

公告本

發明專利說明書

589684

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91123374 01123374 ※IPC分類：H01L21/3025

※申請日期：91年10月9日

壹、發明名稱

(中文) 應用連續沉積技術沉積耐火金屬層之方法

(英文) METHOD FOR DEPOSITING REFRACTORY METAL LAYERS
EMPLOYING SEQUENTIAL DEPOSITION TECHNIQUES

貳、發明人(共8人)

發明人 1

姓名：(中文) 方洪斌

(英文) Hongbin Fang

住居所地址：(中文) 美國加州山景城22公寓加州街2010號

(英文) 2010 California St. Apt.22, Mountain View, CA 94040,
U.S.A.

國籍：(中文) 中華人民共和國

(英文) China

參、申請人(共1人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 美商·應用材料股份有限公司

(英文) APPLIED MATERIALS, INC.

住居所或營業所地址：(中文) 美國加州聖大克勞拉市波爾斯大道3050號

(英文) 3050 Bowers Avenue, Santa Clara, CA 95054,
U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

代表人：(中文) 瓊西 J. 史維尼

(英文) Joseph J. Sweeney

(英文) 151 Churchill Avenue, Palo Alto, CA 94306, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

發明人 7

姓名：(中文) 楊曉暉

(英文) Michael X. Yang

住居所地址：(中文) 美國加州帕羅奧多市西瑞紗大道 793 號

(英文) 793 Cereza Dr., Palo Alto, CA 94306, U.S.A.

國籍：(中文) 中華人民共和國

(英文) PR China

發明人 8

姓名：(中文) 仲華

(英文) Hua Chung

住居所地址：(中文) 美國加州聖荷西市煙斗大道 4645 號

(英文) 4645 Pipe Dr., San Jose, CA 95129, U.S.A.

國籍：(中文) 中華民國

(英文) Taiwan

陸、聲明事項

☒ **本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：**

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

美國；2001 年 10 月 10 日；60/328,451

☒ **主張專利法第二十四條第一項優先權：**

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

美國；2001 年 10 月 10 日；60/328,451

柒、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明之具體實施例為關於半導體基材之製程處理。且特別是關於沉積耐火金屬層於半導體基材之具體實施例。

【先前技術】

半導體製程工業持續致力於在具有更大表面積之基材上，增加沉積於基材上沉積層均一性同時，亦能獲得更大生產量。上述技術因素與新材料的結合，使單位面積基材上可整合更多電路。但當電路整合可獲得更高水準時，對於沉積層厚度均一性與相關製程控制的要求也就越高。故目前已發展多種兼顧維持經濟效益與維持沉積層特性可控制性的技術，在基材上產生沉積層。

化學氣相沉積(CVD)為數種最常用於於基材上產生沉積層之沉積製程之一。化學氣相沉積為一與通量有關(flux-dependent)之沉積技術，需要對基材溫度與引入製程室之前驅物加以精確控制，以使製得之沉積層厚度具均一性。當基材尺寸加大，為了維持適當的均一性，上述要求會變得更具關鍵性，使得製程室設計與氣體流量技術變得更為複雜。

循環沉積為一種化學氣相沉積之變化，與化學氣相沉積比較，具有較佳之階梯覆蓋性。循環沉積是以原子磊晶成長(Atomic Layer Epitaxy, ALE)技術為基礎，並使用化學

吸附技術以將反應性前驅物分子之飽和單分子層沉積於基材表面。上述結果是藉由以交替脈衝方式將適當之反應性前驅物注入沉積室。每一次反應性前驅物注射是利用氮氣沖吹方式加以區隔，以提供新的原子層添加物沉積於先前沉積層上，而在基材上形成均一層。上述循環係不斷重複進行直到形成所需要的沉積層厚度。

以高沉積速率形成薄膜層與提供適當階梯覆蓋兩技術間具衝突性，往往必須犧牲其一以滿足另一目的。上述衝突在形成為介電層所區隔之相鄰金屬層間的接點時，使用耐火金屬層沉積以覆蓋間隙與介層洞時最為明顯。過去化學氣相沉積技術即已被用來沉積傳導性材料例如耐火金屬，以期能節省成本與快速的形成接點。鑑於半導體上電路整合的趨勢，鎢已因為具有優越階梯覆蓋特性而被採用。因為上述製程具有高產率的特性，故使用化學氣相沉積技術進行鎢金屬沉積已被廣泛應用於半導體製程中。

以傳統化學氣相沉積方式沉積鎢，仍有幾項缺點。舉例言之，在半導體晶圓上，在溫度 400°C 以下之製程條件下，以毯式沉積方式形成鎢金屬層時，係為一耗時製程。雖鎢金屬的沉積速率可以藉由增加沉積溫度，舉例言之， 500°C 至 550°C ，加以改進。但上述溫度範圍可能必須在所形成積體電路覆蓋部分之結構或操作上的完整性作一妥協。另外使用鎢，因為所沉積出的表面與矽基材表面相比下較為粗糙，其折射性會較矽基材低 20% 或略低，因而對光刻製程造成困擾。且鎢較難得到具均一性之沉積層，此外較差的

表面均一性亦會使薄膜抗性增加。

因此，在使用循環沉積技術形成導體層時，若希望導體層具有均一性，必須對上述技術加以改進。

【內容】

本發明具體實施例包含一種於基材表面形成鎢金屬層之改良方法。本發明之一態樣為，上述方法包含將基材表面置於製程室中之適當位置，將基材表面暴露於硼化物，以交替脈衝方式使含鎢化合物與由含矽烷(SiH_4)、二矽烷(Si_2H_6)、二氯矽烷(SiCl_2H_2)、上述物種之衍生物、上述物種之組合形成的族群中所選取之作為還原劑之製程氣體，進入上述製程室中形成成核層沉積。

本發明之另一態樣為，上述方法包含將基材表面暴露於硼化物中，以交替脈衝方式使含鎢化合物與矽烷(SiH_4)氣體進入上述製程室中形成成核層沉積，之後並於成核層上形成表體鎢金屬沉積膜。

以上未提及之本發明之另一態樣為，上述方法包含將基材表面暴露於二硼烷、以交替脈衝方式使含鎢化合物與矽烷(SiH_4)氣體進入上述製程室中形成成核層沉積，並於成核層上形成表體鎢金屬沉積膜。上述表體鎢金屬沉積膜可以循環沉積、化學氣相沉積、或物理氣相沉積技術製得。

【實施方式】

本發明具體實施例包含一種於基材表面形成鎢金屬層

之改良製程。上述製程係使用循環沉積技術並提供一種具明顯改進之表面均一性與可增加產量之鎢金屬層。

本發明之一態樣為，上述製程包含於進行鎢沉積前，先以硼化物浸漬活化被覆蓋之基材表面。雖一般認為任何硼化物與其衍生物均可得到相似效果，但較佳之狀況為被覆蓋之基材係暴露於乙硼烷(B_2H_6)中。一般情形下，硼化物係以類同後續之鎢循環沉積製程之製程條件，同步(*in-situ*)浸漬約 5 至 30 秒，從而可使產量明顯上升。

此處所指之「基材表面(substrate surface)」為任一於其上進行薄膜處理之基材表面。舉例言之，根據應用用途，基材表面可為含矽、氧化矽、摻雜矽、鍺、砷化鎵、玻璃質、藍寶石與任何其他金屬，金屬氮化物、金屬合金之材料與其他傳導性材料。基材表面尚可包含介電材料，如二氧化矽與碳摻雜的氧化矽。

此處所指之「循環沉積(cyclical deposition)」為相繼引入兩種或以上反應物種，以在基材表面沉積單層材料。兩種或以上的反應化合物交替引入製程室之反應區中。每一反應物種係使用時間延遲方式區隔，以使每一化合物能附著於基材表面並/或與基材表面產生反應。本發明之一態樣為，第一種前驅物或反應物 A 以脈衝方式進入反應區，之後伴隨第一次時間延遲。之後，第二種前驅物或化合物 B 以脈衝方式引入反應區，之後伴隨第二次時間延遲。在每一次時間延遲中，惰性氣體，例如氬，引入製程室中以沖吹方式(purge)清洗反應區或移除反應區中任何殘餘之反應

化合物。除上述方式外，清洗氣體於沉積製程中亦可為連續性流動，所以在反應化合物脈衝間之時間延遲中，只有清洗氣體仍在流動。反應化合物係以交替脈衝方式引入，直到在基材表面上得到所需之薄膜或膜厚度。

第 1 圖繪示一種示範性製程序列 100，上述製程序列為根據本發明之一具體實施例形成改良之鎢金屬薄膜。所要處理之基材首先置於可實施循環沉積之製程室中，並進行製程條件調整步驟(步驟 110)。之後將上述基材暴露於一種或更多之硼化物或硼化物衍生物中，例如乙硼烷，5 至 30 秒(步驟 120)，在步驟 130 中，一適當載體氣體伴隨著含鎢化合物脈衝被引入製程室中。之後引入惰性氣體脈衝於製程室中(步驟 140)以清洗或移除任何殘留的含鎢化合物。之後，一適當的載體氣體伴隨著還原劑化合物脈衝被引入製程室中(步驟 150)，上述還原氣體可使用與硼化物浸漬步驟相同之(步驟 120)化合物或，視裝置之用途或所要求之產量，可為其他相異化合物。之後引入惰性氣體脈衝於製程室中(步驟 160)以清洗或移除任何殘留的含鎢化合物。

適當的載體氣體包含氦(He)、氬(Ar)、氮(N_2)、氫(H_2)，與上述物種之組合物。一般來說，硼化物係以氬作為載體氣體，作為還原劑之化合物則利用氫作為載體氣體。具實用性之沖吹氣體包含氬、氫與上述物種之組合物。

此處所指之「脈衝」為以間隔或非連續方式引入製程室反應區中之特定化合物質量。脈衝中所含之特定化合物質量視各脈衝持續時間不同，可隨著時間改變。每一脈衝

之持續時間，與數個因子有關，例如，所使用之製程室的體積容量、所連結之真空系統、與化合物本身之揮發性/反應性。

參閱步驟 170，在每一沉積循環後(步驟 130 至 160)，可於基材表面形成具特定厚度之鎢金屬成核層。一般來說，每一沉積循環可形成厚 7 埃(Å)至 8 埃(Å)之材料層。根據特定裝置要求，可能需要後續沉積循環以沉積出具特定厚度之鎢金屬成核層。以上述方式，上述沉積循環(步驟 130 至 160)可以持續重複，直到得到具有所需厚度之鎢金屬薄膜。當得到所需厚度後，即以如步驟 180 所示方式，停止製程之進行。

適當的含鎢金屬化合物包含六氟化鎢(WF_6)與六羰化鎢($\text{W}(\text{CO})_6$)及其之組合。適合作為還原劑之化合物包含，舉例言之，矽烷(SiH_4)、二矽烷(Si_2H_6)、二氯矽烷(SiCl_2H_2)、甲硼烷(BH_3)、二硼烷(B_2H_6)、三硼烷(B_3H_9)、四硼烷(B_4H_{12})、五硼烷(B_5H_{15})、六硼烷(B_6H_{18})、七硼烷(B_7H_{21})、八硼烷(B_8H_{24})、九硼烷(B_9H_{27})、十硼烷($\text{B}_{10}\text{H}_{30}$)與上述物種之組合。

第 1 圖之循環沉積製程一般為於壓力介於 1 托耳或 90 托耳、溫度介於 200°C 至 400°C 間之製程條件下進行。硼化物浸漬步驟(步驟 120)一般於壓力 1 托耳溫度 350°C 之條件下進行約 10 秒至約 1 分鐘。本發明之一態樣為，乙硼烷與氫一起被引入，每一物種之流速約為 300 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 2000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)。較佳情況下，引入之乙硼烷與氫氣之體積比例為 1 比 1。步驟 130

中之含鎢金屬化合物較佳為六氟化鎢，引入速率約為 5 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 200 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，伴隨引入之氫氣則約為 100 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)。步驟 150 中，較佳作為還原劑之化合物為乙硼烷或矽烷，引入速率約為 5 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 200 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，伴隨引入之氫氣流速約為 100 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)。惰性氣體，較佳為氫，之脈衝，於步驟 140 至 160 中，速率一般為於 100 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)。每一製程步驟(步驟 120 至 160)持續時間約為 30 秒。

第 2 圖繪示一部份概要截面圖，上述截面圖為繪示一具示範性，根據上述具體實施例所得，用於沉積鎢金屬層之製程室 16。上述製程室可由美商應用材料公司(Santa Clara, California)供應，以下為較詳細相關簡短說明。以上所述可於 2001 年 12 月 12 日申請之美國專利申請案第 10/016,300 號，標題為「一種有助於連續沉積技術製程系統所使用的蓋組件」中找到更詳細之敘述，其全文以參考文件併入本文中。

參閱第 2 圖，製程室 16 包含一室主體 14、供氣體輸送用之蓋組件 20、具熱能控制之基材支撐構件 46、上述具熱能控制之基材支撐構件 46 包含與支撐架 48A 連結之晶圓支撐臺座 48。上述具熱能控制之基材支撐構件 46 可於室主體

14 內垂直移動，故可以控制支撐臺座 48 與蓋組件 20 間之距離。支撐臺座 48 之抬舉機制可參閱在 1999 年 9 月 14 日核發給 Selyutin 等人之美國專利號碼第 5951776 號，標題為「自動對準抬舉機制」，其全文以參考文件併入本文中。

支撐臺座 48 包含用於偵測臺座溫度之埋入式熱電耦 50A。舉例言之，由熱電耦 50A 傳出之訊號可用於回饋電路中，控制由電源 52 送入加熱元件 52A 之電能。上述加熱元件 52A，為裝置於臺座 48 中或與臺座接觸之電阻加熱元件或其他傳熱裝置以控制臺座溫度。上述支撐臺座 48 也可選用傳熱流體進行加熱(未繪出)。

上述支撐臺座 48 可以任何與製程相容材料製成。上述材料包含氮化鋁與氧化鋁(Al_2O_3 或 礬土)並可形塑為可用真空來挾持住基材 49，換言之，上述支撐臺座可作為一真空夾持器(vacuum chuck)。使用一真空夾持器，上述支撐臺座 48 可包含藉支撐架 48A 與真空源保持流體連接的多個真空孔洞(未繪出)。

上述室主體 14 包含，底襯組件 54，上述底襯組件 54 至少包含柱狀部分與平面部分。柱狀部分與平面部分可由任何適當材料形成例如鋁、陶瓷或其他相類似材料。支撐臺座 48 為柱狀部分所環繞。上述柱狀部分尚包含孔洞 60，其係與配置於外罩 14 側壁 14B 之狹縫閥開口 44 對準，以使基材可進出室 16。

底襯組件 54 之平面部分配置於室 14 之底部 14A 之上，並橫向延伸至柱狀部分。上述底襯附件 54 區隔出介於室 14

與底襯組件 54 柱狀部分與平面部分間之室溝渠 58。特定言之，上述溝渠 54 的第一部份為位於室底部 14A 與底襯組件 54 平面部分之間。上述溝渠 54 的第二部份為位於室側壁 14B 與底襯組件 54 柱狀部分之間。於溝渠 58 中引入沖吹氣體以清除室壁上不希望存在之沉澱並控制室壁與底襯組件 54 間之熱傳速率。

室主體 14 尚包含沿室側壁 14B 配置之幫浦溝渠 62。上述幫浦溝渠 62 包含多個孔洞，其中之一表示為第一孔洞 62A。幫浦溝渠 62 包含以通道 66 與幫浦溝渠 62 連接之第二孔洞 62B。節流閥 18A 用於連接幫浦溝渠 62 與幫浦系統 18。上述幫浦溝渠 62、節流閥 18A 與幫浦系統 18 可用來控制由製程室 16 流出之氣體質量。與室 16 連接之孔洞 62A 的尺寸、數量與位置，係以氣體自上置有基材的支撐臺座 48 上之蓋組件 20 流出時，仍能夠均一氣體流之目的加以設計。

上述蓋組件 20 包含上置有氣體歧管 34 之蓋平面 20A。上述蓋平面 20A 為室主體 14 上部，當置於關閉位置時，可作為流體密封墊。上述氣體歧管 34 包含多種控制閥 32(只繪出一個)以提供快速、精確，低於 1 秒之的閥門開關循環控制氣體流動。在一具體實施例中，則可達到低於 0.1 秒。閥 32 為裝置於表面，利用電力控制之閥門。其中一種閥門可為日本 Fujikin 生產，編號為 FR-21-6.35 UGF-APD 之閥門。亦可使用其他可提供相同速度與精度之閥門。

蓋組件 20 尚包含多種氣體源 68A、68B、68C 每一氣體源均藉由室主體 14、蓋組件 20 與氣體歧管 34 所形成之

連續通道 (未繪出)，與閥 32 其中之一維持流體連結關係。

製程室 16 尚包含當蓋組件 20 關閉時，於反應室主體 14 中形成之反應區 75。一般來說反應區 75 包含當製程室 16 中與於其中處理之晶圓 102 具流體連結關係之體積。因此反應區 75 包含位於蓋組件 20 中每一閥門 32 之下游體積與介於支撐臺架 48 與蓋狀平面下表面 20 間之體積。更特定言之，反應區 75 包含每一閥門 32 之出口與基材上表面 49 間之體積。

控制器 70 調節製程室 16 各種零件之操作。上述控制器 70 包含與記憶體，例如隨機記憶體 74 與硬碟 76，與至少包含幫浦系統 18、電源 52、閥門 32 間溝通之微處理器 72。

例行軟體執行程序係用來執行製程處方或序列。上述例行軟體執行程序，當執行時，可將一般電腦轉為供特定製程使用之電腦，可用於控制製程室操作，以執行製程室中的製程。舉例言之，例行軟體執行程序可用於精確控制電氣控制之閥門的啟動以用於執行本發明之製程序列。上述例行軟體執行程序亦可用於硬體中，應用於特定積體電路或其他硬體實作中，或將軟體與硬體結合。

製程整合

上述鎢金屬成核層當與傳統表體填充技術整合時具有特定用途，可形成具優越薄膜性質之特定型式。上述整合系統可包含內含表體填充化學氣相沉積 (CVD) 與物理氣相沉積 (PVD) 製程之循環成核沉積製程。可實作上述製程系統之

整合製程系統有 Endura®、Endura SL®、Centura®、Producer® 製程系統。上述系統均可由位於 Santa Clara, California 之 Applied Material, Inc 取得。上述任一系統可以規劃為至少包含一供沉積成核層的製程室與至少一供表體填充使用之化學氣相沉積製程室或物理氣相沉積製程室。

第 3 圖為一示範性多製程室製程系統 300 之概要上視圖。本說明書之參考文獻，1993 年 2 月 16 號核發之美國專利號碼第 5186718 號，標題為「階段式真空晶圓處理系統與方法」，亦揭露相似之多製程室製程系統。上述系統 300 一般包含負載室 302、304 以將基材移入或移出系統 300。一般系統 300 為真空，但負載室 302、304 可藉泵集方式使基材進入系統 300 中。第一個機械人 310 負責負載室 302、304 與第一組之一個或以上製程室 312、314、316、318(只繪出 4 個)間的基材轉移。每一製程室 312、314、316、318 可以依特定目的，裝配為適合數種基材製程操作，例如循環沉積、化學氣相沉積(化學氣相沉積)、物理氣相沉積(PVD)、蝕刻、預清洗、除氣、定向分布製程或其他基材處理製程。第一個機器人 310 尚可由一個或以上移轉室 322、324 中移入/移出基材。

移轉室 322、324 被用於當於系統 300 中轉移基材時，維持系統中超高度真空狀態。第二個機器人 330 可負責移轉室 322、324 與第二組之一個或以上製程室 332、334、336、338 間的基材轉移。與製程室 312、314、316、318 相似，製程室 332、334、336、338 亦可以依特定目的，裝配為適

合數種基材製程操作，例如循環沉積、化學氣相沉積(化學氣相沉積)、物理氣相沉積(PVD)、蝕刻、預清洗、除氣、定向分布製程。任一製程室 312、314、316、318、332、334、336、338 若對系統 300 中特定製程而言，並無需要，則可由系統 300 移除。

在一種排列中，每一製程室 332、338 均可為循環沉積製程室用於沉積成核層：每一製程室 334 與 336 均可為循環沉積室、化學氣相沉積室、或物理氣相沉積室以用來形成表體填充沉積層：每一製程室 312 與 314 可為物理氣相沉積製程室、化學氣相沉積製程室、或循環沉積製程室以用於沉積介電層，每一製程室 316 與 318 亦可為蝕刻製程室，蝕刻互連特定型式元件所需之孔洞或開口。上述系統 300 之特定安排只為例示，並非限制本發明之範圍。

另一整合系統在單一製程室中包含成核層沉積與表體填充沉積製程。製程室設定為可操作循環沉積與傳統化學氣相沉積。於本說明書作為參考文獻，於 2001 年 12 月 12 日申請之美國專利申請案第 10/016,300 號中即描述一上述製程室之範例。

在另一整合系統，當一個或以上循環沉積製程室整合於第一個處理系統中時，一個或以上表體沉積製程室亦整合於第二個製程系統中。在此種設定下，基材首先於進行沉積成核層步驟之第一個系統中加以處理，之後基材移至進行表體沉積之第二個製程系統中。

此外，旋轉批次式製程系統(carousel type batch

processing system)，在同一製程室中含有許多反應臺可於單一製程系統中即包含成核反應與表體層沉積製程。在上述製程系統中沖吹氣體簾(a purge gas curtain)，例如氮氣簾，可以形成在每一反應臺間，以使每一反應臺都具有微型或小型反應環境。基材依序列置入系統中然後依序轉動以將基材傳輸至每一反應臺，並於每一反應臺至少進行一部份反應。舉例言之，基材可於第一反應臺暴露於循環成核沉積步驟，然後於後續反應臺進行部分表體填充(bulk fill)化學氣相沉積反應。此外成核反應可於一個以上反應臺進行，表體填充也可於一個以上反應臺進行。更進一步言之，成核層與表體層可以在分離之多桶式系統中進行沉積反應。每一平臺均可以控制溫度以在每一反應臺進行部分製程控制。氮製程壓力在每一反應臺間均相同，因為反應臺係覆蓋於同一製程室中。但因為氣體簾的緣故，在每一反應臺中仍可進行微型或小型壓力控制。

若不考量系統整合，成核層一般沉積厚度為 10 埃至約 200 埃，表體填充之厚度約為 1000 埃至 10000 埃。但上述薄膜厚度根據一特定應用所欲形成之特徵尺寸與寬-深比(aspect ratio)而有所不同。因此薄膜厚度係根據應用方式不同，以適當尺寸容納不同應用所需之幾何構造。以下為數個幾何構造範例與可應用根據於此所列之具體實施例所沉積之成核層而受益的應用。下列敘述僅供說明之用，並非限制本發明之範圍。

鎢金屬閘極

第 4 圖繪示一根據本發明所述之具體實施例，使用成核沉積所得之示範性金屬氧化鎢閘極裝置之截面圖 400。上述裝置 400 一般包含被間隔層圍繞，暴露於外之閘極 410，與形成於基材表面 412 中之矽源極/汲極區 420。間隔層 416 一般包含氧化物，例如氧化矽，或氮化物例如氮化矽。

金屬閘極 410 包含氧化層 411，多晶矽層 414、氮化鈦阻障層 415 與鎢金屬層 422。氧化層 411 將基材 412 由多晶矽層 414 區隔開來。氧化層 411 與多晶矽層 414 係使用傳統沉積技術沉積而得。

氮化鈦阻障層 412 沉積於多晶矽層 414 上。氮化鈦阻障層 415 可經由物理氣相沉積鈦金屬層與化學氣相沉積氮化鈦金屬層形成雙層堆疊結構。鈦阻障層 415 亦可使用如在本說明書中作為參考文獻，於 2001 年 12 月 21 號提出之美國專利共同申請案第 10/032293 號，標題為「供氮化鈦原子層沉積使用之製程室硬體設計」中所繪示與描述之製程，以循環沉積技術形成。

經上述乙硼烷浸漬製程處理基材表面後，以循環沉積技術將成核層 417 沉積於阻障層 415 上。本發明之一態樣為，成核層 417 以交替脈衝方式，以六氟化鎢(WF_6)與乙硼烷(B_2H_6)進行循環沉積。六氟化鎢(WF_6)脈衝速率介於以 10 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 400 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間，例如 20 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 100 立方公分/每分鐘(標準狀況下)持續 30 秒。載體氣體，例如

氫，與六氟化鎢一同傳送，速率介於 250 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間，例如 500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 750 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間。乙硼烷(B_2H_6)脈衝速率介於 5 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 150 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間，例如 5 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 25 立方公分/每分鐘(標準狀況下)之速率持續 30 秒。載體氣體，例如氫，與乙硼烷一同傳送，速率介於 250 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間，例如 500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)至 750 立方公分/每分鐘(標準狀況下)間。基材溫度，在處理室壓力維持於 1 托耳至 10 托耳間時，維持於 250°C 至 350°C 間。六氟化鎢與乙硼烷脈衝間，氫脈衝持續約 30 秒，以沖吹方式清洗或移除製程室中之反應化合物。

本發明之另一態樣為，以交替脈衝方式，以六氟化鎢(WF_6)與乙硼烷(B_2H_6)進行循環沉積形成成核層 417。六氟化鎢(WF_6)與氫以上述方式產生 30 秒脈衝。矽烷(SiH_4)以 10 立方公分/每分鐘至約 500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，例如 50 立方公分/每分鐘至 200 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，之速率產生 30 秒脈衝。載體氣體，例如氫，與矽烷一起以約 250 立方公分/每分鐘至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，例如 300 立方公分/每分鐘至 500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，之速率傳輸。氫脈衝之速率約為 300 立方公分/每分鐘至 1000 立方公分/每分鐘(標準狀況下)，

例如 500 立方公分/每分鐘至 750 立方公分/每分鐘(標準狀況下)之間，於六氟化鎢 (WF_6)與矽烷(SiH_4)脈衝間隔中持續 30 秒。基材溫度，於製程室壓力為 1 托耳至 10 托耳間時，維持在 300°C - 400°C 之間。

利用六氟化鎢 (WF_6)與乙硼烷之脈衝，但未經硼化物浸漬處理形成成核層之製程，與利用六氟化鎢 (WF_6)與矽烷(SiH_4)交替脈衝形成成核層之製程相較有以下優點。乙硼烷形成之薄膜在形成整合薄膜時，張力較小，成核層介面之氟之含量也較低。乙硼烷具有非晶形特性，故可使用較薄成核層，而仍保持好的阻障特性。但以如上所述以硼化物浸漬處理後才與六氟化鎢 (WF_6)與矽烷(SiH_4)交替脈衝形成之成核層，與矽烷相較會減低原以乙硼烷沉積所佔之優勢。因此成核層 417 較佳係以乙硼烷浸漬後再以六氟化鎢 (WF_6)與矽烷(SiH_4)交替脈衝形成。

之後沉積鎢金屬表體填充物 422 於鎢金屬成核層 417 上。雖然任何金屬沉積製程均可使用，例如傳統化學氣相沉積或物理氣相沉積，但鎢金屬表體填充 422 可藉由交替吸附含鎢金屬化合物與如上所述之作為還原劑之氣體以形成沉積。使用循環沉積技術於鎢金屬沉積可於在本說明書中作為參考文獻，於 2001 年 12 月 12 日提出之美國專利申請案第 10/016300 號，標題為「一種有助於連續沉積技術之製程系統所使用的蓋組件」與於 2002 年 2 月 20 日提出之，美國專利申請案(案號不明)，標題為「應用於隨機記憶體(DRAM)之鎢金屬沉積薄膜」中找到更詳細之相關敘述。

沉積後，將最終結構 400 之頂部部分加以平坦化。使用化學機械研磨(CMP)裝置，例如使用可由位於 Santa Clara, California 之 Applied Material 取得之 Mirra™ 系統。舉例言之，部分鎢金屬表體填充 422 由結構頂部移除以得到完全平面表面。此外，介於上述相繼沉積層結構之中介表面，亦可於沉積相繼沉基層之製程間加以選擇性平面化。

邏輯裝置

第 5 圖為含有置於溝式電容 530 上部附近電晶體 520 之傳統動態隨機存取記憶體裝置的截面圖。動態隨機存取記憶體裝置 510 上的存取電晶體 520，為位於置於溝式電容 530 上部附近。較佳之存取電晶體 520 至少包含 n-p-n 型電晶體，上述電晶體至少包含源極區 522、閘極區 524 與汲極區 526。上述閘極區 524 為沉積於 P 基材上之 P-摻雜矽磊晶表層。存取電晶體 520 上之源極區 522 為摻雜 N+ 之材料，沉積於閘極區 524 之第一側，汲極區 526 為摻雜 N+ 之材料，沉積於閘極區 524 之第二側，位於源極區 522 之對面。

源極與汲極區 522、524 可與鎢栓塞 560 連結，每一鎢栓塞 560 包含鎢金屬底襯 562、鎢金屬成核層 564、與鎢金屬填充物 566。鎢金屬底襯 562 可為雙層堆疊結構至少包含上述之以物理氣相沉積技術沉積之鎢與之後以化學氣相沉積技術沉積之氮化鎢，鎢金屬成核層 564 則使用上述循環沉積技術形成。表體鎢金屬填充物 566 可以任何傳統沉積技術進行。

溝式電容 530 一般包含第一電極 532、第二電極 534 與置於其間之介電材料 536。P+基材可作為溝式電容 530 之第一電極 532 並連接接地 541。於 P+基材中形成溝渠 538 以高度摻雜有 N+多晶矽加以填充，以作為溝式電容 530 之第二電極 534。介電材料 536 配置於第一電極 532(例如 P+基材)與第二電極(例如 N+多晶矽)間。

溝式電容 530 尚包含配置於介電材料 536 與第一電極 532 間之第一層氮化鎢阻障層 540。較佳情況為，第二層氮化鎢阻障層 542 為配置於介電材料 536 與第二電極 534 間。此外，阻障層 540、542 亦可為組合薄膜，例如鎢/氮化鎢。

雖然上述動態隨機記憶體裝置使用 n-p-n 型電晶體，P+基材作為電容之第一電極、N+多晶矽作為電容之第二電極，其他電晶體設計與電極材質仍可適用於本發明中，製造動態隨機記憶體裝置。此外，其他裝置，例如皇冠形電容亦可適用於本發明。

實施例

鈦(Ti)金屬層以物理氣相沉積之方式沉積於 200 公釐之基材表面直到沉積厚度為 20 埃為止。氮化鈦(TiN)金屬層使用原子層沉積(ALD)製程沉積於鈦金屬層，直到沉積厚度為約 80 埃以形成鈦/氮化鈦阻障層。之後將基材表面暴露於乙硼烷加以浸漬，反應條件為：

壓力：約 1 托耳；

溫度：約 350℃；

流速：乙硼烷 1500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)、氫氣 1500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)；與

持續期間：約 10 秒。

之後，於阻障層上使用上述循環沉積技術形成鎢金屬成核層。成核層厚度約 100 埃。之後，表體鎢金屬層使用化學氣相沉積技術，沉積於成核層，直到其厚度約為 2500 埃。所得到之鎢金屬表體填充物薄膜具有少於 2%之均一變異性。

對照實施例：

鈦(Ti)金屬層以物理氣相沉積之方式沉積於 200 公釐之基材表面直到沉積厚度為 20 埃為止。氮化鈦(TiN)金屬層使用原子層沉積(ALD)製程沉積於鈦金屬層，直到沉積厚度為約 80 埃以形成 Ti/TiN 阻障層。之後將基材表面暴露於乙硼烷加以浸漬，反應條件為：

壓力：約 90 托耳；

溫度：約 300℃；

流速：矽烷 100 立方公分/每分鐘(標準狀況下)、氫氣 500 立方公分/每分鐘(標準狀況下)；與

持續期間：約 60 秒。

之後，於阻障層上使用上述循環沉積技術形成鎢金屬成核層。成核層厚度約 100 埃。之後，表體鎢金屬層使用化學氣相沉積技術，沉積於成核層，直到其厚度約為 2500 埃。所得到之鎢金屬表體填充物薄膜具有少於 5%之均一變異性。

異性。

如上述實施例所示，使用硼化物浸漬製層形成之鎢金屬沉積層，與使用矽烷浸漬製成形成之鎢金屬沉積層相比，具有改良的表面均一性。此外，硼化物浸漬製程至少比矽烷浸漬製程快六倍，因硼化物浸漬製程不必考慮矽烷浸漬製程中將製程室壓力加到 90 托耳所需要的停止時間。因此，經本發明中之硼化物浸漬處理後，使薄膜可具更佳均一性與可使產量顯著增加。

以上敘述為根據本發明之具體實施例，其他或更進一步之具體實施例可以在不偏離本發明之基本範疇，與以下請求項所確立之範圍下思及。

【圖式簡單說明】

為使上述關於本發明之細部特徵能被了解，已於上文作一簡述，關於本發明的特定敘述，可藉具體實施例加以了解，其中部分並繪示於圖示組件中。但仍需注意的是，圖示組件僅為本發明具代表性之具體實施例，並非限制本發明之範圍，因由本發明尚可思及其他具同等功效之具體實施例。

根據本發明所述之一具體實施例，第 1 圖繪示一種連續製程，上述連續製程為使用循環沉積技術形成鎢金屬層。

第 2 圖繪示一概要截面圖，上述截面圖為繪示一種有助於實作上述循環沉積技術之製程室。

第 3 圖繪示一種示範性的製程整合平台。

第 4 圖繪示一概要截面圖，上述截面圖為繪示一種根據本發明之具體實施例形成之示範性金屬氧化物閘極裝置。

第 5 圖繪示一概要截面圖，上述截面圖為繪示一種根據本發明之具體實施例形成之傳統動態記憶體裝置。

【元件代表符號簡單說明】

100	示範性製程序列
110	將基材置於製程室中
120	進行硼化物浸漬
130	提供含鎢化合物脈衝
140	提供惰性氣體脈衝
150	提供作為還原劑之製程氣體脈衝
160	提供惰性氣體脈衝
170	得到預定鎢金屬層厚度
180	結束製程
16	製程室
14A	1.底部 2.室底部
14	1.室 2.外罩
14B	1.側壁 2.室側壁
16	1.室 2.製程室
18A	節流閥
18	幫浦系統
20A	蓋狀平面
20	供氣體輸送用之蓋組件
32	控制閥
34	氣體歧管
44	狹縫閥開口
46	具熱能控制之基材支撐構件

48A	支撐架
48	支撐臺座
49	基材
50A	熱電耦
52A	加熱元件
52	電源
54	底視組件
58	1.室溝渠 2.溝渠
60	孔洞
62	幫浦溝渠
62A	第1孔洞
62B	第2孔洞
66	通道
68A、68B、68C	氣體源
70	控制器
72	微處理器
74	隨機記憶體
75	反應區
76	硬碟
300	示範性多製程室製程系統
302	負載室
304	負載室
310	第一個機械人
312、314、316、318、332、 334、336、338	製程室
322、324	移轉室
330	第二個機器人
400	示範性金屬氧化鎢閘極裝置 之截面圖
410	閘極
411	氧化層
412	基材表面
414	多晶矽層
415	氮化鈦阻障層
416	間隔層
417	成核層
420	矽源極/汲極區
422	鎢金屬層
510	動態隨機存取記憶體裝置
520	電晶體

522	源極區
524	閘極區
526	汲極區
530	溝式電容
532	第一電極
534	第二電極
536	介電材料
538	溝渠
540	1.阻障層
	2.第一層氮化鎢阻障層
541	接地
542	1.阻障層
	2.第二層氮化鎢阻障層
560	鎢栓塞
562	鎢金屬底襯
564	鎢金屬成核層
566	表體鎢金屬填充物

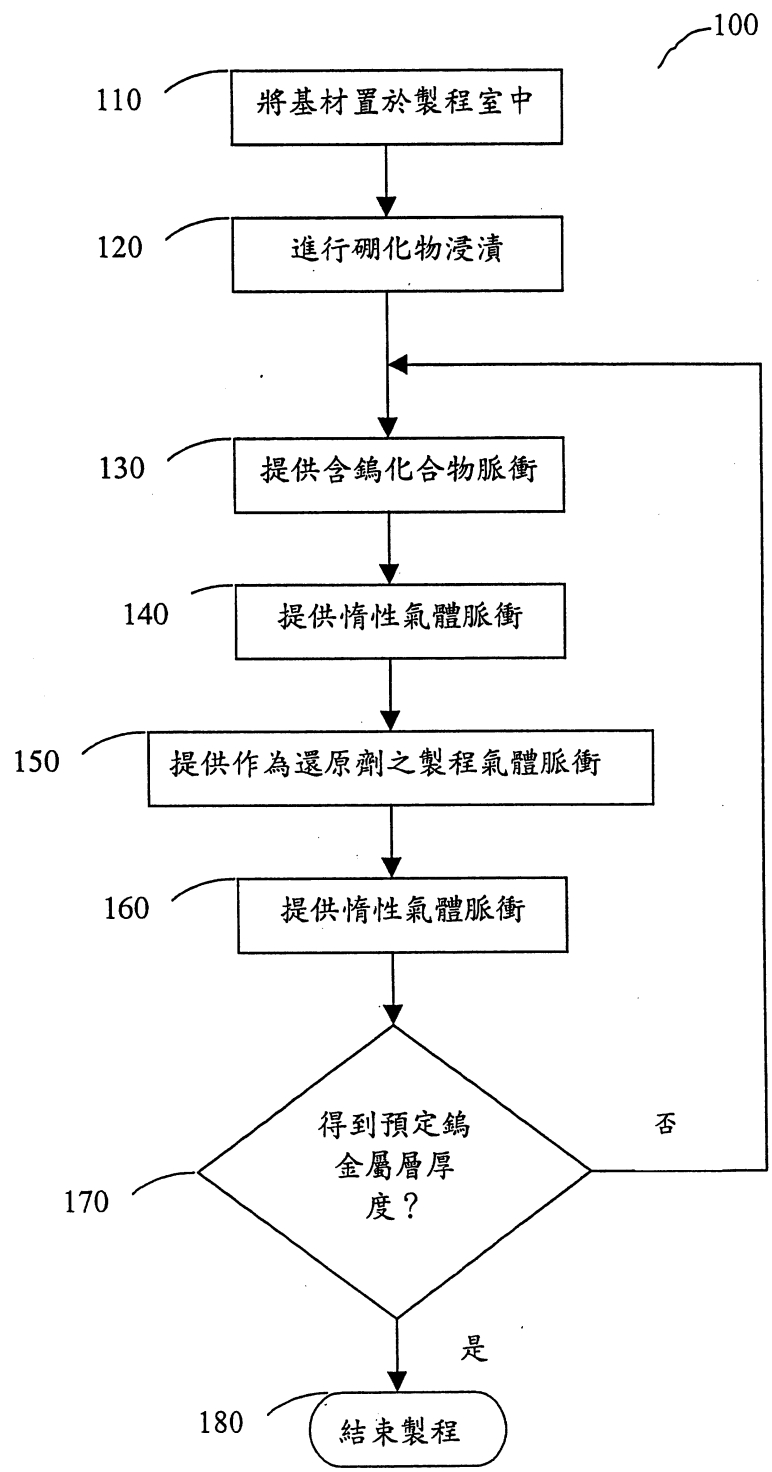
肆、中文發明摘要

本發明提供一種於基材表面形成鎢金屬層之方法。本發明之一態樣為，本發明中之方法包含將基材置於製程室中之適當位置，並基材表面暴露於硼化物。以交替脈衝方式使含鎢化合物與由矽烷(SiH_4)、二矽烷(Si_2H_6)、二氯矽烷(SiCl_2H_2)、上述物種之衍生物、上述物種之組合形成的族群中選取作為還原劑之氣體，於上述相同製程室中形成成核層沉積。鎢金屬表體填充可利用循環沉積、化學氣相沉積或物理氣相沉積技術於成核層上形成。

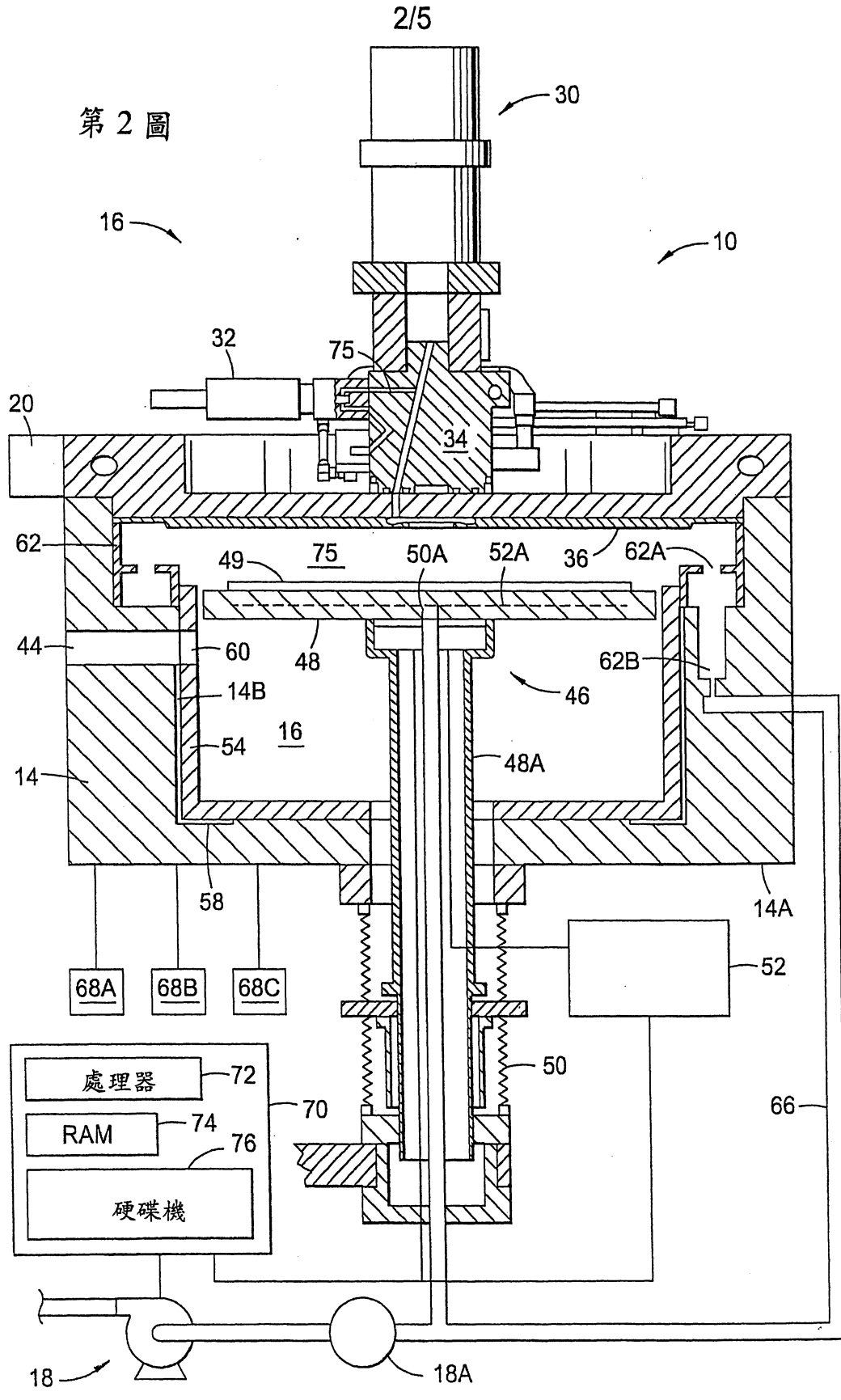
伍、英文發明摘要

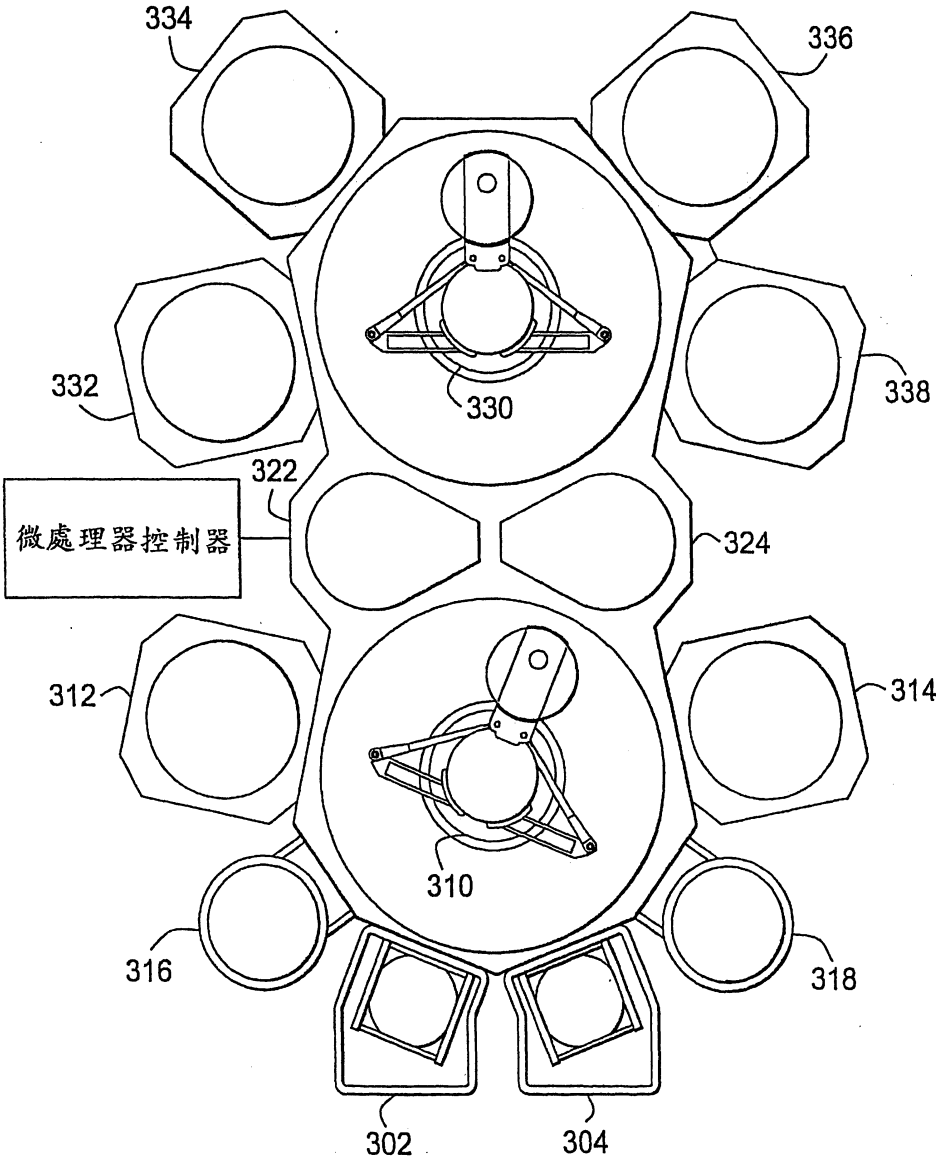
A method for forming a tungsten layer on a substrate surface is provided. In one aspect, the method includes positioning the substrate surface in a processing chamber and exposing the substrate surface to a boride. A nucleation layer is then deposited on the substrate surface in the same processing chamber by alternately pulsing a tungsten-containing compound and a reducing gas selected from a group consisting of silane (SiH_4), disilane (Si_2H_6), dichlorsilane (SiCl_2H_2), derivatives thereof, and combinations thereof. A tungsten bulk fill may then be deposited on the nucleation layer using cyclical deposition, chemical vapor deposition, or physical vapor deposition techniques.

第 1 圖

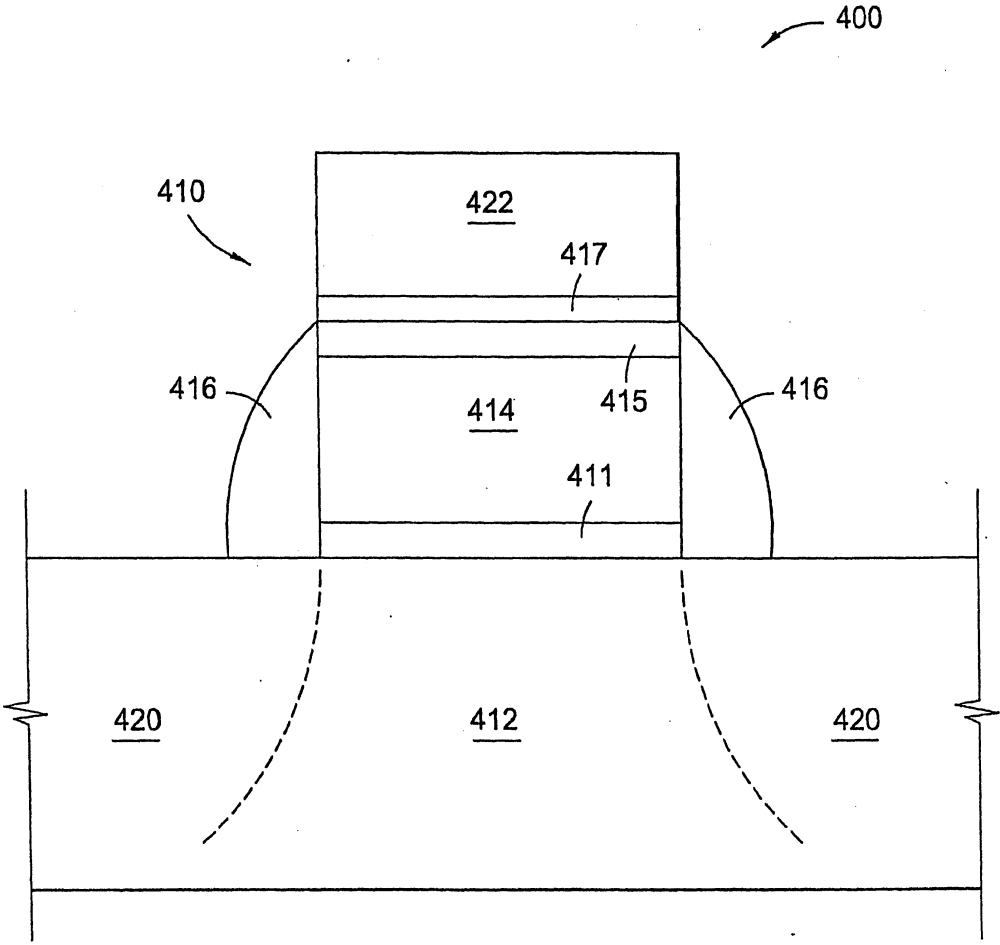


第 2 圖

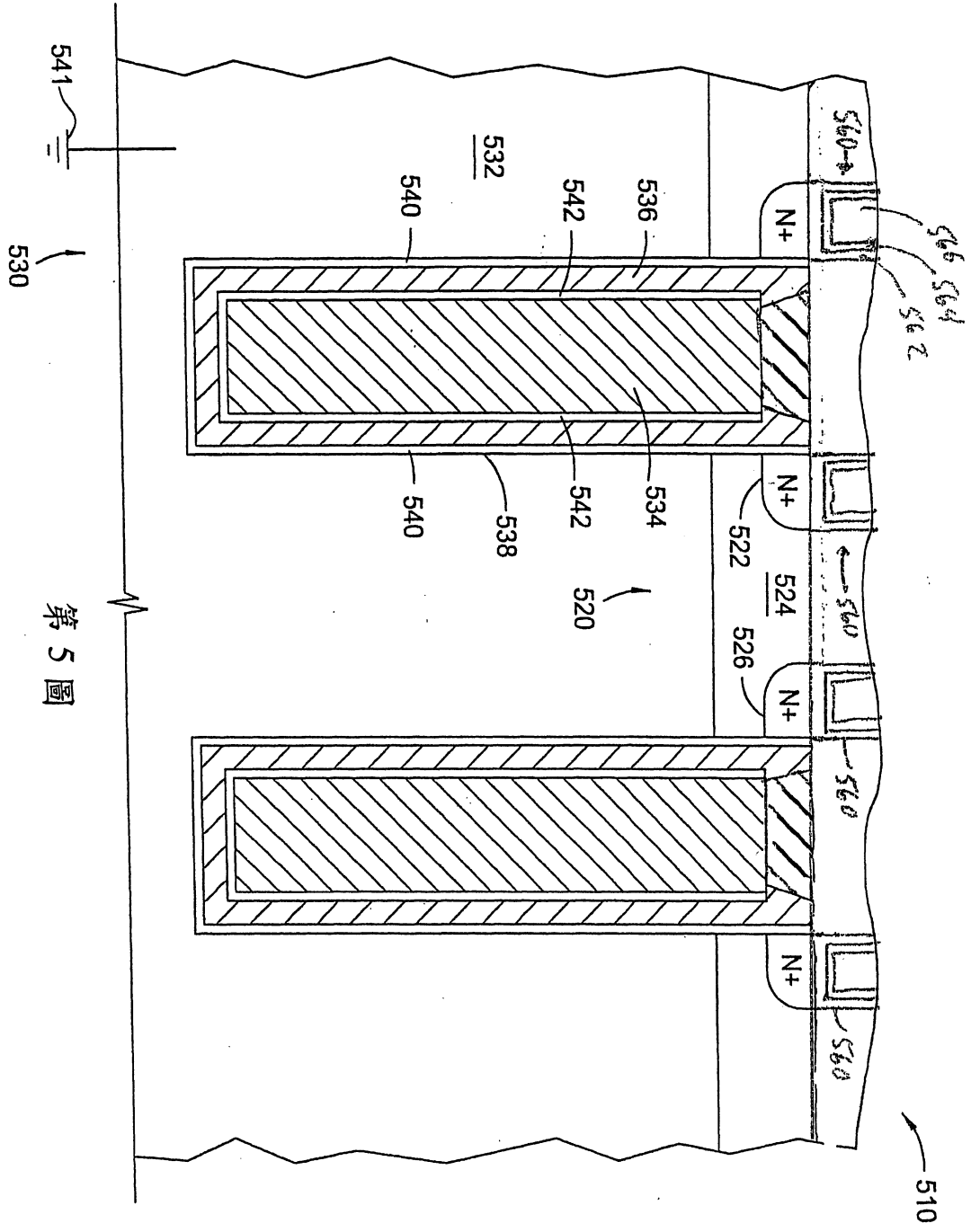




第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

97年6月5日修正/更正/補充

說明書發明人續頁

發明人 2姓名：(中文) 尹炯肅 A.(英文) Hyung Suk A. Yoon住居所地址：(中文) 美國加州聖大克勞拉市 220 公寓綺麗林蔭大道 980 號(英文) 980 Kiely Blvd. #220, Santa Clara, CA 95051, U.S.A.國籍：(中文) 美國(英文) U.S.A.發明人 3姓名：(中文) 賴耿光(英文) Ken Kaung Lai住居所地址：(中文) 美國加州米爾皮塔斯聖地大道 1354 號(英文) 1354 Terra Alta Drive, Milpitas, CA 95035, U.S.A.國籍：(中文) 中華民國(英文) Taiwan發明人 4姓名：(中文) 楊志中(英文) Chih- Chung Yang住居所地址：(中文) 中華民國新竹科學工業園區研發二路 32 號(英文) No. 32, R&D Road II, Science Based Ind. Park, Hsin Chu, Taiwan, R.O.C.國籍：(中文) 中華民國(英文) Taiwan發明人 5姓名：(中文) 洪昭明(英文) James Horng住居所地址：(中文) 中華民國新竹科學工業園區研發二路 32 號(英文) No. 32, R&D Road II, Science Based Ind. Park, Hsin Chu, Taiwan, R.O.C.國籍：(中文) 中華民國(英文) Taiwan發明人 6姓名：(中文) 奚明(英文) Ming Xi住居所地址：(中文) 美國加州帕羅奧多市邱吉爾大街 151 號

捌、申請專利範圍

1. 一種於基材表面形成鎢金屬層之方法，該方法至少包含：

將基材表面置於製程室中之適當位置；

將基材表面暴露於硼化物下；及

於相同製程室中以交替脈衝方式使含鎢化合物與一還原氣體形成一成核層沉積，其中該還原氣體係選自由矽烷(SiH_4)、二矽烷(Si_2H_6)、二氯矽烷(SiCl_2H_2)、上述物種之衍生物、上述物種之組合所形成的族群中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述之成核層係以六氟化鎢與矽烷交替脈衝方式進行沉積形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述之成核層厚度約為 100 埃。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述之含鎢化合物為由包含六氟化鎢 (WF_6)、六羰化鎢 ($\text{W}(\text{CO})_6$)、與上述物種組合之族群中選取。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述之硼化物至少包含甲硼烷(BH_3)、二硼烷(B_2H_6)、三硼烷(B_3H_9)、四硼烷(B_4H_{12})、五硼烷(B_5H_{15})、六硼烷(B_6H_{18})、七硼烷(B_7H_{21})、八硼烷(B_8H_{24})、九硼烷(B_9H_{27})、十硼烷($\text{B}_{10}\text{H}_{30}$)與上述物種之組合。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述將基材表面暴露於硼化物下的步驟，係於與成核層沉積相同製程條件下進行，且暴露時間為約 30 秒或更低。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，更包含於成核層上利用循環沉積、化學氣相沉積或物理氣相沉積技術形成表體鎢金屬沉積薄膜。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述之基材表面至少包含氮化鈦。
9. 一種於基材表面形成鎢金屬層的方法，至少包含：
將至少包含氮化鈦之基材表面暴露於乙硼烷下低於 30 秒，反應條件為壓力約 1 至 5 托耳，溫度為約 300℃ 至 350℃；
以上述相同製程條件，以六氟化鎢與矽烷交替脈衝方式沉積出成核層；及
於成核層上形成表體鎢金屬沉積薄膜。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中上述將基材表面暴露於乙硼烷及成核層沉積的步驟係於同一製程室中進行。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中上述之成核層厚度介於約 10 埃至 200 埃之間。
12. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中上述表體鎢金屬沉積薄膜之厚度介於約 1000 埃與 2500 埃之間。