

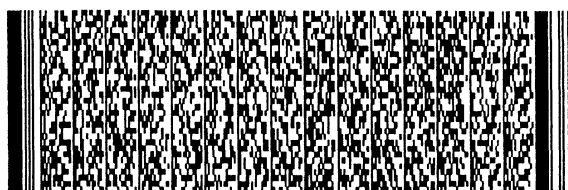
申請日期： <u>84.4.26</u>	案號： <u>SP107862</u>
類別： <u>C23C16/34 H01L21/28</u>	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593733

一、 發明名稱	中文	來自鹵化鉭先質之化學氣相沉積氮化鉭柱塞的形成
	英文	CVD TaN PLUG FORMATION FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 強 J. 侯塔拉 2. 喬漢尼斯 F.M. 魏斯登朵普
	姓名 (英文)	1. JOHN J. HAUTALA 2. JOHANNES F.M. WESTENDORP
	國籍	1. 美國 2. 荷蘭
	住、居所	1. 美國麻州比佛利市貝克大道8號 2. 美國麻州洛克珀市五德博瑞巷9號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日商東京威力科創有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. TOKYO ELECTRON LIMITED
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都港區赤坂5丁目3-6
	代表人 姓名 (中文)	1. 東 哲郎
	代表人 姓名 (英文)	1. TETSURO HIGASHI



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1999/04/27 09/300,647

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明範圍

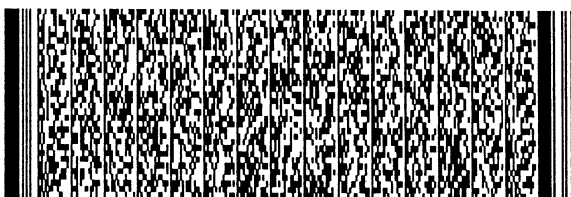
本發明係關於積體電路板之形成作用，並特別是填充具有以化學蒸氣沉積作用使來自鹵化鉍先質沉積之氮化鉍膜之電接點。

發明背景

積體電路板提供在電設計中信號傳輸之路徑。在設計中的積體電路板(IC)由許多包含在半導體基板的矽底層中的活性晶體管組成的。為了增加IC容量，故在基板的矽底層中的一個活性晶體管與在基板的矽底層中的另一個活性晶體管之間進行與金屬"網線"的大量交互連結。經由切入基板之洞、道或溝進行電路板的交互連結，整體已知是金屬交互連結。實際上與矽底層接觸之特殊的金屬連結點已知是接觸點。洞、道或溝之其餘部份以稱為接點柱塞之導電物質填充。因為晶體管密度持續增加，形成較高層級的積體電路板，接點柱塞之直徑必須降低，以容許增加的交互連結量、多層金屬化結構及較高的縱橫比。

已接受鋁為積體電路板的接點及交互連結的標準。但是，鋁電遷移作用及其高電阻性問題使具有深的亞微細尺寸之更新結構需要新物質。以銅(Cu)約定成超大量積體電路(ULSI)中的下一代積體電路板之交互連結物質，但是其在低溫下的一矽化二銅(Cu-Si)的形成作用及其經由二氧化矽(SiO₂)之電遷移作用不利於其用途。

在發生選擇以鋁轉成以銅為交互連結元件時，則需要以新物質具有當成阻擋物的作用，避免銅擴散至基板在下層

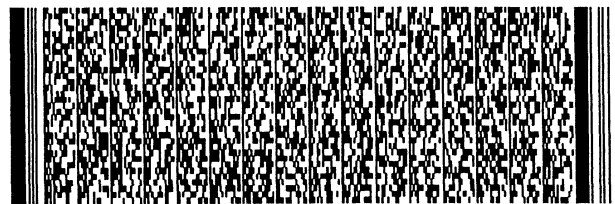
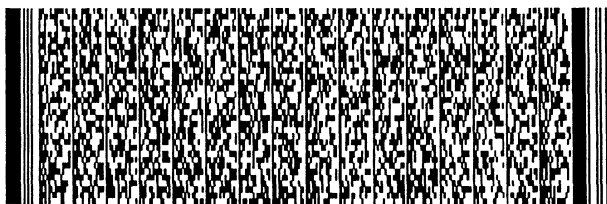


五、發明說明 (2)

的介電層及形成後續的銅沉積有效的"黏膠"層。新物質也需要具有襯墊的作用，將後續沉積之銅黏附於基板上。襯墊也必須在銅與阻擋物質之間提供低電阻界面。先前用於鋁之阻擋層，如或以物理蒸氣沉積法(PVD)(如濺射)及/或化學蒸氣沉積法(CVD)沉積之錫(Ti)及氮化錫(TiN)阻擋層對銅是無效的擴散阻擋層。此外，以Ti與銅在用於PVD及/或CVD之相對低溫下反應會形成銅錫化合物。

已證明濺射鈮(Ta)及反應性濺射氮化鈮(TaN)在銅與矽基板之間是好的擴散阻擋物，因為其高導電性、高熱安定性及外來原子之擴散阻力之故。但是，沉積之Ta及/或Ta_N膜具有本質上差的行走範圍，因為其遮蔽效應。因此，濺射法被限制於相對的大部件尺寸(>0.3微米)及小的縱橫比接點及道。CVD提供本質上的優點，超越具有較好的保形性之PVD，甚至在具有高縱橫比之小結構中(<0.25微米)。但是，具有金屬-有機來源(如四丁基亞胺基三(二乙基醯胺基)鈮TBTD_{ET}、五個(二甲基胺基)鈮(PDMAT)及五個(二乙基胺基)鈮(PDEAT)之Ta及Ta_N之CVD會得到混合性結合。另外的問題是所有生成的膜具有相對高濃度的氧及碳雜質及需要使用阻擋氣體。

接點柱塞會造成含添加劑之矽與連結晶體管之金屬網線之間彼此或外界的電連結。含有Cu襯墊之接點柱塞需要以下的沉積作用。利用PVD先沉積約100埃之襯墊。該Ta層增強至矽底層之電接點。接著以PVD將約500埃Ta_N之襯墊沉積在Ta層上。然後以PVD沉積100埃Cu之種子層，並以電渡



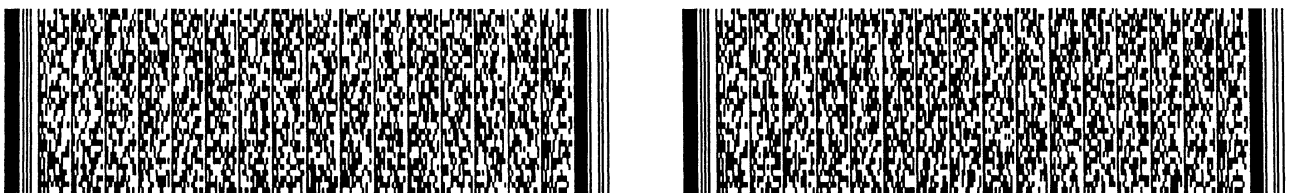
五、發明說明 (3)

的Cu填充柱塞之其餘部份。Ta₂N₅層具有當成金屬擴散阻擋層之作用，以避免介電層的銅擴散。Ta₂N₅也具有當成Cu之黏著層的作用。

晶體管密度持續增加，並且結構變得越窄，則在柱塞中的Cu比例越小。因為可能的Ta₂N₅阻擋層就以健全的性能當成擴散阻擋層而言可以維持大於約200埃，並且Ta厚度仍必須是100埃，接著減少以Cu填充之接點柱塞部位。例如，具有0.13微米直徑之結構可能具有Cu膜或在柱塞中央僅約700埃之"核心"。因此，以較高的電阻係數Ta及Ta₂N₅會使得有效的柱塞電阻佔有優勢，更重要地是介於Ta₂N₅與Cu層之間的界面電阻。

接著後續以Cu填充接點柱塞會提供接點柱塞無顯著效果之整體電阻性之額外的程序步驟。此外，可以取消形成IC的處理步驟，增加製造效率，並可以理解只以Ta₂N₅之接點柱塞填充道會明顯節省這些設計之製造成本，更甚於以Ta₂N₅及Cu。因此，需要以CVD形成Ta₂N₅接點及取消在IC形成作用中的接點柱塞之Cu層之方法。

雖然Cu層的絕對厚度可根據欲填充之道的尺寸而改變，其相對厚度是約80%之道直徑。這是因為沉積膜不僅填充具有接點柱塞之道體積，而且也必須填充在接點柱塞之"凹陷"。將"凹陷"定義成在Ta₂N₅中的成穴作用，其是在道的填充期間形成的，以在柱塞頂端沉積更多的Ta₂N₅消除凹陷，生成封口層。因此，就0.2微米之部件而言，需要具有1600埃(0.8 × 2000埃)厚度之Ta₂N₅膜。關於好的柱塞填



五、發明說明(4)

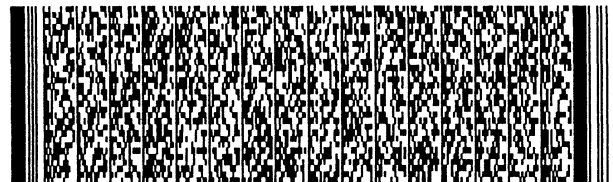
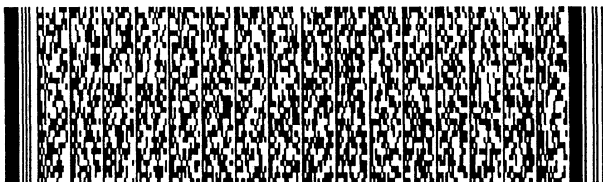
充，具有持續性、徹底的保形性及無縫性的這些膜厚度也是重點。

因此，需要一種以沉積 TaN_x 膜以填充接觸柱塞及消除銅沉積步驟之方法。本方法能需要小於約 500°C 之沉積溫度，以保護在下層物質之完整性(如低k介電)，就合理產量之超過100埃/分鐘之沉積速度，大於2000埃之裂化極限，就低交互連結阻抗之充份低的電阻係數，在高縱橫比部件中100%保形性，後續沉積無浸蝕性或腐蝕性的膜(如銅膜)，在膜中的少量雜質，並且膜可提供好的銅擴散阻擋物。

本發明的概述

本發明專注於一種在基板上沉積來自鹵化鉭先質之氮化鉭(TaN_x)膜之方法，以填充具有TaN柱塞之道及消除銅(Cu)沉積步驟。將鹵化鉭先質以足以使先質蒸發之溫度下傳送，以提供蒸氣壓，使鉭蒸氣傳送至含有基板之反應室內。蒸氣壓是大於約3托。將蒸氣與含有氮之處理氣體組合，並將 TaN_x 以熱化學蒸氣沉積法(熱CVD)沉積。中止以電漿處理膜的沉積作用，接著再開始沉積作用。在熱CVD法中係以規律間隔方式進行電漿處理(PTTCVD)，直到獲得預期的膜厚度為止。鹵化鉭先質是氟化鉭(TaF)、氯化鉭($TaCl$)或溴化鉭($TaBr$)，以五氟化鉭(TaF_5)、五氯化鉭($TaCl_5$)或五溴化鉭($TaBr_5$)較佳。基板溫度是以約 300°C - 500°C 為範圍。

本發明也專注於以來自 TaF_5 或 $TaCl_5$ 先質之 TaN_x 層完全填



五、發明說明 (5)

充具有小於約0.16微米直徑之高縱比之道之方法，將先質溫度上升至足以使先質蒸發，以提供傳送蒸氣之壓力。將蒸氣與含有氮之處理氣體組合，並以熱化學蒸氣沉積(熱CVD)法在部件中沉積 TaN_x 。中止以電漿處理膜表面的沉積作用，接著再開始沉積作用。在熱CVD法中係以規律間隔方式進行電漿處理(PTTCVD)，直到獲得預期的膜厚度為止。

本發明進一步係專注於不以載體氣體在基板上以來自 $TaBr_5$ 先質之 TaN_x 膜填充具有小於約0.16微米直徑之高縱橫比之道之方法。使先質溫度上升至足以產生鉭蒸氣。將蒸氣與含有氮之處理氣體組合，並以熱化學蒸氣沉積(熱CVD)法在部件中沉積 TaN_x 。中止以電漿處理之膜表面的沉積作用，接著再開始沉積作用。在熱CVD法中係以規律間隔方式進行電漿處理，直到獲得預期的膜厚度為止。

以本發明的方法沉積的膜可以完全填充部件及消除必要的銅沉積步驟。以小於約 $500^\circ C$ 的溫度沉積膜，藉以保護在下層的物質完整性。膜具有於2000埃之裂化極限，具有充份低的電阻係數，在高縱橫比部件中具有100%保形性，及展示無浸蝕性或腐蝕性的完整銅擴散膜。膜具有少量雜質及好的銅擴散阻擋物。將確認本發明揭示的方法及基板具有應用列陣。以參考以下的圖形及詳細的說明將進一步瞭解這些及其它優點。

圖形的簡要說明

圖1是電漿處理熱化學蒸氣沉積作用(PTTCVD)之裝置圖



五、發明說明 (6)

示。

圖2是蒸氣壓對鹵化鉭(Ta)溫度之作圖。

圖3是利用標準的柱塞填充製造之代表性結構的圖示。

圖4是以 TaF_5 為主之熱CVD沉積之 TaN_x 之柱塞填充之掃描式電子顯微照像(SEM)照片。

圖5是以 TaF_5 為主之電漿處理熱CVD(PTTCVD)沉積之 TaN_x 之柱塞填充之SEM照片。

圖6是以 $TaBr_5$ 為主之熱CVD沉積之 TaN_x 之柱塞填充之SEM照片。

圖7是以 $TaBr_5$ 為主之PTTCVD沉積之 TaN_x 之柱塞填充之SEM照片。

圖8是以1150埃之 TaF_5 為主之CVD TaN_x 膜之SEM照片。

圖9是以3700埃之 $TaCl_5$ 為主之CVD TaN_x 膜之SEM照片。

圖10是以1350埃之 $TaBr_5$ 為主之CVD TaN_x 膜之SEM照片。

圖11是在銅(Cu)層上沉積以 TaF_5 為主之CVD Ta/ TaN_x 膜之SEM照片。

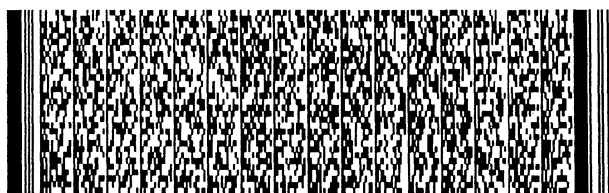
圖12是在銅層上沉積以 $TaCl_5$ 為主之CVD TaN_x 膜之SEM照片。

圖13是在銅層上沉積以 $TaBr_5$ 為主之CVD Ta/ TaN_x 膜之SEM照片。

圖14是在銅層上沉積以 $TaBr_5$ 為主之CVD TaN_x 膜之俄歇(Auger)光譜。

詳細說明

耐火性轉變金屬，如鉭(Ta)及其氮化物薄膜(TaN)是有



五、發明說明 (7)

效的銅(Cu)擴散阻擋物。其有效性是因為其高熱安定性、高導電性及外來元素或雜質擴散抵抗性。Ta及Ta₂N尤其具有吸引力，因為其與Cu的化學惰性；在Cu與Ta之間或在Cu與N之間無化合物形式。

鹵化鉭提供Ta及Ta₂N熟知的無機來源。特定言之，無機先質是五鹵化鉭(TaX₅)，在此X代表鹵化物氟(F)、氯(Cl)及溴(Br)。表1展示鹵化鉭先質相關的熱動態特性，尤其是五氟化鉭(TaF₅)、五氯化鉭(TaCl₅)及五溴化鉭(TaBr₅)，以包含五碘化鉭(TaI₅)做比較。TaF₅、TaCl₅及TaBr₅先質物質在室溫下(18°C-22°C)全部是固態。

表 1

先質	熔點	沸點	形成作用之熱變化(ΔHf)
TaF ₅	97°C	230°C	-455 仟卡/莫耳
TaCl ₅	216°C	242°C	-205 仟卡/莫耳
TaBr ₅	265°C	349°C	-143 仟卡/莫耳
TaI ₅	367°C	397°C	-82 仟卡/莫耳

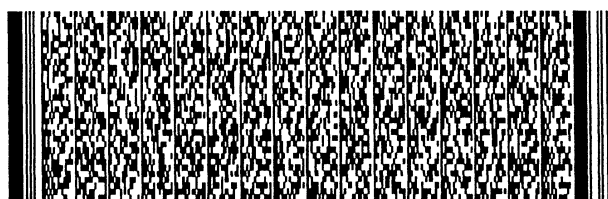
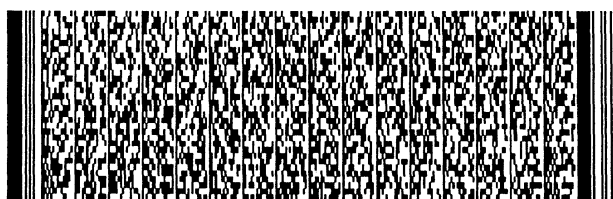
在化學蒸氣沉積法(CVD)中，或利用熱能或電能氣體先質活化。一旦活化之後，氣體先質會以化學方式反應形成膜。在圖1中例證較佳的CVD方法，並揭示在由Westendorp等人在與本專利申請案同日提出申請及指派於東京電子有限公司(Tokyo Electron Limited)以將蒸氣由固態來源傳送至化學蒸氣沉積室之裝置及方法(APPARATUS AND

五、發明說明 (8)

METHODS FOR DELIVERY OF VAPOR FROM SOLID SOURCES TO A CVD CHAMBER) 為標題之共同審理之申請案中，並將其全文併入本文以供參考。化學蒸氣沉積(CVD)系統10包括CVD反應室11及先質傳送系統12。在反應室中進行反應，使先質氣體，例如，氯化鈮($TaCl_5$)或其它鹵化鈮化合物轉化成膜，如鈮(Ta)或氮化鈮(TaN_x)之阻擋層膜。未將 TaN 膜限制成特殊的計量化學(TaN_x)，因為以改變在任一既定的沉積作用中的氣體比例可連續改變 TaN_x 。因此，根據本文使用的 TaN_x 包含任何計量化學之氮化鈮膜。

先質傳送系統12包括具有氣體出口14之先質氣體來源13，將其經由具有氣體入口16之計量系統15傳輸至CVD反應室11中。來源13產生來自鹵化鈮化合物之先質氣體，例如，鹵化鈮蒸氣。化合物在標準溫度及壓力是一種固體狀態。以控制在將產生預期的先質蒸氣壓力之溫度下加熱的方式(較佳)維持先質來源。較佳地是蒸氣壓力是一種其本身足以將先質蒸氣傳送至反應室，不使用載體氣體較佳。計量系統15維持來自來源13之先質氣體蒸氣以足以維持在反應室中以商業方式能進行CVD法之速度流入反應室中。

反應室11是一種通常熟知的CVD反應器及包括以真空壓迫式室壁21為邊界之真空室20。在室20中安置支撐基板，如半導體乾膠片23之基板支撐物或受體22。將室20維持在適合於將薄膜，如 Ta/TaN_x 阻擋層沉積在半導體乾膠片基板23上之CVD反應性能之真空下。CVD反應室較佳的壓力範圍是在從0.2-5.0托的範圍內。以控制真空泵24及包括傳

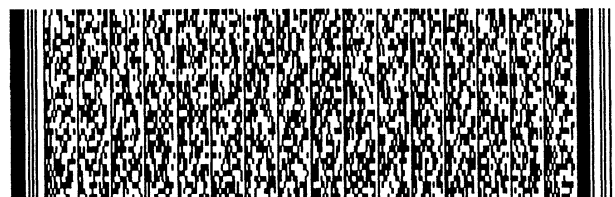
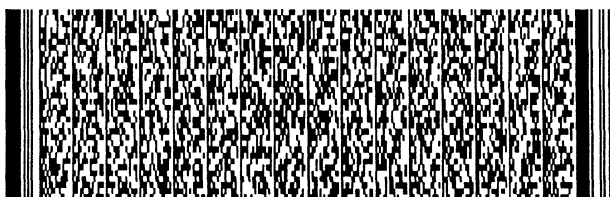


五、發明說明 (9)

送系統12和也包括在進行鈹還原反應中使用的例如氫(H_2)、氮(N_2)或氨(NH_3)之還原氣體來源26與如氬氣(Ar)或氦氣(He)之類的氣體之惰性氣體來源27之入口氣體來源25等的操作維持真空。將來自來源25之氣體經由位於與基板23對立的室20的一個末端(通常平行於及朝向基板23)之噴射頭28進入室20中。

先質氣體來源13包括密封的蒸發器30，其包括具有垂直於定向軸32之圓筒狀蒸發室31。以高溫容限及非腐蝕性物質(如合金INCONEL 600)構成的圓筒壁33為室31的邊界，其內表面34經高度磨光及具有平滑性。壁33具有平坦的圓形封閉底部35及開口頂端，將其以與壁33相同的熱容限及非腐蝕性物質的蓋子36密封。來源13的出口14位於蓋子36中。在使用高溫時，如關於 TiI_4 或 $TaBr_5$ ，則將蓋子36密封成凸緣環37，以高溫容限的真空相容性金屬封口38(如以C形鎳管環繞INCONEL線圈彈簧構成的HELICOFLEX)將凸緣環整合至壁33頂端。關於 $TaCl_5$ 及 TaF_5 ，則可利用熟知的彈性體O-環封口密封蓋子。

經由蓋子36連結至容器31的是載體氣體之來源39，以惰性氣體(如He或Ar)較佳。來源13包括一塊在容器31底部的先質物質，如氟化鈹、氯化鈹或溴化鈹(TaX)，以五鹵化物(TaX_5)較佳，將其以在標準溫度及壓力下的固體狀態裝入容器31中。以其中的 TaX 固體塊密封容器的方式將鹵化鈹蒸氣裝入容器31中。將鹵化物當成先質塊40供應，將其放置在容器31底部，在此加熱，以加熱成液體狀態較佳，

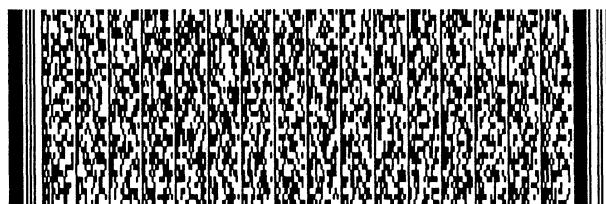
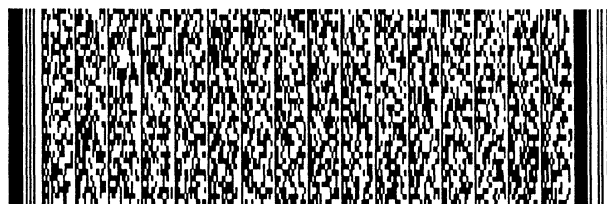


五、發明說明 (11)

至少約95°C，對TaCl₅的預期溫度是至少約145°C及對TaBr₅的預期溫度是至少約205°C。五氟化鈮、五氯化鈮及五溴化鈮等各自的熔點是在97°C至265°C的範圍內。五碘化鈮(TaI₅)需要更高的溫度，以便於在容器31中產生足夠的蒸氣壓力。溫度不應該高至造成噴射頭28中的氣體過早反應或另外在與乾膠片23接觸之前。

就實施例的目的而言，採取180°C的溫度是供加熱容器31底部35的控制溫度。該溫度適合於以四碘化鈮(TiI₄)產生預期的蒸氣壓力。在容器31底部35提供該溫度，以避免先質蒸氣在容器31壁33及蓋子36上濃縮，以熱接觸蓋子36外側之單獨的受控制加熱器45使蓋子維持在比在壁33底部35的加熱器44高的溫度，例如，190°C。以容納在室壁33與環繞於同心圓外鋁壁或罐47之間的環狀凹陷的空氣間隔46環繞室壁33側面。將罐47再以矽酮泡棉絕緣物48環狀層環繞。在溫度範圍介於180°C至190°C及壓力大於約3托(以大於5托較佳)之預期實施例中，維持排列的該溫度會維持蒸氣在以蓋子36、壁33側面及先質塊40表面42為邊界之容器31體積內。適合於維持預期壓力之溫度會隨主要包含成為鈮或鹵化鈮化合物之先質物質改變。

蒸氣流動計量系統15包括至少1/2英吋直徑或至少10毫米內直徑之傳送管50，並以更大較佳，以便於在預期的流動速度下提供不會有任何壓力降，其具有每分鐘至少約2至40標準立方公分(sccm)。傳送管50會自先質氣體來源13(以其上游末端連接至出口14)延伸至反應室(以其下游



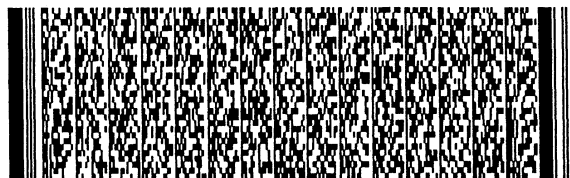
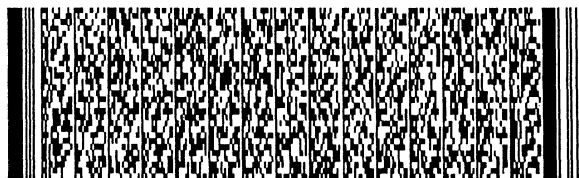
五、發明說明 (12)

末端連接至入口16)。也將自蒸發器入口14至反應器入口16之整個傳送管長度與反應器室20之噴射頭28以大於先質物質40之蒸發溫度加熱較佳，例如，加熱至195°C。

在傳送管50中提供位於圓孔52中央之擋板51，其以具有約0.089英吋直徑較佳。以控制閥53調節自表156至表257之壓力降。在控制閥53之後經過圓孔52及進入反應室11之該壓力降大於約10毫托，並將與流動速度成比例。在介於蒸發器13出口14與控制閥53之間的線50中提供關閉閥54，以關閉蒸發器13容器31。

在系統10中提供壓力感應器55-58，以提供訊息至用於控制系統10之控制器60，其包括控制自傳送系統15至CVD反應室之室20內的先質氣體流動速度。壓力感應器包括連接至介於蒸發器13出口14與關閉閥54之間的傳送管50之感應器55，以監控在蒸發容器31中的壓力。將壓力感應器56連接至介於控制閥53與擋板51之間的傳送管50，以監控圓孔52之上游壓力，同時將壓力感應器57連接至介於擋板51與反應器入口16之間的傳送管50，以監控圓孔52之下游壓力。將另一告壓力感應器58連接至反應室之室20，以監控在CVD室20中的壓力。

以回應由感應器55-58感應之壓力之控制器60達到控制進入反應室之CVD室20之先質蒸氣流動，特別是決定越過圓孔之壓力降之感應器56及57。在使得經過圓孔52之先質蒸氣流動不會抗流動之條件時，則經由傳送管52之實際壓力蒸氣流動是由壓力感應器56及57監控之壓力的功能，並



五、發明說明 (13)

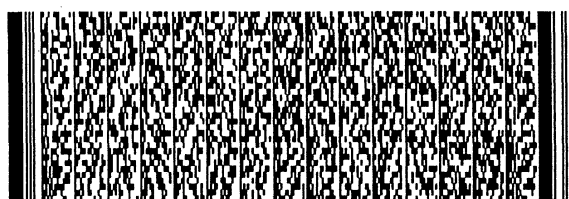
可自在圓孔52的上游側面上之感應器56測量之壓力對在圓孔52的下游側面上之感應器57測量之壓力比測定。

在使得經過圓孔52之先質蒸氣流動會抗流動之條件時，則經由傳送管52之真實的壓力蒸氣流動只是由壓力感應器57監控的壓力的功能。在任何實況中，以處理條件說明之控制器60可測定存在的抗流動或非抗流動。在以控制器進行測定時，可經由計算的控制器60測定先質氣體的流動速度。

較佳地是自貯存在以控制器60取得的不易變記憶體61中之查詢表或擴程表之訂正之流動速度數據計算先質氣體真實的流動速度。在測定先質氣體真實的流動速度時，以一或數個可變圓孔控制閥53之密閉線圈回饋控制、經由抽空泵24或控制降低來自來源26及27之惰性氣體之CVD室壓力或以控制由加熱器44，45控制之室31內先質氣體之蒸氣壓力可維持預期的流動速度。

根據圖1的展示，將固態 TaF_5 、 $TaCl_5$ 及 $TaBr_5$ 先質物質40密封在使先質物質表面積達到最大的圓筒狀抗腐蝕性金屬容器31中。將來自或 TaF_5 、 $TaCl_5$ 及 $TaBr_5$ 之蒸氣以高導電傳送系統直接傳送至反應室11內，即不利用載體氣體。將反應室11加熱至至少約 $100^\circ C$ 的溫度，以避免蒸氣濃縮或副產物沉積。

將固態鹵化鈮先質40加熱至以約 $95^\circ C$ - $205^\circ C$ 為範圍之溫度(其選擇係根據特殊的先質而定)，以完成將鹵化鈮蒸氣經控制直接傳送至反應室11內。溫度要足以使先質40蒸

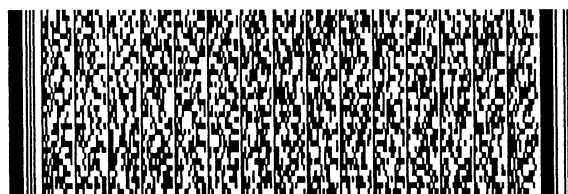


五、發明說明 (14)

發，以提供將鹵化鉭蒸氣傳送至反應室11內之蒸氣壓力。因此，不需要載體氣體，並以不使用載體氣體較佳。足夠的蒸氣壓力是在約3-10托的範圍內。需要以該壓力維持越過在高導電傳送系統中限定圓孔之固定壓力降，同時在約0.1-2.0托為範圍的操作下將至多約50 sccm之鹵化鉭先質傳送至反應室11。為了在直接傳送系統中獲得預期的壓力之溫度就 TaF_5 而言是以約83-95°C為範圍(以約95°C較佳)，就 $TaCl_5$ 而言是以約130-150°C為範圍(以約145°C較佳)及就 $TaBr_5$ 而言是以約202-218°C為範圍(以約205°C較佳)。在這些條件下， TaF_5 是液態，而 $TaCl_5$ 及 $TaBr_5$ 維持固態。

圖2展示介於就先質 TaF_5 、 $TaCl_5$ 及 $TaBr_5$ 測得的蒸氣壓力與溫度之間的關係，包含與 TaI_5 的比較。根據先前的說明，預期壓力大於約3托及以大於5托較佳。也根據先前的說明。希望 TaF_5 、 $TaCl_5$ 及 $TaBr_5$ 的蒸氣壓力低至足以能夠在缺少載體氣體下沉積鉭，但仍足以維持越過在高導電傳送系統中限定圓孔之固定壓力降及仍能夠在0.1-2.0托的操作下將至多50 sccm之 TaX_5 傳送至反應室11。關於在說明的裝置中實際的工具而言，經測出之 TaI_5 蒸氣壓力太低。關於 $TaBr_5$ 的空心圓代表已發表的數據，而關於 $TaBr_5$ 、 TaF_5 、 $TaCl_5$ 及 TaI_5 的實心方塊代表發明者的實驗數據。

利用平行板RF放電，在此啟動的電極是氣體傳送噴射頭，並以乾膠片22或基板23之受體或臺階是RF接地。將選



五、發明說明 (15)

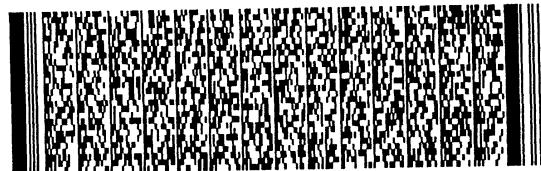
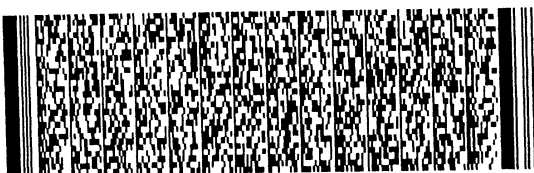
擇的 TaX_5 蒸氣與在已加熱至溫度介於約 $300^\circ C - 500^\circ C$ 之基板上的其它處理氣體(如 H_2)組合。除了 H_2 之外，也可以將Ar及He以或單獨或組合的方式當成處理氣體使用。

以規律的間隔停止以熱CVD電漿處理膜表面。將鹵化鉭先質氣體及處理氣體的流動關閉或朝向反應室11周圍，並接著在膜表面上進行電漿處理。關於電漿處理，利用平行板RF放電，在此啟動的電極是氣體傳送噴射頭，並以乾膠片臺階是RF接地。利用7 slm流動之 H_2 電漿處理該膜，然後在開始熱CVD。持續沉積、電漿處理及再開始沉積步驟，直到獲得預期的膜厚度為止。以熱CVD沉積之膜的電漿處理(即電漿處理熱CVD(PTTCVD)法)可能使膜之電阻係數降低超過10000倍。此外，PTTCVD會使膜的形態學自相對粗糙的結構改良成平滑的稠密膜。

在表2中提供高品質PTTCVD TaN_x 膜沉積之處理條件。

表 2

基板溫度	$300^\circ C - 500^\circ C$
TaX_5 溫度	$95^\circ C (TaF_5)$, $145^\circ C (TaCl_5)$, $205^\circ C (TaBr_5)$
TaX_5 流動	1-50 sccm
NH_3 流動	0.1-5 slm
H_2 流動	0.0-5 slm
Ar, N_2 -流動	0-5 slm
處理壓力	0.1-5.0 托
RF 能量	0-1000 瓦特/平方公分



五、發明說明 (16)

在表3中提供以熱CVD沉積之 TaN_x 膜典型的初膜結果。沉積作用是在200毫米Si及 SiO_2 基板上。根據圖3中陳列的沉積 TaN_x 膜特性具有介於 $\pm 20\%$ 整個乾膠片之均勻性。

膜	先質	TaN_x 流動 (secm)	NH_3 流動 (slm)	壓力(托)	溫度 (°C)	沉積速度 (埃/分鐘)	電阻係數 (微歐姆公分)	行走範圍	鹵化物濃度 (原子%)
TaN	TaF ₅	6	1	0.3	415	850	> 1×10^7	0.2	
TaN	TaF ₅	10	1	0.3	415	1000	7×10^6	1	0.2
TaN	TaF ₆	28	1	0.3	415	1115	4×10^6	1	未測定
TaN	TaBr ₅	10	1	1	425	200	> 1×10^7	0.6	< 2 未測定

表 3



五、發明說明 (17)

在表4中提供以PTTCVD沉積之 TaN_x 膜典型的初膜結果。沉積作用是在200毫米Si及 SiO_2 基板上。根據圖4中陳列的沉積 TaN_x 膜特性具有介於 $\pm 20\%$ 整個乾膠片之均勻性。

膜	先質	Ta_x 流動 (sccm)	NH_3 流動 (slm)	壓力(托)	溫度 ($^{\circ}C$)	循環 次數	厚度/ 循環	H_2 流動 (slm)	RF (瓦特)	電阻係數 (微歐姆公分)	行走範圍	鹵化物濃度 (原子%)
TaN	TaF ₅	14	0.4	0.2	440	0				> 1×10^7	1	< 0.2
TaN	TaF ₅	14	0.4	0.2	440	10	70	7	200	3600	1	< 0.2
TaN	TaF ₅	14	0.4	0.2	440	15	45	7	200	1100	1	< 0.2
TaN	TaBr ₅	20	1	1	430	0				> 1×10^7	0.6	< 1
TaN	TaBr ₅	20	1	1	430	6	105	7	200	32000	1	< 1
TaN	TaBr ₅	20	1	1	430	10	20	7	200	5800	1	< 1

表 4

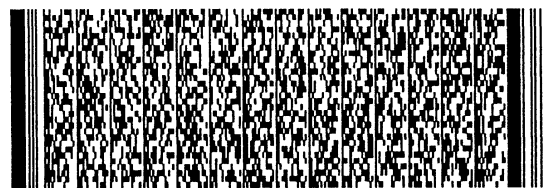
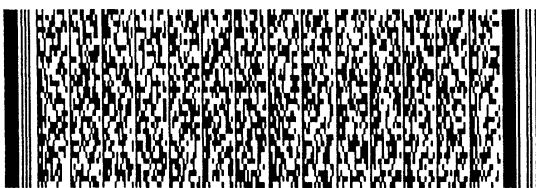


五、發明說明 (18)

根據表4的展示，初試驗結果顯示以熱CVD沉積之 TaN_x 膜之電漿處理使得該處理對以 $TaBr_5$ 及 TaF_5 為主之 TaN_x 膜有潛在的適用性。預期以 $TaCl_5$ 為主之膜會進行同樣的結果，因為以 $TaCl_5$ 為主之膜具有效果上介於以 TaF_5 與以 $TaBr_5$ 為主之 TaN_x 膜之間的特性。

在表4中可發現利用 H_2 電漿之 TaN_x 電阻係數的改良作用。未進行電漿處理之膜的電阻係數是高的，大於 1×10^7 微歐姆公分，其是測量工具的極限。因為將以熱CVD沉積之 TaN_x 膜的較薄層以氫RF放電處理，故獲得較低的電阻係數。當對每次循環70埃厚度之 TaN_x 膜進行電漿處理時，則以PTTCVD TaF_5 為主之膜在未處理狀態下的電阻係數會自超過 1×10^7 微歐姆公分降至3600微歐姆公分。當對每次循環45埃厚度之 TaN_x 膜進行電漿處理時，則電阻係數會進一步降至1100微歐姆公分。同樣地，當對每次循環105埃之 TaN_x 膜進行電漿處理時，則以PTTCVD $TaBr_5$ 為主之膜以未處理膜而言的電阻係數會自超過 1×10^7 微歐姆公分降至32000微歐姆公分。當對每次循環20埃厚度之 TaN_x 膜進行電漿處理時，則電阻係數會進一步降至5800微歐姆公分。可預期利用 $TaCl_5$ 先質沉積之 TaN_x 膜會進行同樣的結果，因為其它的 TaN_x 為主的膜具有效果上介於 TaF_5 與 $TaBr_5$ 先質之間的特性。

H_2 電漿處理法出現在 TaN_x 膜的電及/或形態學特性上造成基本的變化。已評估以介於10秒鐘至240秒鐘之間為範圍之電漿處理時間。已發現在該範圍內較長的處理時間會得



五、發明說明 (19)

到具有較低的電阻係數之物質。以循環沉積及電漿處理也會使 TaN_x 膜之微結構自粗糙改變成平滑表面。

關於柱塞填充應用，結構的無縫填充需要幾近完美的保形性及100%行走範圍。保形膜是一種確實使下層結構之表面形態學再生之膜。無縫膜是一種不含無裂化之膜。行走範圍代表以在部件底部上的膜厚度除以鄰接於部件之基板表面上的膜厚度(也稱為場地)。理想的行走範圍是1.0或100%，代表在底部上的厚度與在場地上的厚度相同。根據圖4及5展示 TaF_5 為主之 TaN_x 膜及圖6及7展示以 $TaBr_5$ 為主之 TaN_x 膜，利用這些鹵化鉭先質之熱CVD法或PTTCVD法符合這些標準。可預期以 $TaCl_5$ 為主之膜會展現與 TaF_5 及 $TaBr_5$ 相同預期的保形性及行走範圍，因為所有其它測得的特性出現非常類似。

參考圖8-10，展示以CVD沉積之 TaN_x 膜。圖8是1150埃厚度無裂化之以 TaF_5 為主CVD之 TaN_x 膜之掃描式電子顯微照像(SEM)照片。圖9是3700埃厚度無裂化之以 $TaCl_5$ 為主CVD之 TaN_x 膜之SEM照片。圖10是1350埃厚度無裂化之以 $TaBr_5$ 為主CVD之 TaN_x 膜之SEM照片。就好的柱塞填充而言，需要持續性完全保形膜。裂化可能造成使膜黏著至下層的問題，以避免在後續的處理可能使膜片落。裂化可能也會造成問題，因為可預期會增加柱塞之電阻係數。根據在每一個圖8-10的展示，來自三個先質之膜不會裂化。

測定本發明的 TaN_x 柱塞填充之先質化學物與銅之相容性。因為實際上 TaN_x 具有完整性，即在與銅直接接觸時，



五、發明說明 (20)

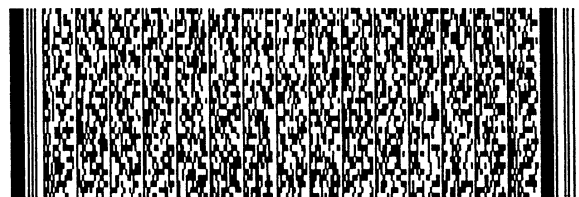
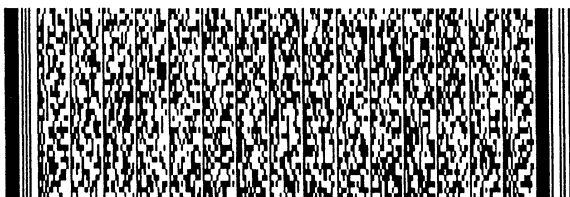
在 TaN_x 沉積期間應該發生少許或沒有任何銅表面浸蝕。將含有以PVD沉積之500埃 TaN_x 層及以PVD沉積之2000埃銅層之Si乾膠片放入沉積反應室11內，以測試 TaN_x 與銅之相容性。利用本發明或以 TaF_5 或 $TaCl_5$ 先質以CVD在銅層頂端沉積 TaN_x 膜。

在圖11-13展示生成膜之SEM照片。在圖11展示直接沉積在Cu表面上以 TaF_5 為先質之 Ta/TaN_x 膜。在圖12展示直接沉積在Cu表面上以 $TaCl_5$ 為先質之 TaN_x 膜。在圖13展示直接沉積在Cu表面上以 $TaBr_5$ 為先質之 Ta/TaN_x 膜。關於每一個圖11-13，直接沉積在Cu層上以五鹵化鉭為之 Ta 及 TaN_x 膜展示無明顯的Cu蝕刻或浸蝕證據。

參考圖14，以俄歇分析以熱CVD直接在Cu層上沉積的以 $TaBr_5$ 為主之 TaN_x 膜。俄歇光譜證實在 TaN_x 膜與其它層之間清潔的界面。圖14顯示 TaN_x 膜具有豐富的 $(x > 1.0)$ ，其與在表3中展示的結果一致。預期氮豐富的 TaN_x 膜 $(x > 1)$ 具有相對高的導電係數。圖14也展示在 TaN_x 層與Cu之間好的銳利表面，其暗示在 TaN_x 沉積期間少許或沒有任何Cu表面浸蝕。測出溴化物的濃度小於2原子%

預期生成之 TaN_x 膜之銅擴散阻擋物特性是好的。一個主因可能是豐富的氮製程，因為已知改良了阻擋物性能。另一個因素是物質的概括性無定形結構，因為已知定義成具有低磨擦結晶結構之無定形物質會提供較好的阻擋物。

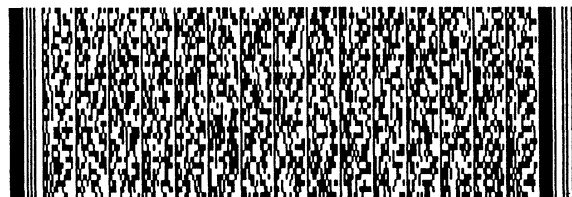
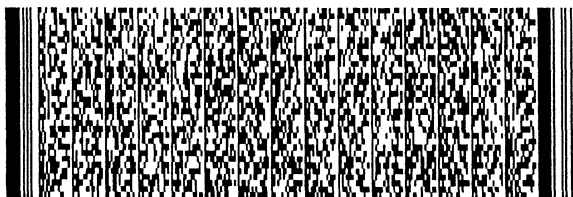
因此，已例證生產適合於以含有Cu之IC交互連結元件整合之高品質PTTCVD TaN_x 膜之方法。本方法以或 TaF_5 、



五、發明說明 (21)

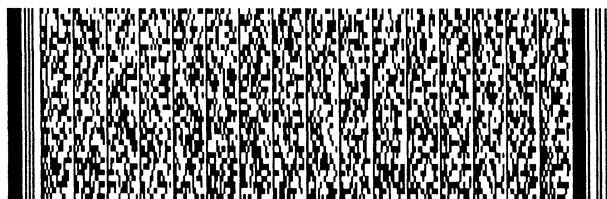
TaCl₅ 或 TaBr₅ 先質之蒸氣傳送為主。所有生成之 TaN_x 膜證明極佳的行走範圍、低殘留雜質濃度、充份的高沉積速度及沒有 Cu 之 TaN_x 浸蝕痕跡。在熱 CVD 循環中引入 H₂ RF 電漿處理會使 TaN_x 膜之電阻係數降低超過 10000 倍以上。H₂ RF 電漿處理也會明顯改良膜之微結構，不會使行走範圍改變。以 TaF₅ 為主之膜初期會表現最成功，因為其較低的電阻係數及較平滑的微結構。

當然在申請書中展示及說明的本發明具體實施例只是使本技藝熟練的發明者做為參考的具體實施例，並不是以此做為限制。例如，可以 PECVD 沉積 Ta 膜，並可以或熱 CVD、PECVD 或電漿處理熱 CVD 沉積 TaN 膜，如分別來自鹵化鉭先質進行 Ta 薄膜之 PECVD (PECVD OF Ta FILMS FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS)、來自鹵化鉭先質之 TaN 薄膜之熱 CVD (THERMAL CVD OF TaN FILMS FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS) 來自鹵化鉭先質之 TaN 薄膜之 PECVD (PECVD OF TaN FILMS FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS) 及來自鹵化鉭先質進行的 TaN 膜之電漿處理熱 CVD (PLASMA TREATED THERMAL CVD OF TaN FILMS FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS) 中之揭示，全部是由 Hautala 及 Westendorp 發明及指定予東京電子有限公司，並且是與本專利申請案同日提出申請之共同審理申請案，並特別將其全文併入本文以供參考。根據另一個實施例，可將以 CVD 沉積來自鹵化錫先質之 TiN 用於柱塞形成作用，如在以來自鹵化錫先質之 CVD TiN 柱塞形成作用 (CVD TiN



五、發明說明 (22)

PLUG FORMATION FROM TITANIUM HALIDE PRECURSORS 為標題之共同審理申請案中之揭示，其是由Hautala等人發明及指定予東京電子有限公司，與本專利申請案同日提出申請，並特別將其全文併入本文以供參考。而且，可以CVD沉積Ta/Ta_xN_x雙層，如在以CVD整合來自鹵化鉭先質之Ta及Ta_xN_x膜(CVD INTEGRATED Ta AND Ta_xN_x FILM FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS)之共同審理申請案中的揭示，其係由Hautala及Westendorp發明及指定予東京電子有限公司，與本專利申請案同日提出申請之共同審理申請案，並特別將其全文併入本文以供參考。因此，可以不違背本發明的精神及以下的申請專利範圍下進行或再分類這些具體實施例的各種變化、改良或替換。

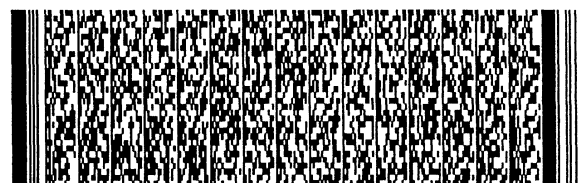
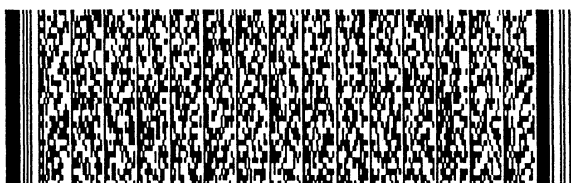


四、中文發明摘要 (發明之名稱：來自鹵化鉭先質之化學氣相沉積氮化鉭柱塞的形成)

本發明說明以來自無機五鹵化鉭(TaX_5)先質及含氮氣體沈積高品質保形性氮化鉭(TaN_x)膜之電漿處理化學蒸氣沉積法(PTTCVD)，以填充具有 TaN_x 膜之高縱橫比部件之小接點及減少銅沉積步驟。無機五鹵化鉭先質是五氟化鉭(TaF_5)、五氯化鉭($TaCl_5$)及五溴化鉭($TaBr_5$)。在熱CVD法中，將 TaX_5 傳送至加熱室中。將蒸氣與含有氮氣之處理氣體組合，以便於在部件中沉積 TaN_x 膜。在一個具體實施例中，將氮氣引入產生射頻之電漿中，以電漿處理 TaN_x 膜。以周期性進行電漿處理，直到部件以 TaN_x 膜填充為止。經沉積之 TaN_x 膜有用於含有銅膜之積體電路板。本方法會在高縱橫比結構中產生無縫Ta₂N₃柱塞填充。

英文發明摘要 (發明之名稱：CVD TaN PLUG FORMATION FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS)

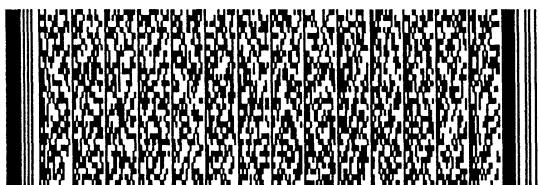
A plasma treated chemical vapor deposition (PTTCVD) method for depositing high quality tantalum nitride (TaN_x) films from inorganic tantalum halide (TaX_5) precursors and a nitrogen containing gas for filling small contacts having high aspect ratio features with a TaN_x film and eliminating a copper deposition step. The inorganic tantalum halide precursors are tantalum pentafluoride (TaF_5), tantalum pentachloride ($TaCl_5$) and tantalum pentabromide ($TaBr_5$). In a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：來自鹵化鉭先質之化學氣相沉積氮化鉭柱塞的形成)

英文發明摘要 (發明之名稱：CVD TaN PLUG FORMATION FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS)

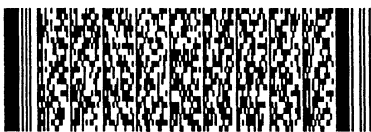
thermal CVD process, a TaX_5 vapor is delivered into a heated chamber. The vapor is combined with a process gas containing nitrogen to deposit a TaN_x film in feature. In one embodiment, a hydrogen gas is introduced in a radiofrequency generated plasma to plasma treat the TaN_x film. The plasma treatment is performed periodically until the feature is filled with the TaN_x film. The deposited TaN_x film is useful for integrated circuits containing copper. The method produces



四、中文發明摘要 (發明之名稱：來自鹵化鉭先質之化學氣相沉積氮化鉭柱塞的形成)

英文發明摘要 (發明之名稱：CVD TaN PLUG FORMATION FROM TANTALUM HALIDE PRECURSORS)

a seamless TaN plug fill in high aspect ratio structures.



圖式

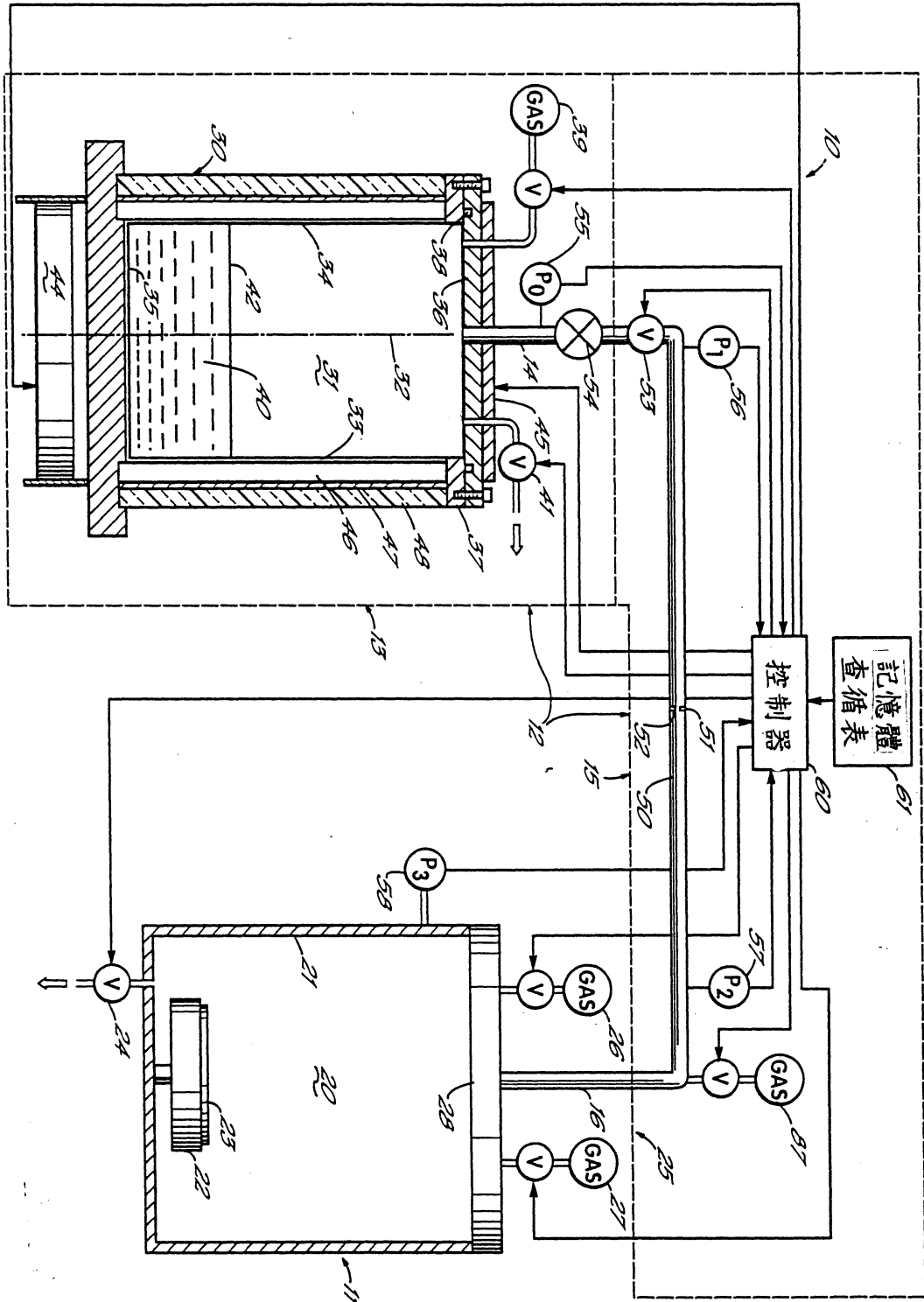


圖 1

圖式

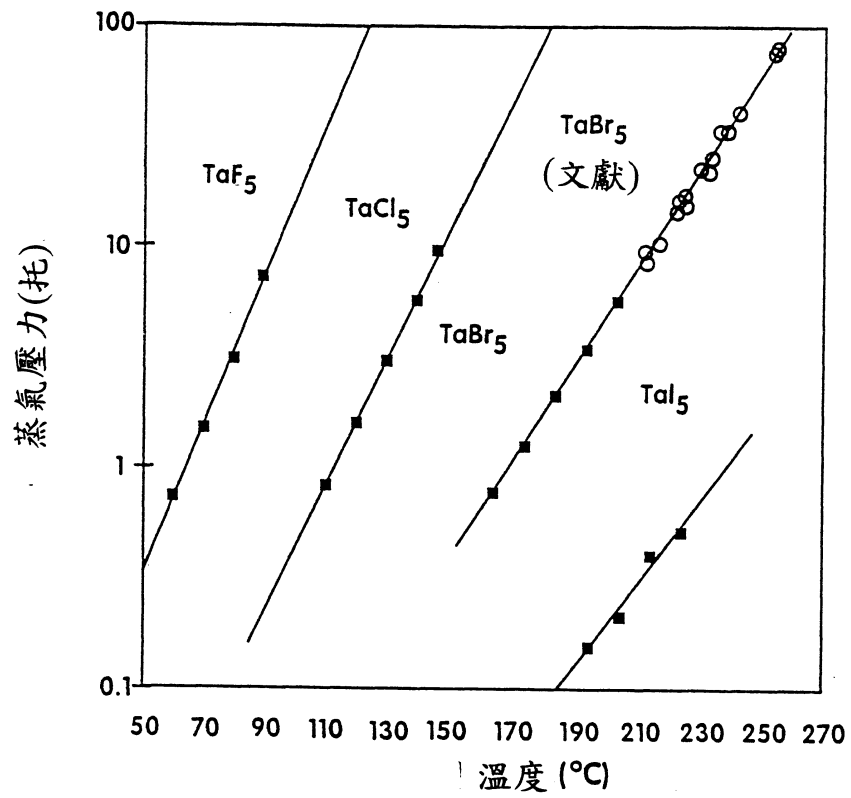


圖 2

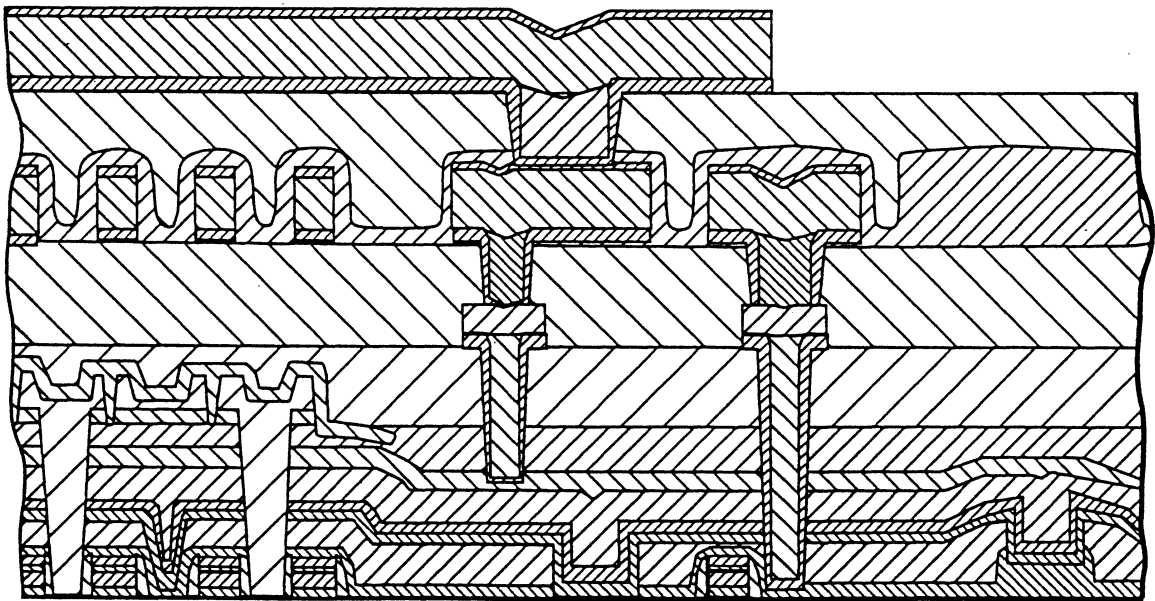


圖 3

圖式

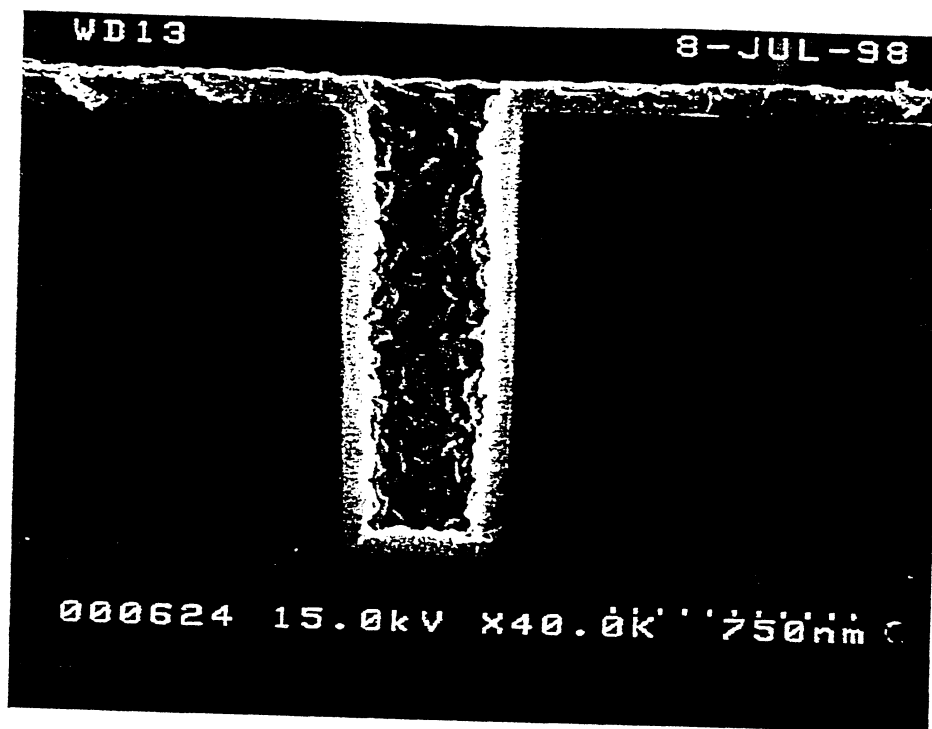


圖 4

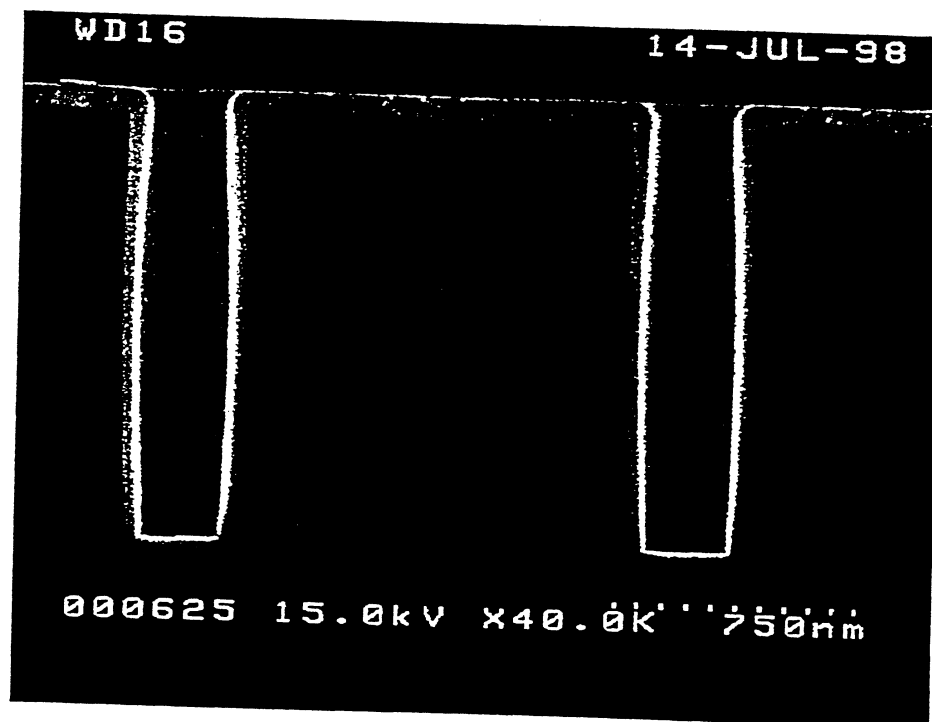


圖 5

圖式

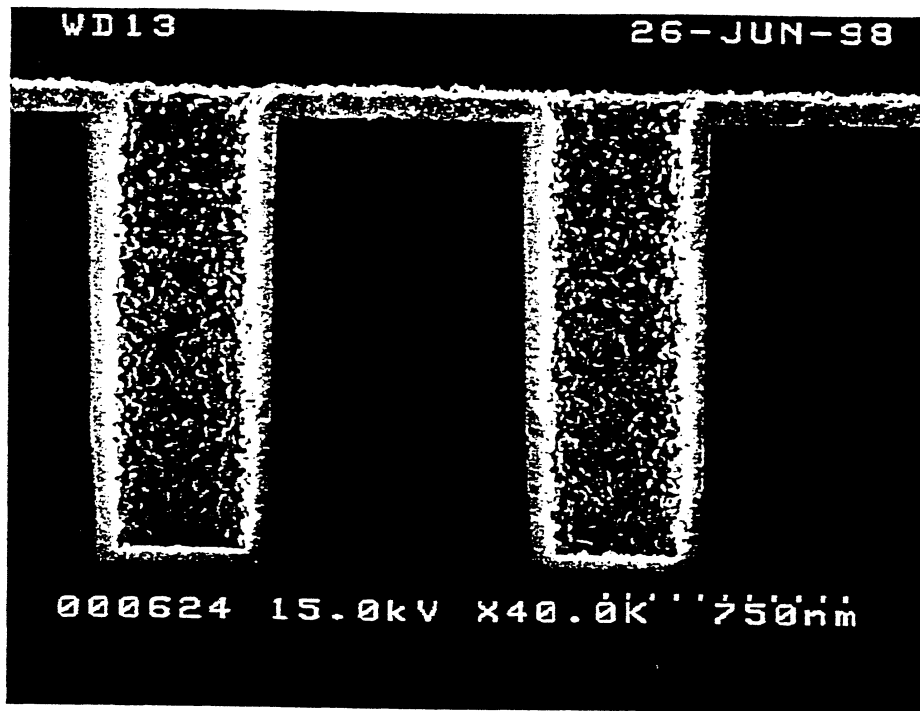


圖 6

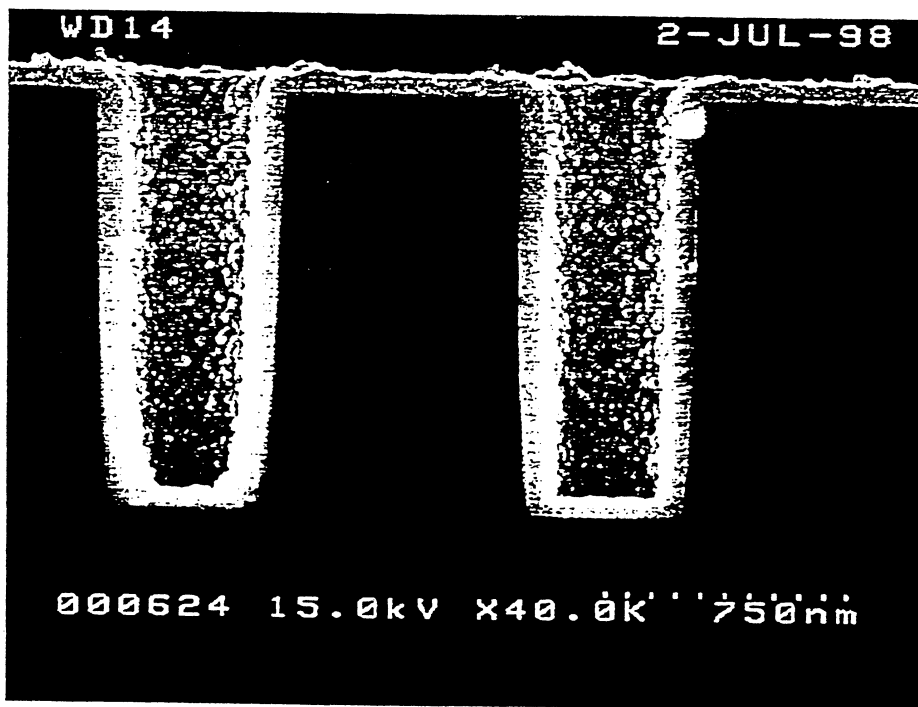


圖 7

圖式

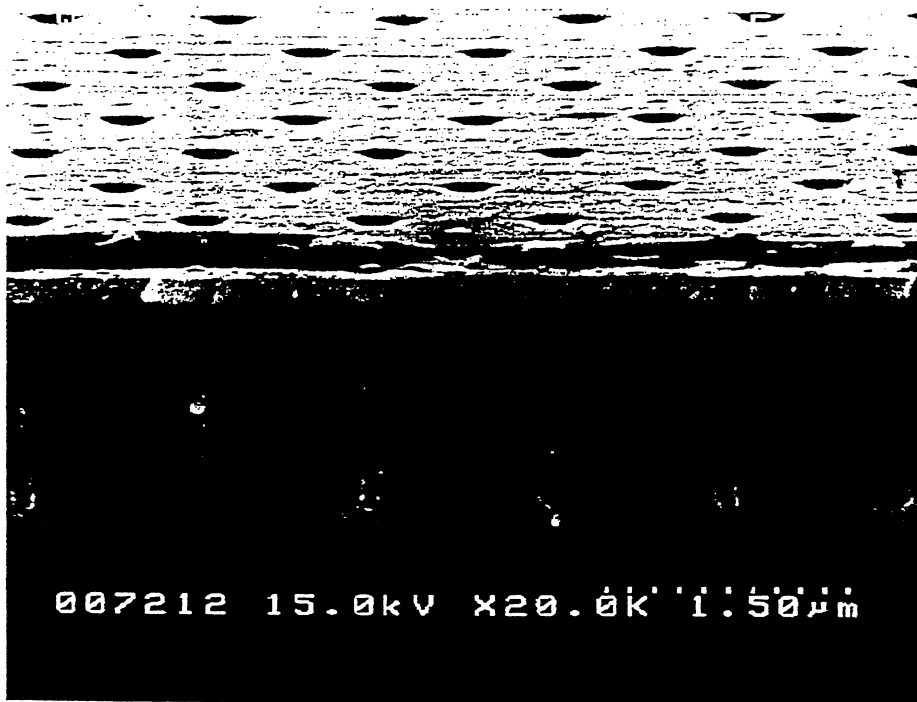


圖 8



圖 9

圖式

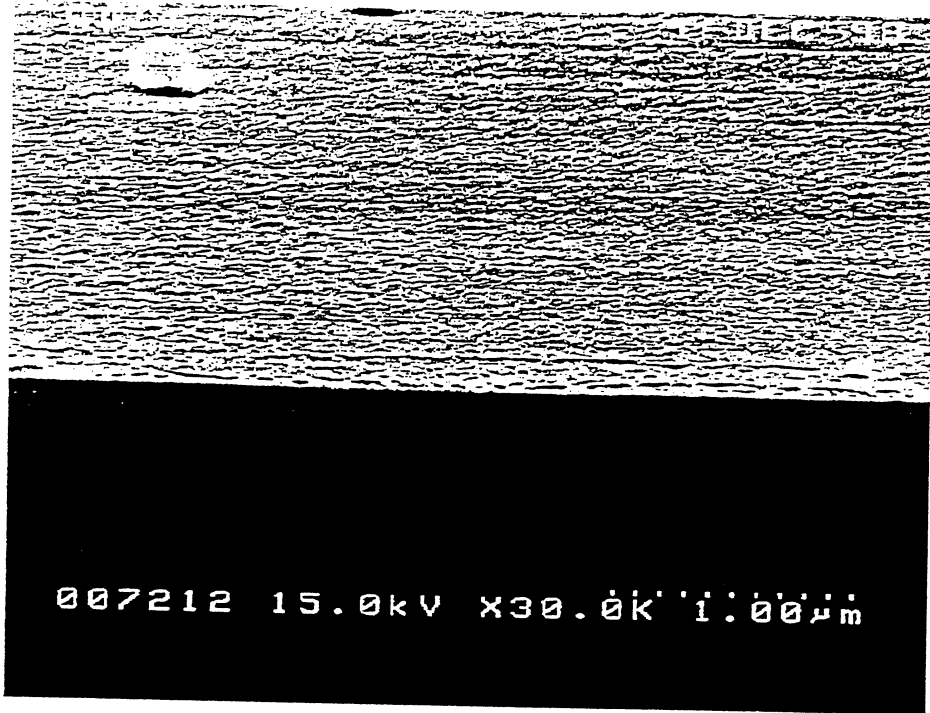


圖 10



圖 11

圖式

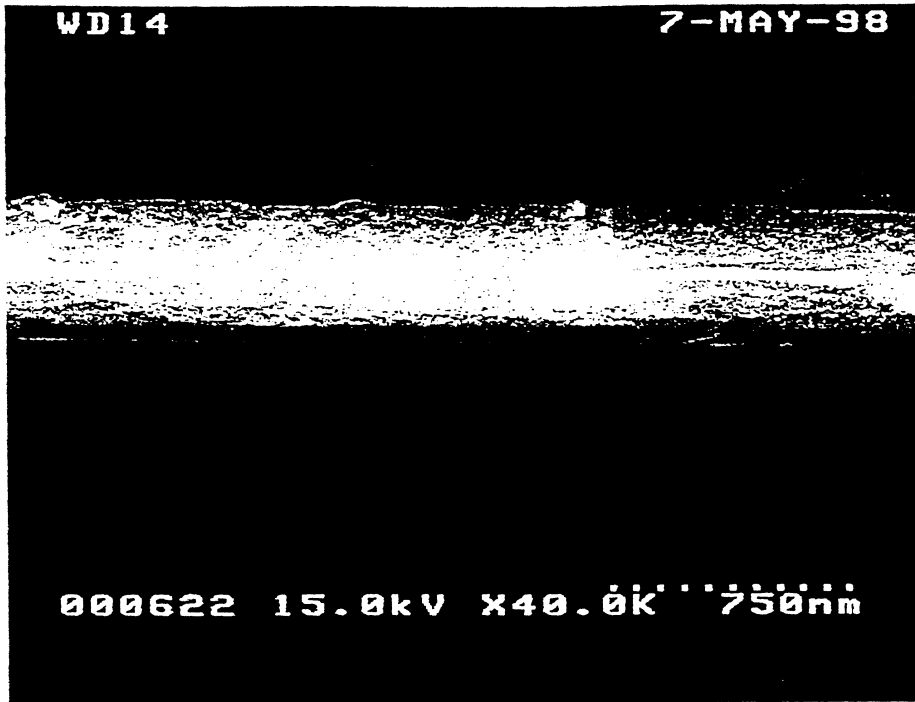


圖 12

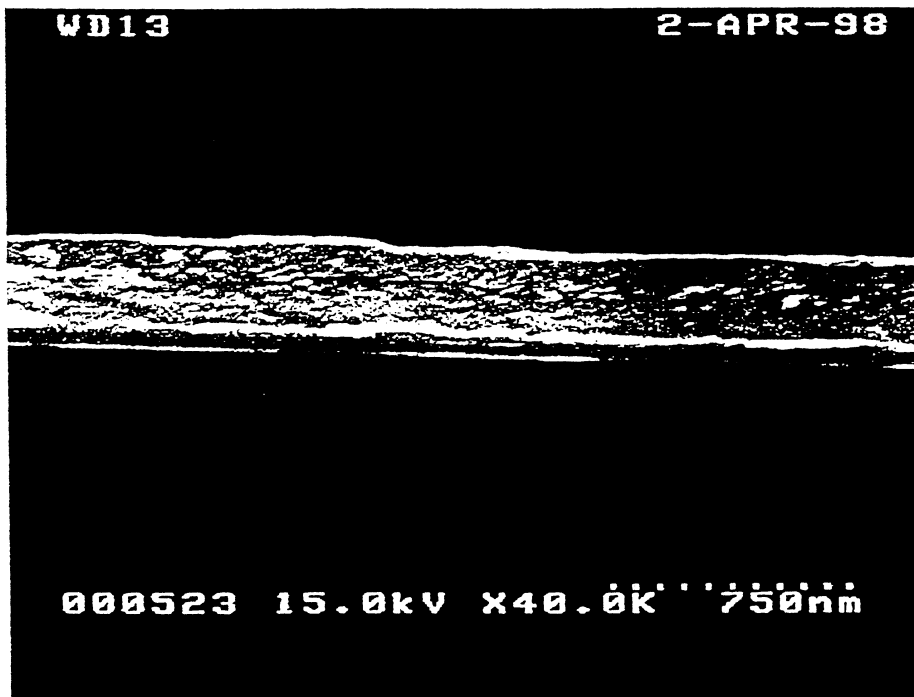


圖 13

圖式

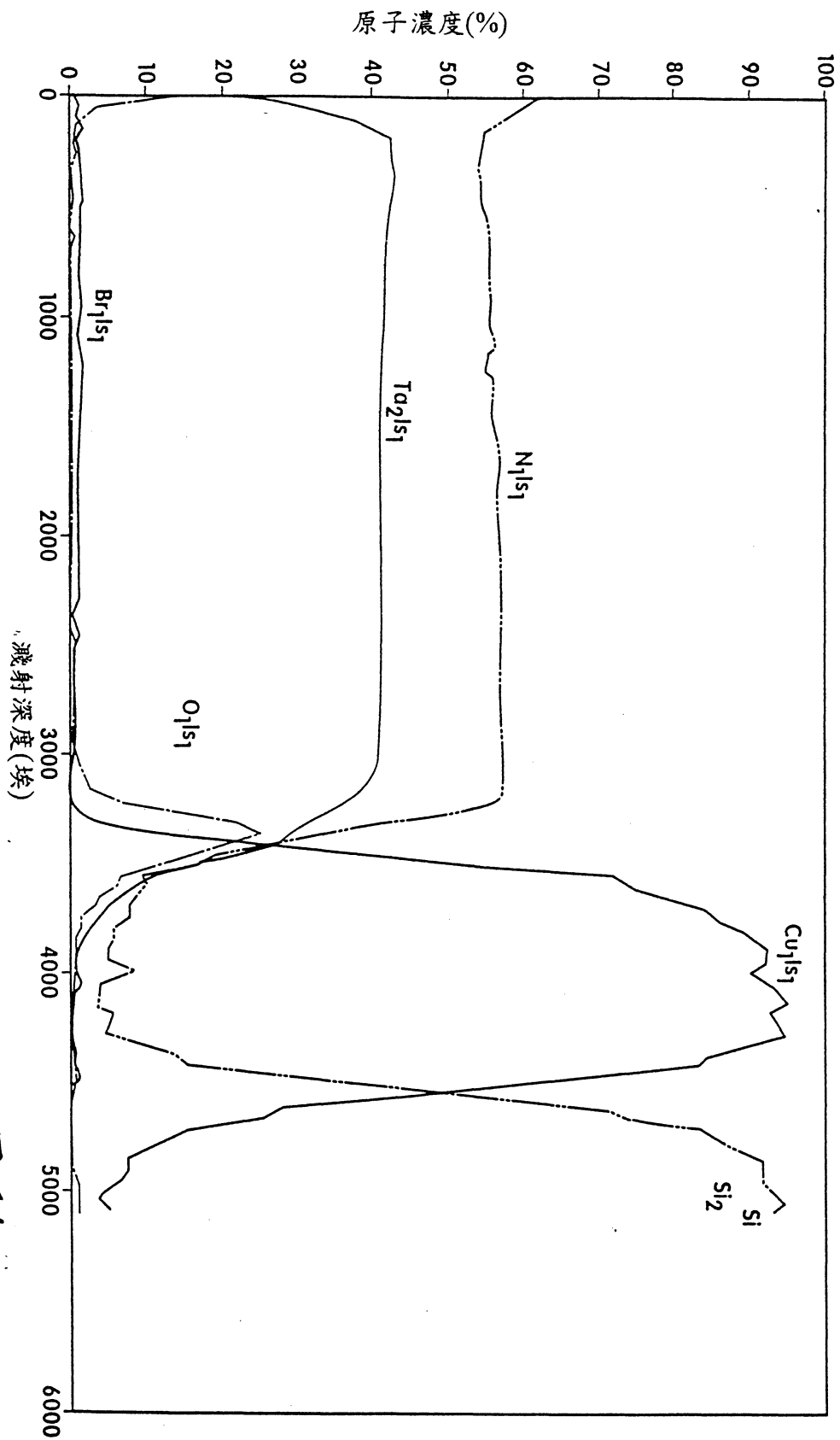


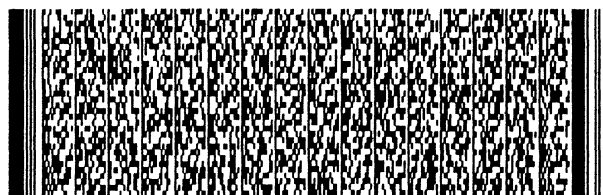
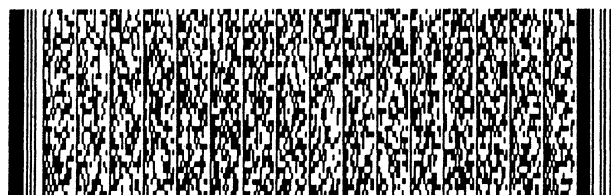
圖 14

五、發明說明 (10)

只要生成的蒸氣壓力是在可接受的範圍內。於容器31充滿鹵化鉭蒸氣之前，容器31可以先經由真空泵41洗滌。在先質塊40是液體之處，則蒸氣會位於液體塊40高度之上。因為壁33是垂直的圓筒，如果 TaX 塊40是液體，則其表面積會維持固定，無關於 TaX 的消耗高度。

傳送系統12未受限於直接傳送先質40，可在替換方式中用於一起傳送先質40與來自氣體來源39可引入容器31之載體氣體。這樣的氣體可以是氫氣(H_2)或惰性氣體，如氦氣(He)或氬氣(Ar)。在利用載體氣體之處，可將其引入容器31中，以便於分布於先質塊40的整個頂端表面上，或可將其引入容器31中，以便於經由先質塊40自容器31底部35向上擴散滲透，以達到先質塊40以最大的表面積曝露於載體氣體。還有另一種替換方式是將容器31中的液體蒸發。但是，這些替換方式加入不希望的微粒及不提供以直接傳送先質達到的控制的傳送速度，即不利用載體氣體傳送。因此，以直接傳送先質較佳。

為了維持在容器31中的先質40溫度，則將壁33的底部35維持與加熱器44的熱傳輸，以維持先質40在受控制的溫度下，以大於其熔點較佳，其會在缺少載體氣體下(即直接傳送系統)產生大於約3托之蒸氣壓力，並在利用載體氣體時換產生較低的蒸氣壓力，如約1托。確實的蒸氣壓力係根據其它變異而定，如載體氣體量及基板的表面積等。在鉭的直接傳送系統中，將鹵化鉭先質在 $95^{\circ}C$ 至 $205^{\circ}C$ 的範圍內加熱，可將蒸氣壓力維持在5托或以上較佳的壓力下，如在圖2中的展示。關於 TaX_5 ，則對 TaF_5 的預期溫度是



圖式簡單說明

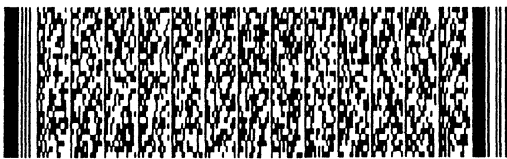
圖式元件符號簡述

符號10代表	化學蒸氣沉積(CVD)系統
符號11代表	CVD反應室
符號12代表	先質傳送系統
符號13代表	來源
符號14代表	氣體出口
符號15代表	計量系統
符號16代表	氣體入口
符號20代表	真空室
符號21代表	真空壓迫式室壁
符號22代表	基板支撐物或受體
符號23代表	半導體乾膠片
符號24代表	真空泵
符號25代表	來源
符號26代表	還原氣體來源
符號27代表	惰性氣體來源
符號28代表	噴射頭
符號30代表	密封的蒸發器
符號31代表	圓筒狀蒸發室
符號32代表	定向軸
符號33代表	圓筒壁
符號35代表	圓形封閉底部
符號36代表	蓋子
符號37代表	凸緣環



圖式簡單說明

符號38代表	真空相容性金屬封口
符號39代表	來源
符號40代表	先質塊
符號41代表	真空泵
符號42代表	表面
符號44代表	加熱器
符號45代表	加熱器
符號46代表	空氣間隔
符號47代表	罐
符號48代表	矽酮泡棉絕緣物
符號50代表	傳送管
符號51代表	擋板
符號52代表	圓孔
符號53代表	控制閥
符號54代表	關閉閥
符號55-58代表	壓力感應器
符號60代表	控制器；及
符號61代表	不易變記憶體



六、申請專利範圍

1. 一種填充具有介於 300°C - 500°C 範圍內之溫度的基板中的部件之方法，該方法包含將鹵化鉬先質以加熱至足以使該先質蒸發之溫度，以於無載體氣體下提供該選自由五氟化鉬及五氯化鉬所組成之群之鹵化鉬先質蒸氣至含有該基板之反應室內，接著將該蒸氣與含有氮氣之處理氣體組合，以熱化學蒸氣沉積(CVD)法將該 TaN_x 膜沉積在該部件中的方式在該部件中沉積氮化鉬(TaN_x)膜及以電漿處理該沉積之 TaN_x ，並重複該沉積及電漿處理，直到該部件完全填充為止。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該提供的蒸氣包括在至少3托的壓力下產生的該蒸氣。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中先質是五氟化鉬及該溫度是 95°C 。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中先質是五氯化鉬及該溫度是 145°C 。

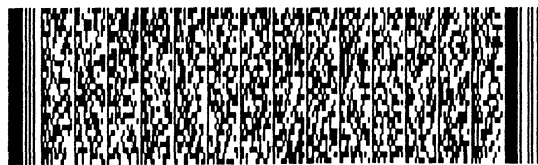
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該先質的加熱是至足以提供至少3托之該鹵化鉬先質蒸氣壓力的溫度。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該部件具有大於8.0之縱橫比。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該部件具有小於0.16微米之直徑。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以1-50 sccm為範圍的速度提供該先質。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該含有氮氣之



六、申請專利範圍

氣體是氬氣。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該氬氣具有以0.1-5.0 slm為範圍的流速。

11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該處理氣體係包含選自由氫、氬、氬及其組合物所組成之群之氣體。

12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該沉積發生在以0.2-5.0托為範圍之該室壓力下。

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該薄膜是與該基板之銅層整合。

14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在開始該電漿處理之前，先停止該沉積。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中以中止在該室中的該先質氣體及該處理氣體的流動使沉積停止。

16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中以更改在該室中的該先質氣體及該處理氣體的流動使沉積停止。

17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以射頻能量來源產生該電漿處理。

18. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以氬氣用於該電漿處理。

19. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含接著以鈿膜沉積及處理該 TaN_x 膜。

