Cu 金屬層；以及

重複該接觸、移開和退火步驟以形成一退火後外加 Cu 金屬於該至少一凹陷特徵部內，藉由該接觸、移開、退火和重複步驟而在該至少一凹陷特徵部內形成一至少部份 Cu 填充，該至少部份 Cu 填充包含該連續 Ru 金屬膜上之大型 Cu 金屬晶粒，該大型 Cu 金屬晶粒係由該退火後連續 Cu 金屬層與該退火後外加 Cu 金屬所形成。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該沉積步驟包含藉由熱 CVD 使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續 Ru 金屬膜。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該基板表面包含一暴露之擴散阻隔層。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鈮(Ta)、氮化鈮(TaN)、碳化鈮(TaC)、碳氮化鈮(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、

或其組合。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20 nm。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中退火該連續 Cu 金屬層包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，將該連續 Cu 金屬層暴露於氬(Ar)氣、氮(N₂)氣、或氫(H₂)氣、或其組合。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該至少一凹陷特徵部包含在一部份已製成積體電路上之一通孔、一溝槽、或其兩者。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該接觸步驟包含一電化學 Cu 電鍍處理、或一無電(electroless) Cu 電鍍處理。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，更包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

10.一種在基板表面上填充特徵部之方法，包含：

提供一基板，該基板具有形成於其表面上之至少一凹陷特徵部，該至少一凹陷特徵部具有一寬度、深度和容積；

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 Ru₃(CO)₁₂ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續鈦(Ru)金屬膜於該至少一凹陷特徵部內；

將該連續 Ru 金屬膜與一第一銅(Cu)電鍍浴接觸，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充該至少一凹陷特徵部到達一第一寬度、深度和容積，該第一寬度、深度和容積小於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該第一 Cu 電鍍浴中移開；

在一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層以形成一退火後連

續 Cu 金屬層；

將該退火後連續 Cu 金屬層與一第二 Cu 電鍍浴接觸，以沉積一外加 Cu 金屬層，該外加 Cu 金屬層至少部份填充該至少一凹陷特徵部，其中該第二 Cu 電鍍浴具有與該第一 Cu 電鍍浴不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快，且其中該外加 Cu 金屬層進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第二寬度、深度和容積，該第二寬度、深度和容積大於該第一寬度、深度和容積且小於或等於 100%之該至少一凹陷特徵部的該寬度、深度和容積；

將該基板從該第二 Cu 電鍍浴中移開；以及

在非氧化條件下退火該外加 Cu 金屬層，藉此從該退火後連續 Cu 金屬層與該外加 Cu 金屬層而形成大型 Cu 金屬晶粒於該連續 Ru 金屬膜上。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該外加 Cu 金屬層進一步填充該至少一凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把接觸該退火後連續 Cu 金屬層、將該基板從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬層之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二寬度、深度和容積係小於約 50%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

13.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二寬度、深度和容積係大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積。

14.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第二 Cu 電鍍浴含有比該第一 Cu 電鍍浴更高之銅

離子濃度。

15.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該基板表面包含一暴露之擴散阻隔層。

16.如申請專利範圍第 15 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鈮(Ta)、氮化鈮(TaN)、碳化鈮(TaC)、碳氮化鈮(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

17.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20 nm。

18.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中退火該連續 Cu 金屬層與退火該外加 Cu 金屬層包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，將該連續 Cu 金屬層暴露於一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

19.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，更包含：在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H₂)氣、或其組合。

20.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該至少一凹陷特徵部包含在一部份已製成積體電路上之一通孔、一溝槽、或其兩者。

21.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該接觸步驟包含一電化學電鍍處理、或一無電電鍍處理。

22.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中該第一和第二 Cu 電鍍浴具有不同的化學組成。

23.如申請專利範圍第 10 項所述之在基板表面上填充特徵部之方法，其中與該第二 Cu 電鍍浴接觸之步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

24.一種在部份已製成積體電路中填充鑲嵌(damascene)特徵

部之方法，包含：

藉由熱化學氣相沉積法(TCVD)使用含有一 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驅物與一氧化碳(CO)載體氣體之一製程氣體來沉積一實質上不含氧和碳之連續鈦(Ru)金屬膜於該部份已製成積體電路之至少一凹陷特徵部內之一擴散阻隔層上，其中該連續 Ru 金屬膜之厚度為從約 1 nm 到約 20nm；

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Ru 金屬膜，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合；

○ 將該部份已製成積體電路、或其至少一部份浸入一第一銅(Cu)電鍍浴中，以沉積一連續 Cu 金屬層於該連續 Ru 金屬膜上，其中該連續 Ru 金屬膜與該連續 Cu 金屬層共同填充該至少一凹陷特徵部到達一第一寬度、深度和容積，該第一寬度、深度和容積小於 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積；

將該部份已製成積體電路從該第一 Cu 電鍍浴中移開；

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該連續 Cu 金屬層，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合；

○ 將該部份已製成積體電路、或其至少一部份再浸入一第二銅 Cu 電鍍浴中，以沉積一外加 Cu 金屬，其中該外加 Cu 金屬至少部份填充該至少一凹陷特徵部到達一第二寬度、深度和容積，該第二寬度、深度和容積大於該第一寬度、深度和容積並且小於或等於 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積；

將該部份已製成積體電路從該第二 Cu 電鍍浴中移開；以及

在基板溫度為從約 100°C 到約 500°C 下，於一非氧化氣體中退火該外加 Cu 金屬，其中該非氧化氣體包含一惰性氣體、或氫(H_2)氣、或其組合，藉此從該退火後連續 Cu 金屬層與該退火後外加 Cu 金屬而形成大型 Cu 金屬晶粒於該連續 Ru 金屬膜上。

25.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟僅部份填充該至少一

凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把再浸入該第二 Cu 電鍍浴、從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

26.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充少於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

27.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

28.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該第一與第二 Cu 電鍍浴具有不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快。

29.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

30.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

八、圖式：

凹陷特徵部到達小於 100%之該至少一凹陷特徵部之該寬度、深度和容積之該第二寬度、深度和容積，且其中該方法更包含把再浸入該第二 Cu 電鍍浴、從該第二 Cu 電鍍浴中移除、以及退火該外加 Cu 金屬之步驟重複所需次數，以進一步填充該至少一凹陷特徵部到達一第三寬度、深度和容積，該第三寬度、深度和容積為約 90%到 100%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

26.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充少於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

27.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入該第二 Cu 電鍍浴之步驟係以該外加 Cu 金屬填充大於約 50%之該至少一凹陷特徵部之寬度、深度和容積。

28.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該第一與第二 Cu 電鍍浴具有不同之化學組成，藉此該外加 Cu 金屬層的沉積速率比該連續 Cu 金屬層快。

29.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該擴散阻隔層包含鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、碳化鉭(TaC)、碳氮化鉭(TaCN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiCN)、鎢(W)、氮化鎢(WN)、碳化鎢(WC)、碳氮化鎢(WCN)、或其組合。

30.如申請專利範圍第 24 項所述之在部份已製成積體電路中填充鑲嵌特徵部之方法，其中該再浸入步驟可進一步形成沉積於該至少一凹陷特徵部之上以填充該至少一凹陷特徵部至滿溢。

八、圖式：

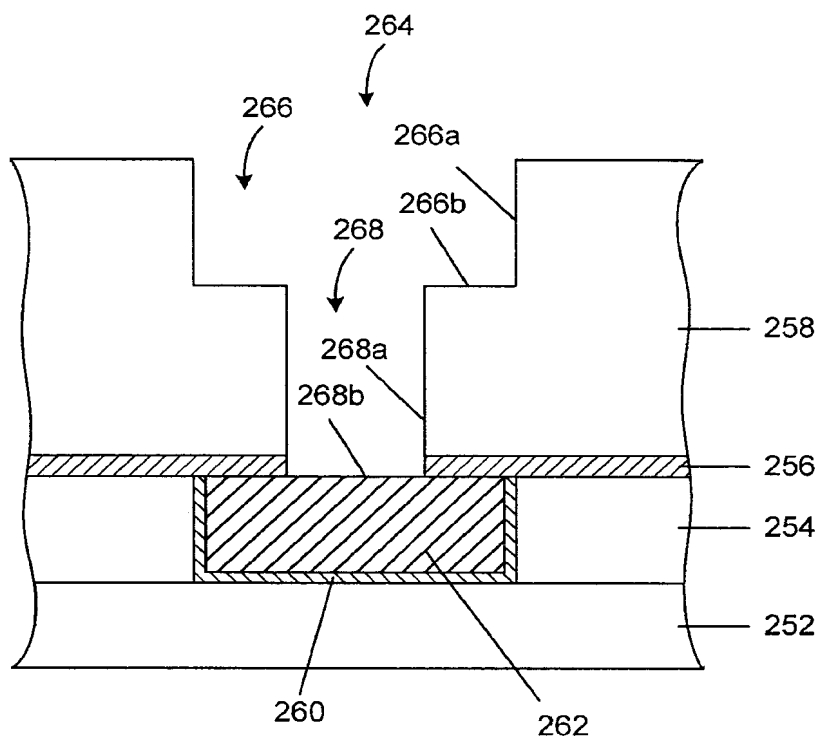


圖 2A

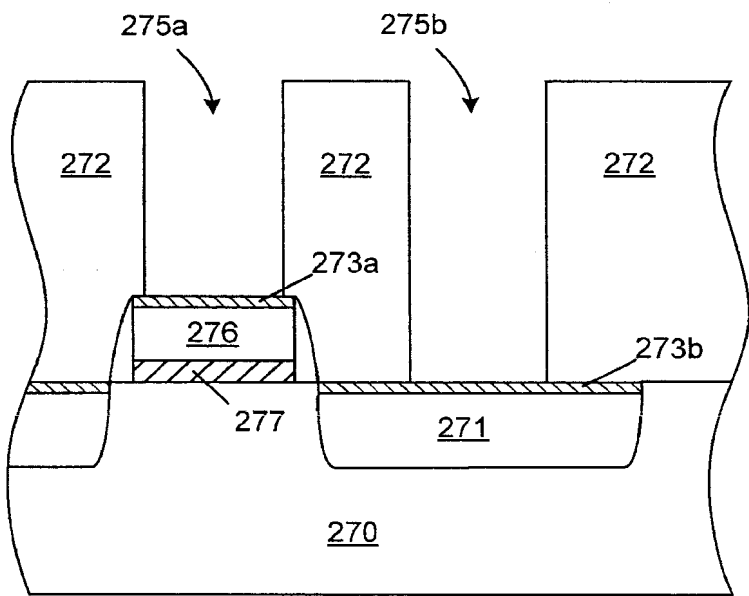


圖 2B

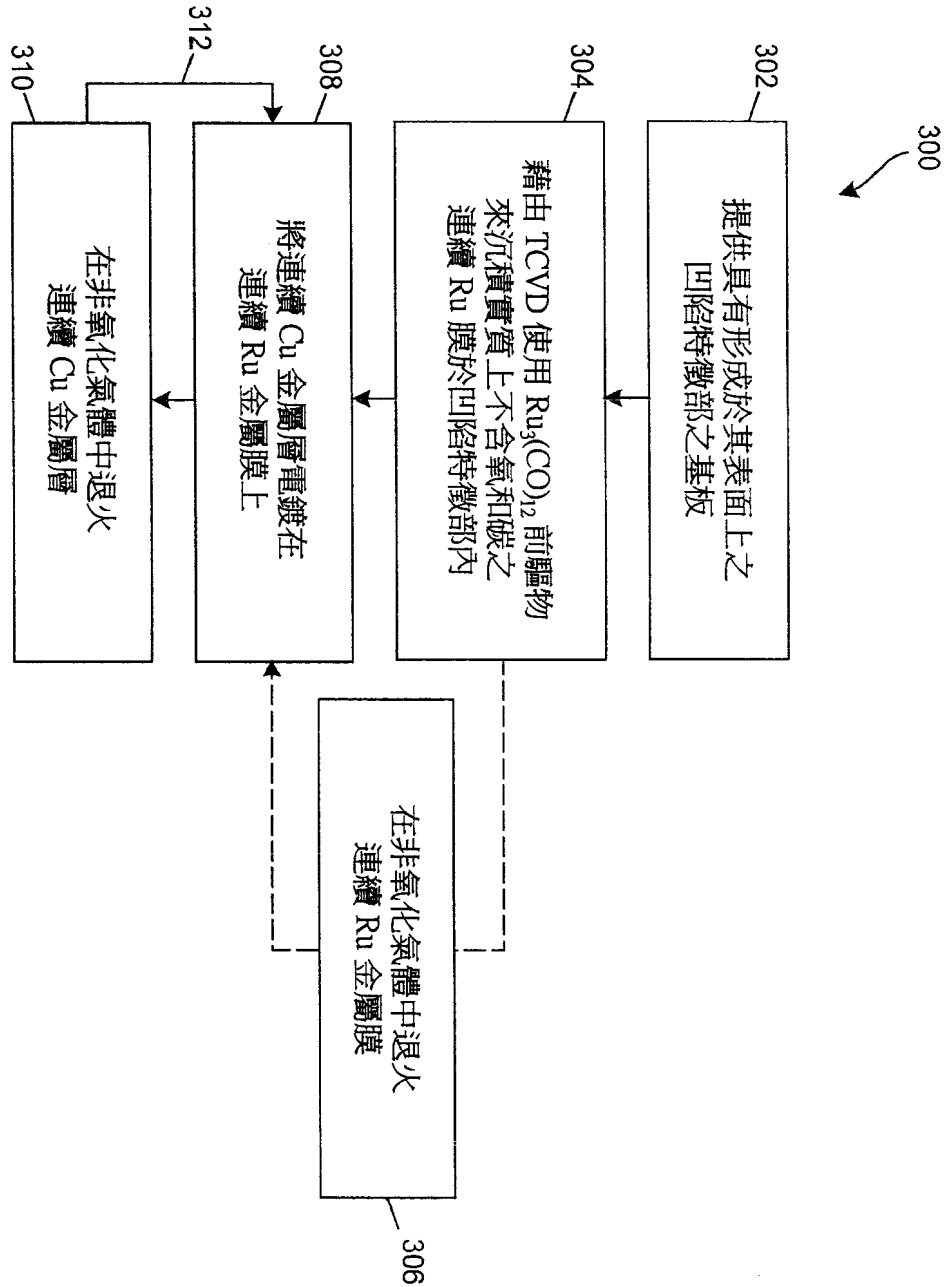


圖 3

99 年 12 月 15 日修正替換頁
99133025(無劃線)

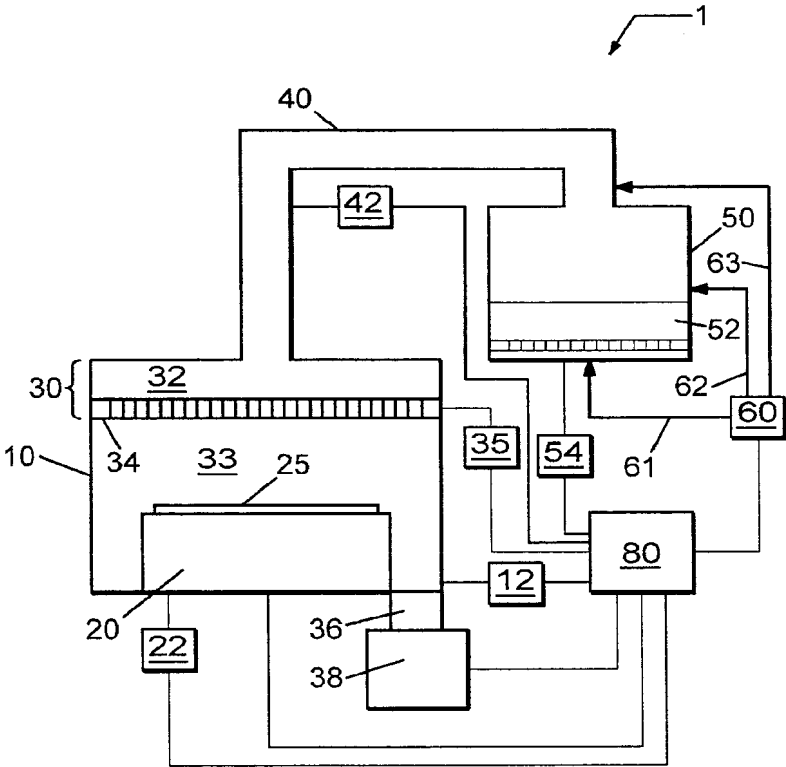


圖 6

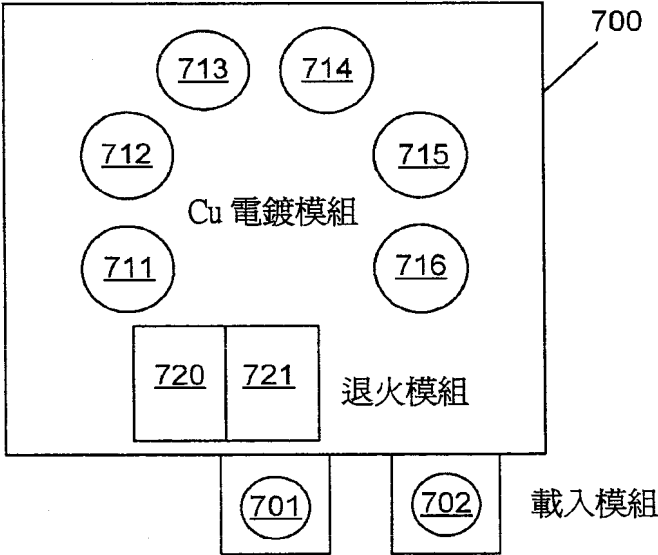


圖 8

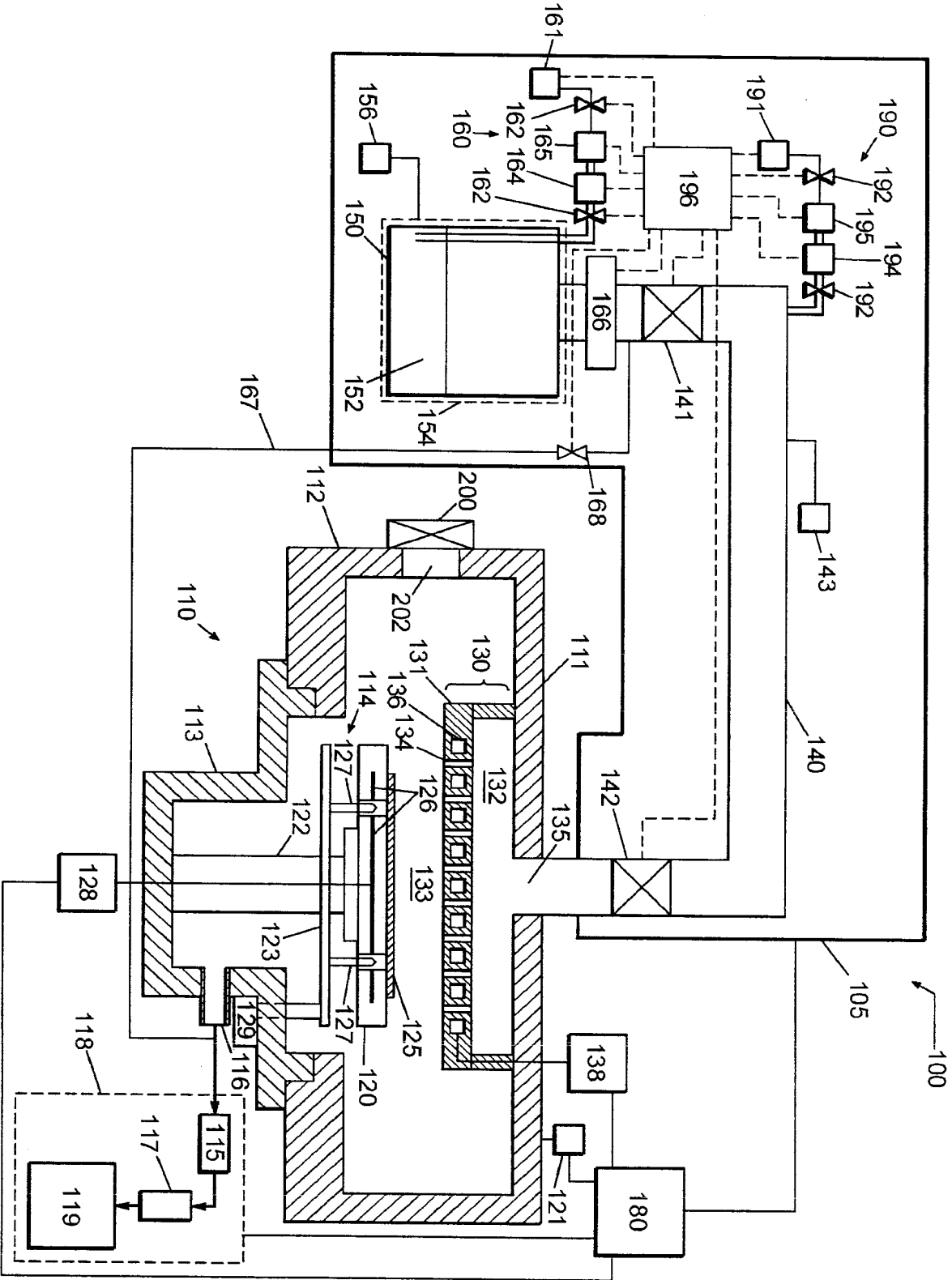


圖 7