



(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 I716145 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 11 日

(21) 申請案號：108136508 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 09 日
 (51) Int. Cl. : C23C16/44 (2006.01) C23C16/18 (2006.01)
 (30) 優先權：2018/10/10 美國 62/743,582
 (71) 申請人：美商恩特葛瑞斯股份有限公司 (美國) ENTEGRIS, INC. (US)
 美國
 (72) 發明人：懷特 羅柏茲 二世 WRIGHT, ROBERT JR. (US)；邦姆 湯瑪士 H BAUM,
 THOMAS H. (US)；漢迪克斯 布萊恩 C HENDRIX, BRYAN C. (US)；納吉彥
 尚恩 杜克 NGUYEN, SHAWN DUC (US)；王瀚 WANG, HAN (CN)；陳 世
 輝 CHEN, PHILIP S.H. (US)
 (74) 代理人：陳長文
 (56) 參考文獻：
 US 2008/0119033A1 US 2009/0202742A1
 審查人員：楊鈞皓
 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 28 頁

(54) 名稱

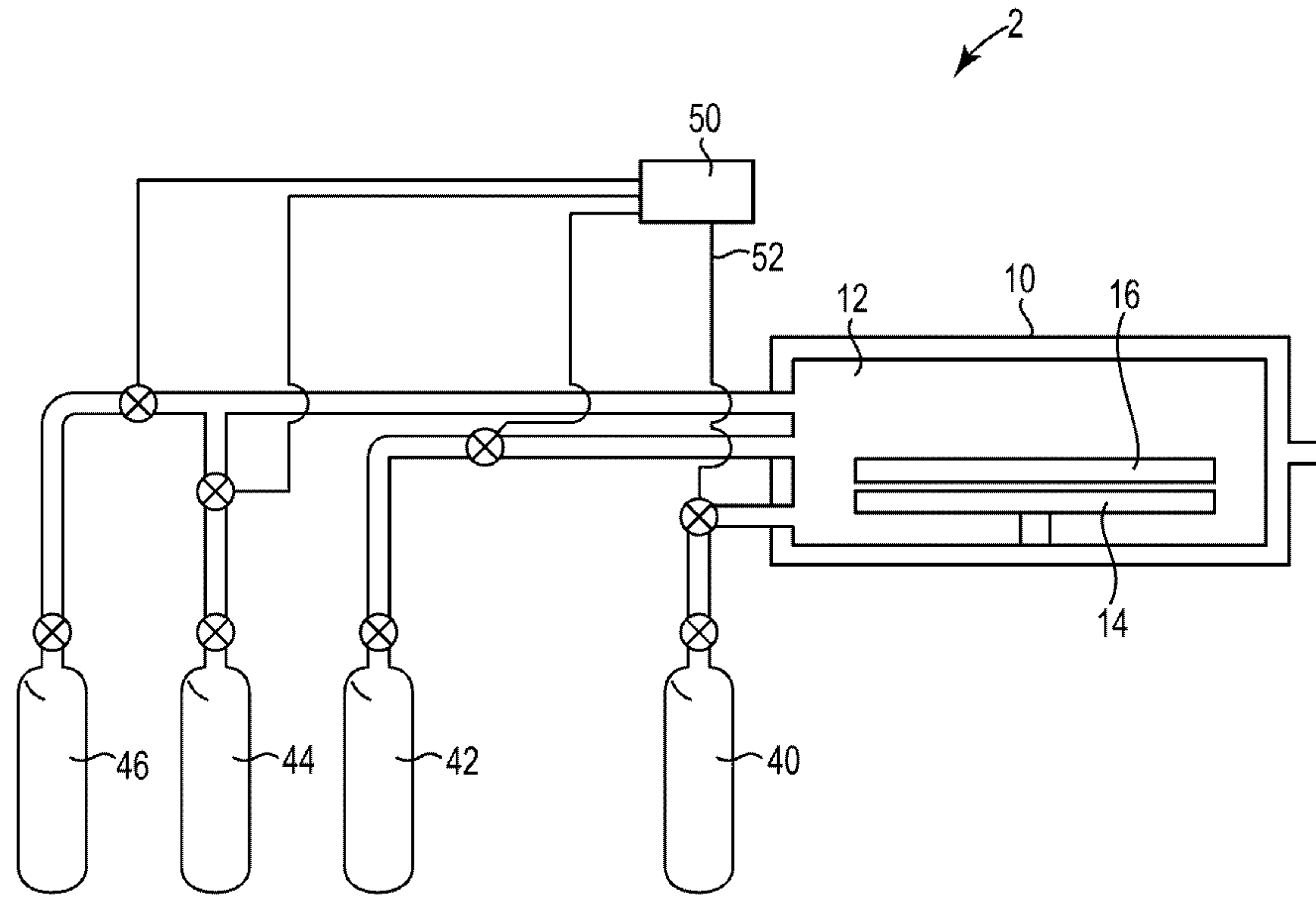
沉積鎢薄膜或鉬薄膜之方法

(57) 摘要

本文描述用於沉積金屬薄膜或層至基板上之氣相沉積方法，其中該金屬係鉬或鎢；該等方法涉及包含金屬及一或多種含碳配體之有機金屬前驅物化合物，並包括沉積由該前驅物之該金屬形成之金屬層至基板上，隨後將氧化劑引入至該形成之金屬層。

Described are vapor deposition methods for depositing metal films or layers onto a substrate, wherein the metal is molybdenum or tungsten; the methods involve organometallic precursor compounds that contain the metal and one or more carbon-containing ligands, and include depositing a metal layer formed from the metal of the precursor, onto a substrate, followed by introducing oxidizer to the formed metal layer.

指定代表圖：



符號簡單說明：

2:氣相沉積系統

10:沉積腔室

12:內部

14:壓板

16:基板

40:氣缸

42:氣缸

44:氣缸

46:氣缸

50:控制系統

52:佈線

【圖1】



I716145

【發明摘要】

【中文發明名稱】

沉積鎢薄膜或鉬薄膜之方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR DEPOSITING TUNGSTEN OR MOLYBDENUM
FILMS

【中文】

本文描述用於沉積金屬薄膜或層至基板上之氣相沉積方法，其中該金屬係鉬或鎢；該等方法涉及包含金屬及一或多種含碳配體之有機金屬前驅物化合物，並包括沉積由該前驅物之該金屬形成之金屬層至基板上，隨後將氧化劑引入至該形成之金屬層。

【英文】

Described are vapor deposition methods for depositing metal films or layers onto a substrate, wherein the metal is molybdenum or tungsten; the methods involve organometallic precursor compounds that contain the metal and one or more carbon-containing ligands, and include depositing a metal layer formed from the metal of the precursor, onto a substrate, followed by introducing oxidizer to the formed metal layer.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|----|--------|
| 2 | 氣相沉積系統 |
| 10 | 沉積腔室 |

12	內部
14	壓板
16	基板
40	氣缸
42	氣缸
44	氣缸
46	氣缸
50	控制系統
52	佈線

【發明說明書】

【中文發明名稱】

沉積鎢薄膜或鉬薄膜之方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR DEPOSITING TUNGSTEN OR MOLYBDENUM
FILMS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於沉積金屬薄膜、金屬層或其他金屬結構至基板上之氣相沉積方法，其中該金屬係鉬或鎢。該方法涉及包含金屬及一或多種含碳配體之金屬前驅物化合物(或「錯合物」)，並包括沉積由前驅物之金屬形成的金屬層至基板上，然後在加熱下引入氧化劑至形成的金屬層中。

【先前技術】

【0002】 鉬及鎢(特別是呈純化形式)係低電阻率難熔金屬，其係用於微電子裝置，諸如記憶體、邏輯晶圓、及包含多晶矽-金屬閘極電極結構之其他裝置。此等應用已使用各種氣相沉積技術及多種初始物質輸入來沉積鉬或鎢之薄金屬層。藉由氣相沉積技術，在包含基板之沉積腔室內部處理包含金屬之「前驅」化合物，且處理物質及條件係足以使來自前驅物之金屬呈金屬層沉積在基板上。

【0003】 氣相沉積技術包括化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)技術，其包括其中任何一者之許多衍生版本，諸如UV雷射光解離CVD、電漿-輔助CVD及電漿-ALD等等。為在二維或三維微電子裝置基板上沉積高純度之金屬，可能需要CVD及ALD製程，因為其等可提供高

純度，通常，在高度非平坦微電子裝置幾何結構上具有良好保形階梯覆蓋。然而，電漿-輔助沉積及高溫沉積系統之成本及複雜性會增加生產成本及工具成本。諸如此等之需要特定較高溫度之製程亦可損壞先前沉積或底層結構，尤其是已知對溫度敏感之邏輯裝置之結構。

【0004】 在一種典型CVD製程中，使汽化(氣態)前驅物與可視需要經加熱之基板(諸如晶圓)在低壓或環境壓力沉積腔室中接觸。引入至基板之前驅物分解，在基板表面上留下含金屬沉積物以形成高度純沉積金屬之薄層(或「薄膜」)。藉由通過沉積腔室之氣流去除揮發性副產物。

【0005】 除氣態前驅物外，氣相沉積製程通常可涉及供應一或多種其他氣體(有時稱為「反應物氣體」或「共反應物」)至沉積腔室。反應物氣體可發揮作用以使沉積製程更有效地發生或具有改善的沉積結果。一些反應物氣體與前驅物反應以釋放前驅物分子之金屬，以元素金屬沉積至基板上。其他反應物氣體可進行各種不同功能，諸如改善沉積腔室或沉積腔室組件之性能或使用壽命。

【0006】 對於前驅物，已藉由使用一些熟知的含氟前驅物(諸如氟化鎢(例如，六氟化鎢、五氟化鎢))藉由氣相沉積方法形成鎢薄膜及鉬薄膜。然而，由於存在氟，可能會不利於使用含氟前驅物，從而導致裝置性能問題及需要「特定」處理措施。已開發出非氟化前驅物替代物，諸如含氯前驅物，例如：五氯化鉬、氯氧化鉬(諸如 MoO_2Cl_2 及 MoOCl_4)、五氯化鎢、六氯化鎢。將此等含氯前驅物用於氣相沉積方法之困難通常涉及將基板加熱至至少約 400°C ，諸如高達 800°C 之溫度。此等高溫需要複雜的處理設備並會消耗溫度敏感設備之熱預算，意指諸如邏輯裝置之溫度敏感基板可能會受到損壞。藉由允許較低的操作溫度及使用較便宜且較不複雜

之設備，可允許在較低溫度下沉積金屬層之前驅物將係較佳的，並對於製造諸如邏輯裝置之溫度敏感裝置將係特別有益的。

【0007】 其他非氟化前驅物包括含羰基之前驅物(諸如六羰基鉬($\text{Mo}(\text{CO})_6$)及六羰基鎢($\text{W}(\text{CO})_6$))及醯亞胺-醯胺前驅物。此等可在低於氯化物及氯氧化物前驅物所需的溫度之溫度下沉積。然而，沉積的金屬結構會遭受高電阻率的影響，因為來自前驅物之碳、氧或氮可作為污染物併入至沉積的金屬中。再者，階梯覆蓋可能缺乏用於商業應用之足夠的品質。

【0008】 基於此等考慮，需要在較低沉積溫度下在各種基板(諸如邏輯裝置)上製造鉬及鎢金屬薄膜及塗層，同時從各種有機金屬前驅物獲得極高純度之沉積的金屬層。

【發明內容】

【0009】 在微電子製造技術中，當沉積金屬層至熱敏感性裝置上時，需要相當較低溫度($<400^\circ\text{C}$)之氣相沉積製程來沉積鉬或鎢之層。較低溫度沉積方法允許製程與部分製造之裝置基板上的現有邏輯裝置結構相容。尤其需要一種相當低溫製程，其係用於沉積鉬或鎢至微電子裝置基板(例如邏輯裝置)上，以生產具有純度水平之金屬層，該純度水平導致極低電阻以及製備此等裝置所需的保形性/填充特徵。

【0010】 根據申請人的發明，藉由使用包含鉬或鎢及一或多種含碳配體之氣態前驅物，可使用氣相沉積方法來沉積高度純的鉬或鎢金屬之層至基板上。此等氣相沉積方法可在相當低的溫度(意指(例如)低於使用鹵化(例如，氟化、氯化、溴化、碘化)或氧鹵化前驅物之氣相沉積方法所需的沉積溫度之溫度)下進行。本發明之氣相沉積方法包括使氣態有機金屬前驅物流入至包含用於沉積之基板及可選之共反應物之沉積腔室中。沉積

腔室之條件(例如，升高的溫度)及前驅物及可選之共反應物之流量及壓力組合導致來自前驅物之鎢或鉬金屬呈實質上純之沉積的金屬薄膜沉積至基板之表面上。

【0011】 可藉由原子層沉積方法，藉由化學氣相沉積方法，或藉由此等方法之修改形式或衍生形式，以如本文各種描述的任何適宜方式來進行氣相沉積步驟。該方法係使用製程參數及條件來進行，該等製程參數及條件包括氧化劑之脈衝流量，該氧化劑(例如)在沉積的金屬層之表面與沉積系統中之碳反應，以氧化碳並從沉積的金屬層除去碳或防止碳沉積在金屬層。所得的金屬層係高度純的，包括低濃度之碳，較佳地，濃度低於藉由類似氣相沉積方法製備的金屬層中所含的碳之濃度之碳，該類似氣相沉積方法不包括將氧化劑提供至如本文所述的沉積腔室。

【0012】 鉬或鎢層可沉積至任何所需的基板及基板之任何特定材料上，實例基板係「在製程中」(意指在製造尚不完整之製程中)之微電子裝置基板。微電子裝置可係提供記憶功能者或提供邏輯功能者。沉積的鉬或鎢之功能之實例包括：作為微電子邏輯裝置之導電層(例如，作為互連件、接觸件或電極)。沉積的鉬可具有可有效進行所需功能之厚度，並可係連續的。該方法特別適於沉積金屬層至包括邏輯功能之基板上，已知該基板係溫度敏感的。如本文所述的氣相沉積方法可在不損害此等溫度敏感基板之相當低的溫度下進行。

【0013】 本發明之一個態樣係用於在基板上形成金屬薄膜之氣相沉積方法。該方法包括：使氣態前驅物流入至沉積腔室中並將該氣態前驅物暴露於基板以沉積金屬至基板上來形成沉積的金屬層。前驅物包括金屬及一或多種含碳配體，其中該金屬係鉬或鎢。該方法亦包括使氧化劑流入至

沉積腔室中以將沉積的金屬層暴露於氧化劑。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖1說明可用於所描述的氣相沉積方法之系統之一個實例。

【0015】 圖2說明使用脈衝式氧化劑流之用於所描述的氣相沉積方法之輸入流之一個實例。

【實施方式】

【0016】 以下描述係關於氣相沉積方法，其藉由使用包含鉬或鎢及一或多種含碳配體之氣態前驅物，利用相當低的溫度用於沉積高度純的鉬或鎢金屬之層至基板上。氣相沉積方法包括使含氣態金屬之前驅物流至包含用於沉積之基板及可選之共反應物之沉積腔室的內部。沉積腔室之條件(例如，高溫)及前驅物及可選之共反應物之流量及壓力組合導致來自前驅物之鎢或鉬金屬呈實質上純之沉積的金屬薄膜沉積至基板之表面上。

【0017】 關於使用此等類型之前驅物之氣相沉積方法之挑戰，沉積腔室之條件亦可允許或導致源自前驅物配體之少量碳作為污染物沉積在金屬層中。當前驅物包含含碳配體(諸如羰基、烷基醯胺基、烷基胺基、烷基或芳基(其可係經取代的)或環戊二烯基)時，可在沉積製程中釋放來自配體之碳於沉積腔室中。在使用此等類型之前驅物之氣相沉積方法常用的溫度下，該溫度可低於用於自各種其他類型之前驅物(諸如鹵化前驅物(亦即，氟化或氯化前驅物))沉積金屬層於基板上之溫度，前驅物碳可與金屬一起作為沉積的金屬薄膜之一部分(諸如呈金屬碳化物(例如，碳化鉬(Mo_2C)或碳化鎢(WC))之形式)沉積。包含在金屬層中之任何此種碳均係非所欲的污染物，因為碳會有害地影響微電子裝置中金屬薄膜之性能。碳

可(例如)非所欲地增加薄膜之電阻率，改變薄膜之形態或同一性或二者。

【0018】 根據本發明，申請人已確定氧化劑(例如，氣態氧(O₂)、臭氧(O₃)、或水(H₂O)及氫(H₂)之組合)可在此種類型之沉積方法中引入至沉積腔室中，例如，以改善沉積的金屬層之組成。氧化劑係以一定量及方式引入，以使氧化劑減少沉積在完成的金屬層中之碳的量；例如，氧化劑可在沉積製程中與在金屬層之表面的碳反應並從金屬層中除去碳。

【0019】 當前描述的使用有機金屬前驅物沉積金屬層至基板上之方法可係任何類型之氣相沉積方法，包括彼等通常被稱為原子層沉積之方法、彼等通常被稱為化學氣相沉積之方法、或此等方法中任一方法之修改。

【0020】 化學氣相沉積(CVD)及原子層沉積(ALD)係化學製程，藉由該製程可將化學前驅物(可選地且通常地，與一或多種其他材料(諸如共反應物)組合)引入至沉積腔室內的基板，且結果係形成衍生自前驅物之材料之薄「層」或「薄膜」於基板之表面上。在化學氣相沉積步驟中，沉積的材料之厚度可藉由沉積參數(諸如基板暴露於前驅物之時間長度)來控制。在原子層沉積步驟中，基於製程條件(諸如所選的沉積溫度及壓力)，沉積層之厚度可係「自限制的」。

【0021】 根據本發明，將包含鉬或鎢作為金屬之氣態有機金屬前驅物及一或多種可選之共反應氣體引入至包含基板之沉積腔室(亦稱為「反應腔室」)。氣態金屬前驅物係一種化學化合物，其包含與連接至金屬原子之一或多個含碳之化學基團(亦即，「配體」)化學締合之金屬原子。選擇前驅物及可選之共反應物氣流之壓力及流速、及沉積腔室條件(例如，溫度、壓力、基板之溫度及其他條件)，以使前驅物之金屬原子從沉積腔

室內的前驅體之配體釋放，並使金屬沉積至基板之表面上。沉積製程之揮發性副產物可藉由通過沉積腔室之氣流除去。

【0022】 若需要或期望，則可使用載氣將氣態有機金屬前驅物攜帶至沉積腔室，該載氣可係惰性氣體，諸如氦氣、氬氣、氮氣、或其組合。載氣可與氣態有機金屬前驅物混合以使載氣將所需濃度及所需總量之氣態前驅物攜帶至包含基板之反應腔室。載氣中氣態前驅物之濃度及氣態載氣-前驅物混合物至沉積腔室之流速可根據需要並在特定沉積製程中有效地產生所需的沉積的金屬層，其中此等參數之特定值尤其係與沉積製程之其他參數(諸如沉積腔室之尺寸(體積)、共反應物氣體之流速、基板溫度、沉積腔室壓力等等)組合來選擇。

【0023】 再者，若必要或期望，通常將共反應物(諸如還原氣體(本文中稱作「共反應物氣體」，例如氫氣(H_2))引入至沉積腔室中以促進來自前驅物之元素金屬沉積至基材表面上。引入至沉積腔室之共反應物氣體之相對量(例如，相對流速、壓力等)可根據需要並在特定製程中有效地產生所需的沉積的金屬層，其中此等參數之特定值係與沉積製程之其他參數(諸如前驅物之流速、基板溫度及腔室壓力)組合來選擇。此外，根據所述的氣相沉積方法，可進行各種其他步驟，並控制參數，諸如加熱基板，藉由引入氣態氛圍或除了其他可選或所需之步驟之外藉由真空步驟等選擇性地淨化沉積腔室。

【0024】 用於氣相沉積步驟中之前驅物係包含鎢或鉬及化學結合至金屬中心之一或多種有機配體之有機金屬前驅物。有機配體包含碳並可包含氫及氧，並可係呈氧或氫原子結合至其之碳原子中之一者或碳原子鏈之形式以及結合至碳之一或多個官能基(例如，胺基、羰基等)之形式。配體

可係或可包括(例如)烷基、經取代之烷基、可視需要經取代之環狀或芳族基團、羰基(-C(O))、烷基醯胺基、烷基醯亞胺基、或此等之組合。此等類型之氣態金屬前驅物(有時稱作「有機金屬」前驅物)之實例在氣相沉積技術中係已知的並包括稱作有機金屬羰基前驅物之化合物、及有機金屬醯胺-醯亞胺前驅物。特定實例包括雙(乙基苯)鉬、雙(乙基苯)鎢、六羰基鉬($\text{Mo}(\text{CO})_6$)、六羰基鎢($\text{W}(\text{CO})_6$)、及鉬及鎢之環戊二烯基(Cp)錯合物、鉬及鎢之烷基環戊二烯基及氫化物錯合物。

【0025】 本發明之氣相沉積製程之一個特徵係沉積溫度相對低於自某些其他類型之前驅物沉積金屬層所需的沉積溫度。與使用鹵化(氟化、氯化、溴化、碘化)或氧鹵化前驅物之沉積所需的溫度相比，使用包含含碳配體之有機金屬前驅物之所述氣相沉積製程之沉積溫度相對較低。所述的使用各種有機金屬前驅物之金屬層之氣相沉積可在低於約400攝氏度，例如低於約300攝氏度之溫度下完成。有利地，此等較低溫度允許將當前描述的方法用於熱敏性基板，諸如設計用於進行邏輯功能之微電子裝置(例如，微處理器)。然而，使用有機金屬前驅物之此等相對低溫氣相沉積步驟之另一個特徵可係在沉積的金屬之層中存在碳污染物。

【0026】 為除去碳，氧化劑係以使該氧化劑與存在於金屬之沉積的薄膜中之碳反應之方式引入至沉積腔室中。氧化劑藉由與碳反應在沉積期間抑制或防止碳沉積至金屬層上，或從沉積的金屬層去除碳。氧化劑可係將與存在於沉積的薄膜中(例如，存在於金屬層中)之碳反應以形成與金屬層分離並抑制或防止碳併入至金屬層中之揮發性化合物之任何氣態化學材料。

【0027】 可用之氧化劑之實例包括氣態氧(O_2)、臭氧(O_3)及水蒸氣

及氣態氫之組合。氧化劑(例如，氣態氧)可與存在於沉積的薄膜中之碳(例如，作為金屬層中之污染物)反應，並產生二氧化碳，該二氧化碳在沉積步驟中不會併入至金屬層中或其與金屬分離。氧化劑可以有效地使氧化劑在金屬層之沉積期間與碳反應之量、方式、流量、時間及壓力引入至沉積腔室中。在較佳方法中，與存在於藉由相同方法及自相同材料(但不包括將氧化劑引入至沉積腔室中)製備的可相比擬金屬薄膜中之碳的量相比，在沉積期間藉由使用氧製備的金屬薄膜可包含減少量之碳。在一種較佳方法中，與藉由相同方法及自相同材料(但不包括將氧化劑引入至沉積腔室及製程中)製備的可相比擬金屬薄膜之電阻率相比，在沉積期間藉由使用氧製備的金屬薄膜之電阻率可更低。在某些當前較佳之實例方法中，當以「中斷」或「脈衝」方式將氧化劑引入至沉積製程中時，氧化劑可有效地從沉積的金屬層去除碳，或防止碳併入至金屬層中，意指氣態氧化劑之流量不穩定並可控制脈衝引入之時間。

【0028】 如所述使用氣態有機金屬前驅物(包括鉬或鎢及一或多種含碳配體)沉積元素鉬或鎢可使用可用之氣相沉積設備及通常瞭解適用於沉積來自前驅物之元素鉬或鎢之層之技術，另外將氧引入至沉積腔室中以從沉積的金屬層去除碳來進行。

【0029】 作為用於本發明之方法之有用之系統之一個實例，圖1示意性地(未按比例)顯示可用於實施所述的氣相沉積製程之系統，該系統可係化學氣相沉積、原子層沉積、或此等方法中任一方法之修改版本或衍生物。圖1顯示氣相沉積系統2，其包括具有內部12之沉積腔室10，內部12包含壓板14，壓板14支撐基板16。如所示，內部12經尺寸化以僅容納單個基板16，但可替代地具有用於容納用於氣相沉積處理之多個基板所需的

任何尺寸。

【0030】 仍參考圖1，氣缸40、42、44及46連接至內部12，以允許氣態流體從每個氣缸選擇性地流入至內部12中。該等氣缸中之各者可包含液態或氣態初始物質，該液態或氣態初始物質係呈氣態形式供應至內部12，用於氣相沉積步驟。例如，氣缸46可包含液態、固態或氣態有機金屬前驅物。氣缸44可包含惰性氣體，其係用作載氣以將一定濃度之有機金屬前驅物攜帶至內部12。在使用中，來自包含載氣之氣缸44之載氣可流過導管，該導管亦可藉由打開的閥連接至包含前驅物之氣缸46。載氣及前驅物之組合可經控制流入至室內12中。

【0031】 氣缸42係可選的，其可包含共反應物(諸如氫氣)、另一還原氣體或不同共反應物。亦可存在一或多個另外可選氣缸(未顯示)以容納並供應任何其他各種有用的或共反應物或其他氣態流體(諸如另一惰性氣體(例如，用於淨化步驟))至內部12。

【0032】 氣缸40包含氧化劑，諸如氧(O₂)。

【0033】 儘管未明確顯示，但系統2中亦可存在多種已知的測量或流量控制裝置中之任何一者，以監視並調整來自氣缸之每種氣態流體之流量及相對流量、以及條件，諸如氣態流之溫度或壓力、內部12之溫度、或壓板14或基板16之溫度；此等可包括壓力調節器、流量調節器(例如，質量流調節器)、感測器(壓力感測器、溫度感測器)及類似物。控制系統50(其可係或可包括電腦、中央處理單元(CPU)、可程式化邏輯控制器(PLC)或類似物，包括佈線52或其他(例如，無線)通訊裝置，以將控制系統50電連接至所選閥門、感測器或氣相沉積系統2之其他流量控制裝置。藉由控制閥及視需要之其他流量控制機構，及藉由監視壓力及溫度感測

器，控制系統50可有效地控制氣缸之每種流體之流量，以提供來自氣缸之氣態流體流之所需組合至室內12中。

【0034】 在諸如圖1之系統、或所述的亦對鉬或鎢之氣相沉積有效之替代系統中，可控制沉積處理參數以如當前所述進行氣相沉積，包括：沉積實質上純的金屬層至具有含有碳污染物之金屬層之基板之表面上；及將氧化劑分配至內部以氧化碳污染物並從沉積腔室或從金屬層(若已經沉積)除去碳。在除去碳下，相對於藉由類似沉積方法(使用相同材料及方法)製備的未藉由暴露於如本文所述的氧化劑及與如本文所述的氧化劑反應除去碳之可相比擬的沉積的金屬層，沉積的金屬層將具有微電子裝置之沉積的金屬層之更高的純度及改善的性質，諸如改善(降低)之電阻率。

【0035】 沉積元素鎢或鉬於基板表面上作為實質上純的金屬層之方法可藉由沉積步驟或一系列沉積步驟來進行，該沉積步驟或一系列沉積步驟可提供具有所需純度水平(尤其相對於相對低含量之碳污染物)之實質上純的金屬層。關於如何將氣態有機金屬前驅物供應至沉積腔室之內部，及前驅物之金屬如何沉積至基板上，可有各種選項。氣相沉積製程之變量(參數)包括：氣態有機金屬前驅物之壓力及流速；氣態前驅物對惰性載氣(若使用)之相對量；任何共反應物(諸如還原性氣體)之存在及類型；氣態前驅物對共反應物之相對量；在該方法中使用惰性氣體淨化；及氣態前驅物、共反應物、氧化劑或惰性淨化氣體之流是否係連續的(亦即，穩定或均勻)或脈衝的(例如，中斷)。

【0036】 根據需要並出於各種原因，氣態材料(諸如有機金屬前驅物(例如，作為載氣-前驅物混合物之一部分)、共反應物、氧化劑等)之流可

係連續的(亦即，穩定或均勻)或脈衝的(例如，「中斷」或「非均勻」)。若被脈衝化，則氣態流體之流係不連續的，而係被引起間歇地(例如，周期性)流入至沉積腔室中，及然後不流入至沉積腔室中，在沉積製程之過程中，循環包括流入期及流出期。在相同沉積製程期間，可將其他氣態材料(例如，前驅物、共反應物、惰性淨化氣體等)以連續或脈衝方式供應至沉積腔室。根據需要，可在該製程中使用淨化期或真空期。採用脈衝製程的一個原因係要改善非平坦結構上沉積的薄膜之保形性或階梯覆蓋。

【0037】 在所述方法之某些實施例中，氣態有機金屬前驅物(例如，作為載氣-前驅物混合物之一部分)流可係穩定的，一或多種共反應物流可係穩定的，及氧化劑流可係脈衝的(亦即，中斷)，且氧化劑之流入期及氧化劑之流出期構成氧化劑之一個脈衝「循環」。參見圖2。氧化劑流係不連續的，而係間歇性地(例如，周期性)脈衝至沉積腔室上(在「流入期」期間)，及然後在整個薄膜沉積步驟之過程中以循環方式脈衝中斷於沉積腔室(在「流出期」期間)。

【0038】 根據其他示例性方法(有時稱作「連續」氣相沉積方法)，可在沉積方法中以交替及連續脈衝方式將多種不同氣態流體(例如，前驅物、氧化劑、共反應物及惰性淨化氣體)供應至沉積腔室，例如：打開第一時期之前驅物流同時關閉共反應物氣體及氧化劑之流；隨後打開第二時期之共反應物流同時關閉前驅物及氧化劑流；隨後關閉第三時期之前驅物及共反應物流同時打開氧化劑流；前驅物、氧化劑或共反應物流均係不連續的，並每種流均被中斷或「脈衝化」。在另一個實例中：在第一時期中打開前驅物流及共反應物兩者，同時關閉氧化劑流；隨後打開某一時期氧化劑流；隨後係另一時期，例如第一時期，其中打開前驅物流及共反應物

兩者，同時關閉氧化劑流；在第一前驅物及共反應物流之後但在氧化劑流之前，可使惰性淨化氣體流過沉積腔室，及然後在氧化劑流之後但在連續前驅物及共反應物流之前，再次使惰性淨化氣體流過沉積腔室。

【0039】 氣態流體之任何脈衝流之每個流入期及每個流出期可相對於另一氣態流體之流入期及流出期相同或不同。及特定氣態流體之流入期可與流出期相同或不同。根據需要，例如，在任何流入期或流出期之間，該方法中可包括一或多個淨化或真空時期。

【0040】 根據本發明方法之某些實例，藉由沉積步驟將金屬層沉積至基板上，並從沉積的金屬層去除碳或抑制碳沉積至金屬層上，該沉積步驟包括連續氣態有機金屬前驅物流、連續共反應物流、及脈衝(非連續)氧化劑流。參見圖2及實例1，顯示CVD方法。有機金屬前驅物及還原性氣體之連續流與脈衝氧化劑流之組合可用於將所需量的金屬層(例如基於厚度)沉積至基板上，其中在金屬層之沉積期間間歇性地引入氧化劑。該沉積方法包括與氧化劑之多個脈衝循環共流之連續前驅物及共反應物流之時期，氧化劑之每個循環包括流入期及流出期。可選擇總脈衝週期數、及每個週期之長度及其流入期及流出期，以實現從金屬層去除碳或防止碳沉積在金屬層中之所需效應，與不包括氧化劑之存在(例如，圖2之方法，不存在氧化劑)之可相比擬方法相比，提供包含減少量之碳污染物之沉積的金屬層。

【0041】 根據本發明方法之其他實例，金屬層藉由包括有機金屬前驅物及還原性氣體之脈衝流、氧化劑之脈衝流及淨化氣體之脈衝流之沉積方法沉積至基板上。參見實例2，顯示ALD方法。第一流入提供以惰性載氣供應之前驅物，而沒有其他流進入至沉積腔室中(亦即，「單獨」)。緊

隨其後的流入係惰性淨化氣體，沒有其他流。下一隨後流入係與H₂流組合之氧化劑；氧化劑可有效地從生長之沉積的金屬層之薄膜表面去除碳及還原性H₂氣體可還原存在於表面之其他污染物，諸如氧。在氧化劑及還原性氣體之後係惰性淨化氣體之第二脈衝流。在淨化氣體之第二流入之後，從載氣中之前驅物流開始重複該系列。藉由該方法，此等流無一係連續的且所有所述流均係脈衝的。總體沉積方法包括金屬層沉積時期，隨後係淨化，隨後進行氧化劑流時期以從沉積的金屬層表面去除碳及還原性氣體流還原污染物，隨後進行第二淨化，此後，重複該系列。該系列之總重複次數產生具有所需厚度之金屬層，並與藉由不包括氧化劑流之可相比擬方法產生的金屬層相比，該金屬層包含減少量之碳。

【0042】 氣相沉積方法之又另一個實例包括一系列脈衝流，該脈衝流包括有機金屬前驅物之脈衝流(單獨)、惰性淨化氣體之脈衝流、氧化劑(例如水及氫)之脈衝流、氣態氫之可選之脈衝流、及惰性淨化氣體之第二脈衝流。參見實例3，顯示ALD方法。第一流入單獨提供視需要以惰性載氣供應之前驅物(在流入期間無其他流進入至沉積腔室中)。緊隨其後的流入係惰性淨化氣體，沒有其他流(亦即，單獨)。下一隨後流入係氧化劑(例如，水蒸氣及氣態氫)，沒有其他流；氧化劑可有效地從沉積的金屬層之表面除去碳。在氧化劑步驟後，還原性氣體之脈衝可視需要在無其他流下流入至沉積腔室中；還原性氣體可還原存在於表面之其他污染物，諸如氧。在氧化劑流入或可選之還原性氣體流入之後，係惰性淨化氣體之第二脈衝流。在淨化氣體之第二流入之後，從前驅物流開始重複該系列。藉由該方法，此等流無一係連續的，且每種識別的氣態組合物(包括水及氫之組合)可單獨流至沉積腔室。總體沉積方法包括金屬層沉積製程，隨後

係淨化，隨後進行氧化劑流時期以從沉積的金屬層表面去除碳，視需要，隨後係還原性氣體還原其他污染物(例如，氧)，隨後進行第二淨化，此後，重複該系列。該系列之總重複次數產生具有所需厚度之金屬層，並與藉由不包括氧化劑流之可相比擬方法產生的金屬層相比，該金屬層包含減少量之碳。

【0043】 所述方法可在沉積腔室中進行，該沉積腔室在使用期間實質上僅包含氣態前驅物、可選之載氣、共反應物氣體、可選之惰性淨化氣體及氧化劑作為氛圍，例如，沉積腔室氛圍可包含以下之組合、由該組合組成、或基本上由該組合組成：氣態前驅物、可選之載氣、可選之淨化氣體、共反應物氣體及氧化劑。出於本發明之目的，沉積腔室或基本上由氣態材料之指定組合組成之相關氣體流或氣體流之組合被認為包含氣態材料及不超過非實質量之任何其他氣態材料(例如，不超過2、1、0.5、0.1、0.05、0.01或0.005%(以質量計)之任何其他氣態材料)之指定組合。

【0044】 氣態前驅物(亦稱作，前驅物蒸氣)之量、共反應物氣體之量、可選之淨化氣體之量及供應至沉積腔室之氧化劑之量可係可用於產生每種氣態流體之所需效應、以由於該方法產生鉬或鎢之金屬層及所需少量之碳之各者之量。就其各自的流速而言，供應至沉積腔室之各別氣體之量可係基於包括其他處理參數、沉積的金屬層之所需量(例如，厚度)、所需沉積速率、沉積腔室之尺寸(體積)、及沉積腔室之內部壓力之因素。再者，描述為可用於供應至沉積腔室的每種氣態流體之實例量及範圍可相對於彼此一致，但基於由所使用的沉積腔室之尺寸所確定的相似數學因子，為更大或更小。

【0045】 根據已被確認為有用的某些方法之非限制性實例，前驅物-

載氣混合物可包含範圍為0.01至5%之前驅物(含在惰性氣體(例如，Ar、H₂或此等之組合)中)，並可以對於塗佈300 mm晶圓有用之速率流至沉積腔室，此係大規模半導體製造所期望的。支撐在範圍為0.1至500 Torr之內部壓力下操作300 mm晶圓之腔室之前驅物-載氣混合物之實例流速可在25至5,000標準立方公分/分鐘(25-5,000 sccm)之範圍內。基於每腔室體積之流速，實例流速可在10至400 sccm/立方英寸沉積腔室體積，諸如1至100 sccm/立方英寸沉積腔室體積之範圍內。基於流至沉積腔室之前驅物之量，實例流可在0.1至100微莫耳/分鐘，例如，1至50或2至20微莫耳前驅物/分鐘之範圍內。

【0046】 根據已被確定為有用的某些方法之非限制性實例，在脈衝循環期間可係連續之共反應物氣體(例如，氫)之流速可在10或20至1000 sccm之範圍內，該速率對於支撐單個300 mm晶圓並在範圍為0.1至500 Torr之內部壓力下操作之沉積腔室有用；較大的腔室將需要對應更大之流量(流速)。

【0047】 沉積腔室之內部壓力可係可有效沉積所述金屬層之內部壓力。通常，用於化學氣相沉積之沉積腔室係在不大於近似環境壓力(通常被理解為約760 Torr)之壓力下操作。通常，沉積腔室將以實質上低於大氣壓力之壓力，諸如在0.1至300、400、或500 Torr之範圍內，例如，在1、5、或10 Torr至100 Torr之範圍內之內部壓力下操作。

【0048】 在沉積期間，可將基板保持在可有效沉積鉬或鎢至根據本發明之基板上之任何溫度。將有機金屬前驅物用於鎢或鉬應理解為允許沉積期間之基板溫度相對於使用其他鹵化前驅物(諸如氟化、氯化、溴化、碘化前驅物)及氧鹵化前驅物沉積鎢或鉬至基板上所需的基板溫度低。對

於本發明之方法，在沉積步驟期間，可將基板保持在不超過400°C之高溫下，例如，溫度可在100°C至350°C之範圍內，或在150°C至300°C之範圍內。

【0049】 所述方法可藉由沉積步驟來進行，該等沉積步驟包括處理參數，包括本文所述之處理參數(單獨或以組合方式)，其將導致經處理之基板之各種所需物理性質中之一者或期望組合。所需物理性質包括在基板之水平表面或非平坦表面上或產生互連件、接觸件、電極或類似物之金屬層之所需均勻性程度；經三維處理之基板上金屬層之理想保形性程度；沉積的金屬層之所需組成，諸如低濃度之雜質(例如，碳或其他非金屬材料)；沉積的金屬層之電阻率低；或此等性質之組合中之一者或多者。

【0050】 氣相沉積步驟可以如本文各種描述的任何適宜方式來進行，較佳地，使用包括氧化劑之脈衝流與其他製程參數之值(包括其他氣態流體之可選之脈衝流)之組合之製程參數，該等製程參數將導致沉積的鉬或鎢之層，其展示所需物理性質，諸如高純度及低電阻率。鉬或鎢可沉積至任何所需基板表面上，諸如半導體或微電子裝置基板之表面，並可作為裝置之一部分適於進行任何有用的功能，或促進裝置之處理。沉積的鉬或鎢之功能之實例包括：作為微電子邏輯或記憶裝置之導電層(例如，作為通孔、通道、或接觸件)。沉積的鉬可具有可有效進行所需功能之厚度，並可係連續的。

【0051】 其上沉積鉬或鎢之基板及表面可包括任何二維或三維結構，微電子裝置基板之特定實例係記憶裝置(諸如DRAM裝置或3D NAND裝置)或「邏輯」裝置。邏輯裝置可係包括微處理器之微電子裝置。實例包括具有可組態邏輯之可程式化邏輯裝置(PLD)及與可程式化互連件連接

在一起之正反器。該或另一邏輯裝置可提供微處理器或其他電子功能，諸如裝置至裝置之接合(device-to-device interfacing)、數據通訊、信號處理、數據顯示、計時及控制操作等等。其他特定實例包括彼等被稱為以下者：可程式化邏輯陣列(PLA)；可程式化陣列邏輯(PAL)(例如，具有固定OR陣列及可程式化AND陣列之邏輯裝置；及連續可程式化邏輯裝置(包括正反器及IC晶圓內的AND-OR陣列)。

【0052】 將沉積所述金屬層之記憶或邏輯型基板之表面之特定化學組成可係可用於該裝置以提供沉積的鉬或鎢之層之任何化學組成。一般而言，金屬層可沉積在介電層或成核層上。可沉積鉬或鎢之基板表面之材料之非限制性實例包括：矽、二氧化矽、氮化矽、其他基於矽之材料、氮化鈦(TiN)、鉬(金屬)、碳化鉬(MoC)、硼(B)、鎢(W)及氮化碳鎢(WCN)。

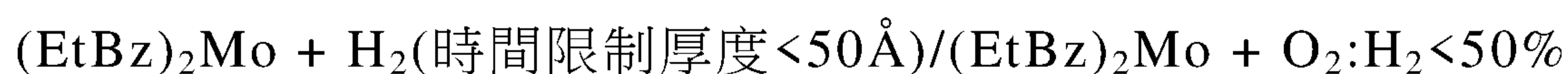
【0053】 有利地，可使用有機金屬前驅物(例如，羰基型前驅物或醯胺-醯亞胺前驅物、芳基或經取代之芳基前驅物)與氧化劑之組合從沉積的薄膜或金屬層除去碳而用於沉積鎢或鉬之相對較低沉積溫度允許沉積溫度不會降低邏輯裝置之溫度敏感特徵，且亦相對於其他前驅物或方法提供具有降低之碳污染物含量之金屬層。

【0054】 根據本發明之示例性氣相沉積系列包括以下：

實例1 (脈衝CVD)

在低溫及導致Mo₂C沉積之其他條件下，但利用良好階梯覆蓋，使用具有脈衝氧之連續CVD。參見圖2及表1至4。

系列：



實例2 (ALD)

系列：

(EtBz)₂Mo + 惰性/惰性淨化/(O₂/H₂)/惰性淨化

【0055】 控制溫度及壓力以導致相對於前驅物劑量時間之自限制沉積。

【0056】 氧(O₂)劑量受限於Mo之表面氧化。

【0057】 氫(H₂)劑量足以從表面除去實質上所有氧。

實例3(ALD)

系列：

Mo醃亞胺-醃胺/惰性淨化/(H₂O + H₂)/可選之H₂/惰性淨化

【0058】 控制溫度及壓力以導致相對於前驅物劑量時間之自限制沉積。

實例1之結果

【0059】 表1至4包含使用一般如實例1所述的脈衝CVD方法進行的本發明方法之各種處理條件及參數之評估數據。在表中，藉由x射線螢光(XRF)測量沉積的薄膜(例如，XRF Mo)之厚度或沉積的薄膜(XRF C)之碳含量。

【0060】 表1至4顯示根據實例1及圖2之一般程式進行的方法，在金屬層之形成期間使用氧化劑之脈衝流，可導致金屬層中碳之濃度降低。

O₂對碳含量之影響

200°C，30 Torr，10 μmol/min，400 sccm H₂，3.5 sccm O₂

基板	XRF Mo (Å)	共反應物	XRF C (µg/cm ² /10 nm Mo)
TaN	290.9	20 min H ₂	1.28
TaN	200.1	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 4	0.61
TaN	35.5	(2 min H ₂ /2 min O ₂ /H ₂) X 5	< 0.3
SiO ₂	183.8	20 min H ₂	0.82
SiO ₂	110.4	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 4	0.34
SiO ₂	15.6	(2 min H ₂ /2 min O ₂ /H ₂) X 5	< 0.3
WN	325.8	20 min H ₂	1.24
WN	252.4	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 4	0.67
WN	64.4	(2 min H ₂ /2 min (O ₂ /H ₂) X 10	0.34

O₂之添加降低MoC薄膜之碳含量

表1

O₂脈衝對碳含量之影響

200°C, 20 Torr, 10 µmol/min, 400 sccm H₂, 3.5 sccm O₂脈衝

基板	XRF Mo (Å)	共反應物	XRF C (µg/cm ² /10 nm Mo)
TaN	82.7	25 min H ₂	2.26
TaN	310.1	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 6	1.04
TiN	116.3	25 min H ₂	1.84
TiN	263.9	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 6	0.95
WN	119.4	25 min H ₂	2.05
WN	334.9	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 6	1.03

O₂之添加降低碳含量

表2

O₂共反應物對mo沉積之影響

200°C, 15 Torr, 10 µmol/min, 400 sccm H₂, 3.5 sccm O₂脈衝

基板	XRF Mo (Å)	共反應物	XRF C ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/10 \text{ nm Mo}$)
TaN	54.9	25 min H ₂	2.37
TaN	207.8	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	1.28
TiN	87.5	25 min H ₂	1.74
TiN	188.8	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	1.09
WN	96.7	25 min H ₂	2.12
WN	221.9	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	1.26

O₂之添加降低碳含量

表3

O₂共反應物對mo沉積之影響

175°C, 30 Torr, 10 $\mu\text{mol}/\text{min}$, 400 sccm H₂, 3.5 sccm O₂脈衝

基板	XRF Mo (Å)	共反應物	C/Mo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/10 \text{ nm Mo}$)
TaN	94.1	45 min H ₂	2.01
TaN	132.6	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	0.96
TiN	133.2	45 min H ₂	1.85
TiN	90.9	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	0.61
WN	128.8	45 min H ₂	1.88
WN	131.7	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	0.92
SiO ₂	84.8	45 min H ₂	1.31
SiO ₂	77.5	(5 min H ₂ /5 min O ₂ /H ₂) X 5	0.35

O₂之添加降低沉積的MoC薄膜之碳含量

表4

【符號說明】

【0061】

2 氣相沉積系統

10	沉積腔室
12	內部
14	壓板
16	基板
40	氣缸
42	氣缸
44	氣缸
46	氣缸
50	控制系統
52	佈線

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於在基板上形成金屬薄膜之沉積方法，該方法包括：

使氣態前驅物流入至沉積腔室中並將該氣態前驅物暴露於基板以沉積該金屬至該基板上來形成沉積的金屬層，該有機金屬前驅物包含金屬及一或多種含碳配體，其中該金屬係鉬或鎢，且其中該沉積的金屬層包括源自該有機金屬前驅物之碳作為污染物，

藉由脈衝流使氧化劑流入至該沉積腔室中，以使該沉積的金屬層及碳暴露於該氧化劑，來使該氧化劑與該碳反應並從該沉積的金屬層去除該碳。

【第2項】

如請求項1之方法，其中與藉由相同方法但不使氧化劑流入至該沉積腔室中而製備的可相比擬金屬薄膜相比，該金屬薄膜包含減少量之碳。

【第3項】

如請求項1之方法，其中該有機金屬前驅物係選自：含羰基之前驅物、含環戊二烯基之前驅物、芳基前驅物、烷基取代之芳基前驅物、含醯胺-醯亞胺之前驅物、及脒化物或胍化物前驅物。

【第4項】

如請求項1之方法，其中該前驅物係選自雙(乙基苯)鉬及雙(乙基苯)鎢。

【第5項】

如請求項1之方法，其中在沉積該金屬至該基板上期間，該基板係處在低於400攝氏度之溫度下。

【第6項】

如請求項1之方法，其中該方法係脈衝化學氣相沉積方法，該方法包括：

使該氣態前驅物及還原性氣體共反應物連續地流入至沉積腔室中，以使該基板暴露於該氣態前驅物及該還原性氣體共反應物，以沉積該金屬至該基板上，來形成包含該金屬及源自該前驅物之碳之沉積的金屬層，及

藉由該脈衝流使該氧化劑流入至該沉積腔室中，以使該沉積的金屬層及碳暴露於該氧化劑，來使該氧化劑與碳反應並從該沉積的金屬層除去碳。

【第7項】

如請求項6之方法，其中該方法產生具有不超過50埃之厚度之沉積的金屬層。

【第8項】

如請求項6之方法，該方法包括在將該沉積的金屬及碳暴露於該氧化劑之後，使氫氣流入至該沉積腔室中。

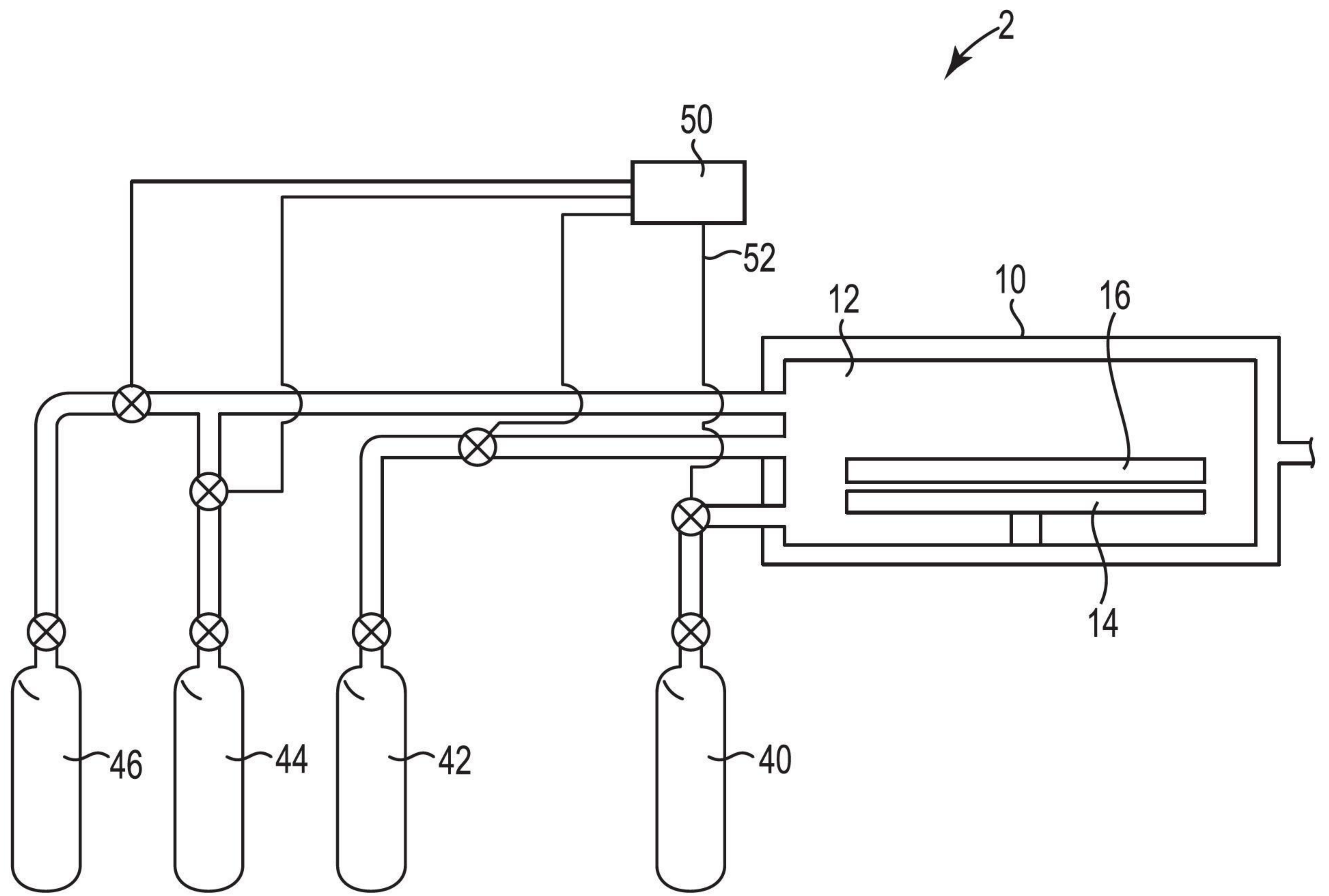
【第9項】

如請求項1之方法，其中該方法係原子層沉積方法，該方法包括：

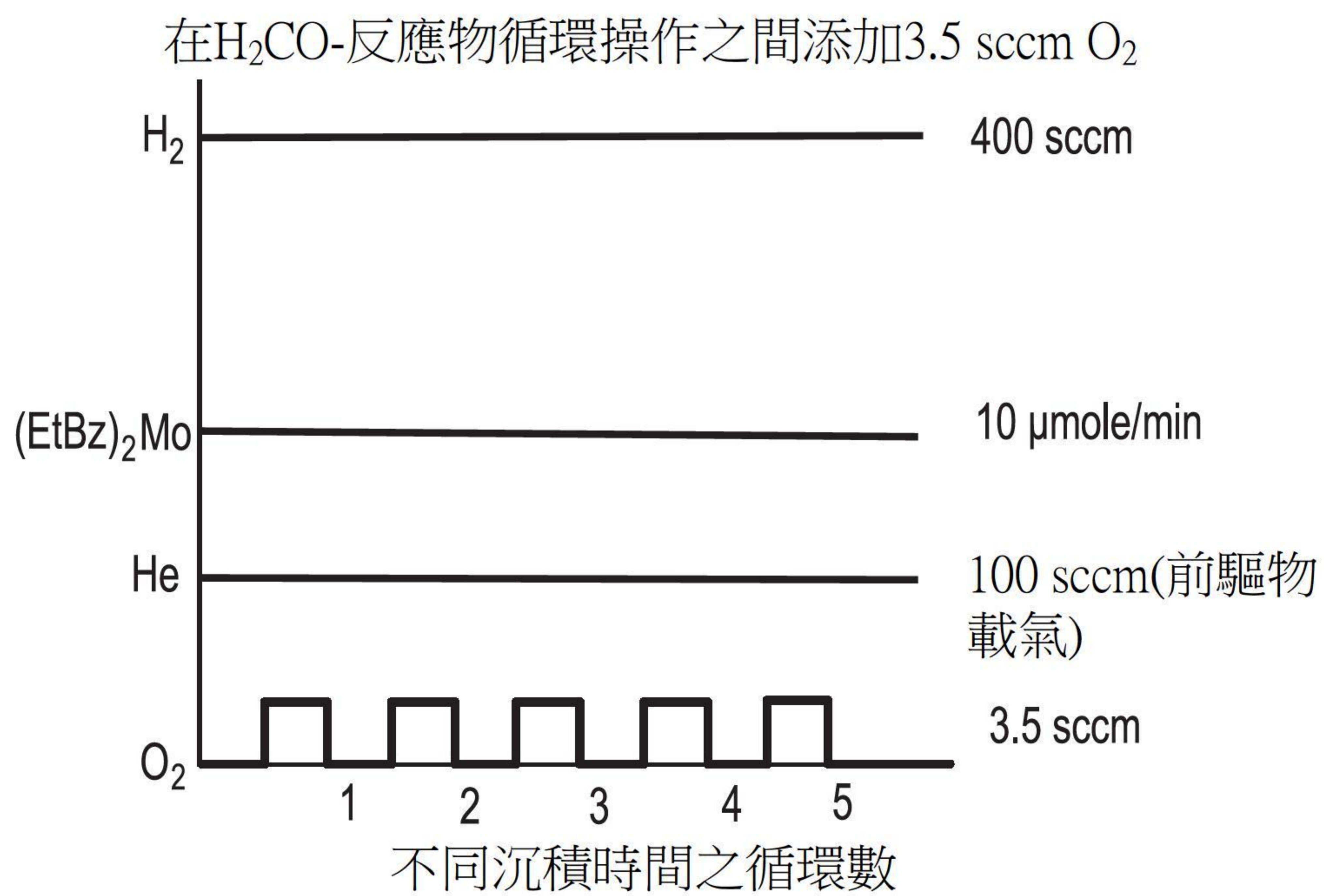
使該氣態前驅物流入至該沉積腔室中，以使該基板暴露於該金屬蒸氣，視需要在惰性氣體之存在下，以沉積該金屬至該基板上，來形成包含該金屬及源自該前驅物之碳之沉積的金屬層；及

使氧化劑流入至該沉積腔室中以使該沉積的金屬及碳暴露於該氧化劑，來使該氧化劑與碳反應並從該沉積的金屬層去除碳。

【發明圖式】



【圖1】

O₂脈衝

【圖2】