

公 告 本

申請日期	88. 3. 26
案 號	
類 別	發明專利

A4
C4

452607

(以上各欄由本局填註)

PA870462.TWP - 1/13

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1. 張國明 2. 鄧一中 3. 葉達勳
	國 籍	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
	住、居所	1~3 新竹市建功一路70巷15號5樓
三、申請人	姓 名 (名稱)	行政院國家科學委員會
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	台北市和平東路二段106號18樓
	代 表 人 姓 名	黃鎮台

裝

訂

線

五、發明說明 ()

【技術領域】

本發明係關於一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，特別是關於一種利用氮化非晶鎢與一般鎢金屬層之組合，來提昇連接金屬層之可靠度及穩定度，並
5 降低氟元素污染問題之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法。

【先前技術】

以目前之技術水平看來，積體電路製造的後段製程中，金屬連接線是希望傳輸速度愈快愈好，而且在後續製
10 程的各種製程步驟，特別是經熱處理後，並不會造成特性的改變；但目前的趨勢，為尋找及研究低電阻及高熱穩定性之金屬矽化物，及因應超大型積體電路的需求，此金屬矽化物必需以化學氣相沉積的方式做成一元件，但是一般金屬化學氣相沉積的方式均含有氟，其氟原子若侵入元件
15 中，則會造成元件特性的傷害。

且根據最新的研究報告指出，未來隨著元件的尺寸越來越小，連接線電阻也隨著導線寬度的縮小而增加，因此尋找低電阻係數的導電材料是目前的驅勢；而耐火性金屬矽化物用來作為金氧半場效電晶體或金氧半電容的閘極電
20 極已被研究多年，目前較常研究的方向為鈦與鈷的金屬矽化物，而純金屬一直未被採用的原因是因為熱穩定性的問題，此外在化學氣相沉積耐火性金屬時氟原子的向內擴散，以及複晶向外擴散，均是研究的方向。

而目前低電阻係數的耐火性金屬材料在研究及量產方

五、發明說明 ()

面最大的考量即在於熱穩定性的問題，因目前電阻係數最低的耐火性金屬矽化物是二矽化鈦，但是其熱穩定性不足，且後續製程有多道加熱步驟，因此最近大多的研究朝向鈷的矽化物，可是鈷在矽化的過程也會有矽消耗過多的問題，造成凝聚成塊的問題。

由此可見，上述習知物品仍有諸多缺失，實非一良善之設計者，而亟待加以改良。

本案發明人鑑於上述習知化學氣相沉積之製法所衍生的各項缺點，乃亟思加以改良創新，並經多年苦心孤詣潛心研究後，終於成功研發完成本件一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法。

【發明目的】

本發明之目的即在於提供一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其係使用純耐火性金屬取代耐火金屬矽化物，以獲得更低的電阻，因傳統的單層矽化物其電阻系數高達 $70 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，而堆疊鎢的電阻系數為 $10 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，相當接近純金屬。

本發明之次一目的係在於提供一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，由於所採用之似非晶鎢幾乎無粒狀結構，因此，在化學氣相沉積時並不會造成氟原子經由粒狀結構界面擴散進入下層物質中，而造成對元件特性的傷害。

本發明之另一目的係在於提供一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，因似非晶鎢沉積後可以不

五、發明說明(7)

破真空之方式給予氮化處理，以增加其熱穩定性及可靠度。

本發明之又一目的係在於提供一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其似非晶鎢是一種在氣相結核的沉積，因此沉積時並不會造成表面矽基板的消耗，而參雜在複晶矽中的磷、硼...等原子則會被限制，不會往外擴散。

【技術內容】

具有上述優點之本件一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬屬於耐火金屬之製法，係以不破真空之方式沉積雙層鎢金屬，其先沉積一層近似非晶鎢以提高其熱穩定性與阻擋氬原子的擴散，再加氮化之處理，使近似非晶鎢的阻擋與熱穩定特性提升，然後再使用一般低阻抗的選擇性化學氣相沉積鎢沉積於近似非晶鎢上，使其形成不會對傳輸電阻造成影響之雙層堆疊鎢之金氧半電容或金氧半場效電晶體結構者。

【圖式簡單說明】

請參閱以下有關本發明一較佳實施例之詳細說明及其附圖，將可進一步瞭解本發明之技術內容及其目的功效；
20 有關該實施例之附圖為：

圖一為本發明一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法步驟程序圖；

圖二A、B為本發明之雙層堆疊鎢與control sample之金氧半電容的橫切面結構圖；

五、發明說明 (4)

圖三A、B為一般化學氣相沉積鎢與似非晶鎢之結構圖；

圖四為一般化學氣相沉積鎢與本發明之雙層堆疊鎢及雙層堆疊鎢經過氮化處理的X光繞射圖；

5 圖五為本發明以二次離子質譜儀分析似非晶鎢經氮化處理後之原子縱深分析圖；

圖六為本發明之似非晶鎢經氮化處理後，以X光激發頻譜儀分析表面鍵結之狀態圖；

10 圖七為比較一般化學氣相沉積鎢、雙層堆疊鎢與雙層堆疊鎢經過氮化處理後的崩潰電荷分佈圖；

圖八為熱處理過後，比較一般化學氣相沉積鎢、雙層堆疊鎢與雙層堆疊鎢經過氮化處理後之崩潰電場分佈圖。

圖九為比較一般化學氣相沉積鎢、雙層堆疊鎢與雙層堆疊鎢經過氮化處理後的崩潰電場分佈圖；

15 圖十為熱處理過後，比較一般化學氣相沉積鎢、雙層堆疊鎢與雙層堆疊鎢經過氮化處理後的崩潰電場分佈

圖十一為一般化學氣相沉積鎢之二次離子質譜儀縱深分析圖。

20 圖十二為本發明之雙層堆疊鎢的二次離子質譜儀縱深分析圖。

圖十三為本發明之雙層堆疊鎢經過氮化處理後的二次離子質譜儀縱深分析圖。

【主要部分代表符號】

五、發明說明 (5)

- | | |
|-------------|--------------|
| 1 成長二氧化矽氧化層 | 2 黃光成相I定出工作區 |
| 3 成長二氧化矽氧化層 | 4 成長複晶矽 |
| 5 成長似非晶鎢 | 6 經氮化處理後 |
| 7 成長一般鎢 | 8 形成雙層堆疊鎢 |

【較佳實施例】

請參閱圖一所示，係本發明所提供之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法步驟程序圖，其係先於基板上成長二氧化矽氧化層1，成長厚度為500nm，以作為隔絕之用，再以黃光成相I定出工作區2，然後，再成長二氧化矽氧化層3，其成長厚度為10nm，以做為閘極之介電層，及成長複晶矽4，厚度為250nm，做為應力緩衝層，再成長似非晶鎢5，厚度50nm，並經氮化處理後6，使其近似非晶鎢的阻擋與熱穩定度提升，然後再成長一般鎢7，其厚度200nm，而藉由上述之步驟以形成雙層堆疊鎢8。

請參閱圖二A、B所示，係本發明之雙層堆疊鎢與control sample之金氧半電容的橫切面結構圖，本發明係採用純金屬鎢做為其電極，如圖二A所示，並於下層墊一層近似非晶鎢，以做為擴散之障礙層，不但可增加熱穩定性，並能阻止氟原子對內部擴散，而且不會對傳輸電阻造成影響，再加上以不破真空之方式，直接化學氣相沉積雙層堆疊鎢；而一般之金屬化學氣相沉積之方式，如圖二B所示，因係為單一金屬層，故其氟原子會侵入元件，造成

五、發明說明(6)

元件特性之傷害。

請參閱圖三~圖十三所示，係本發明所提供之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其係利用似非晶鎢耐火性金屬之無粒狀結構界面特性，用以提高其熱穩定性，因為一般的耐火性金屬經由掃描式電子顯微鏡觀察，如圖三A所示，其照片是呈現柱狀結構，且該柱狀結構之粒狀結構界面是由金屬表面直接到下層基板上，因此不要的雜質會經由顆粒界面快速擴散到下層基板中；而圖三B所示，則係為顯示本發明中所採用之似非晶鎢的顆粒較小，且並無柱狀結構，而沉積似非晶鎢的製程條件如下：

1. 沉積溫度: $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ；
2. 腔體壓力: $80 \sim 120\text{mTorr}$ ；
3. SiH_4 流量: 大約 $10 \sim 25\text{sccm}$ ；
- 15 4. WF_6 流量: 大約 10sccm (SiH_4 與 WF_6 流量比為 1 倍)。

而圖四中所示之曲線A，係為一般化學氣相沉積鎢之X光繞射圖，而曲線B及曲線C，則分別表示雙層堆疊鎢及雙層堆疊鎢經過氮化處理之X光繞射圖，其相互對照比較下，更可清楚看出雙層堆疊鎢的確比一般之化學氣相沉積鎢有更高之穩定性及可靠度。

且該雙層堆疊鎢由X光繞射分析出此條件之沉積鎢是一種非晶向的金屬，而當似非晶鎢沉積後，再給予五分鐘的氮化處理，其中氮化處理之溫度及壓力均不變，氮氣流量為 $80 \sim 120\text{sccm}$ ，而經氮化處理後，則會造成氮原子進入

五、發明說明(7)

似非晶鎢表面50nm的厚度中，如圖五所示，最後再沉積一般鎢。

由圖四中之C曲線看出氮化處理後並不改變原有之晶向，經由X光激發頻譜儀分析，看到NIS鍵結能在399.7eV處形成一峰值，如圖六所示；若氮原子與鎢鍵結在397eV時，亦會形成一峰值，因氮原子與鎢形成鍵結會造成氮的鍵結能被鎢影響，所以本發明中，氮原子是以填充方式斷絕擴散路徑，氮原子並不會與鎢鍵結，而是以填入細縫的方式存在鎢金屬中。

此外，在經由崩潰電荷測試後發現，不論是有無經過氮化處理的雙層鎢，其特性均遠優於單一層之一般鎢，如圖七所示；而圖八則是進一步展示該金氧半電容經過五分鐘700°C之熱處理後的崩潰電荷測試，其結果同樣顯示，不論是有無經過氮化處理的雙層鎢，其特性均遠優於單一層之一般鎢，當然經過氮化處理的雙層鎢，其特性較佳，毫不遜於以複晶矽做為閘極電極的試片，同時其電阻也遠低於複晶矽閘元件。

而再由崩潰電場測試後發現，不論是有無經過氮化處理的雙層鎢，其特性均遠優於單一層之一般鎢，如圖九所示；其圖十則進一步展示金氧半電容經過五分鐘700°C之熱處理的崩潰電場測試後，其結果同樣顯示，不論是有無經過氮化處理的雙層鎢，其特性與崩潰電荷測試相同；甚至於經氮化處理之雙層堆疊鎢試片的崩潰電場略優於control sample，這是由於少量氮原子的存在對閘極介電層

五、發明說明(8)

有硬化的效果，且經氮化處理後的雙層堆疊鎢試片，可將氟的量控制在標準之內，因此產生硬化效果。

而圖十一係為一般化學氣相沉積鎢在二次離子質譜儀中之縱深分析圖，其可以明顯見到氟原子在單層一般鎢未經過熱處理的試片中，已經鑽入到矽基板內部，甚至於摻雜的磷原子也往矽基板內部擴散，這是由於過量的氟原子造成界面損壞的緣故。而雙層鎢金屬可以有效阻止氟原子擴散，且經過五分鐘700°C之熱處理後，在閘極介電層中的氟原子遠低於一般鎢，如圖十二所示，而且各界面仍清晰可辨。

由圖十三中可明瞭經過氮化處理後之雙層鎢金屬，其經過五分鐘700°C之熱處理後，在閘極介電層中的氟原子含量與未經氮化處理過的試片一樣已經低於偵測濃度，雖然SIMS圖無法比較出未經過處理與經氮化處理過的雙層鎢金屬阻擋效果，但是在崩潰電荷測試已經證明經氮化處理過的雙層鎢金屬阻擋效果較佳。

【特點及功效】

本發明所提供之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，與其他習用技術相互比較時，更具有下列之優點：

1.本發明中是使用純耐火性金屬取代耐火金屬矽化物，以獲得更低的電阻。

2.由於似非晶鎢幾乎是無粒狀結構，因此，在化學氣相沉積時，並不會造成氟原子經由粒狀結構介面擴散進入

五、發明說明 (9)

下層物質中。

3.似非晶鎢沉積後可以不破真空之方式給予氮化處理，使其熱穩定性將更加優異。

4.似非晶鎢是一種在氣相結核的沉積，故，沉積時並
5 不會造成表面矽基板的消耗，因此摻雜在複晶矽中磷、硼...等原子會被限制，不會往外擴散。

上列詳細說明係針對本發明之一可行實施例之具體說明，惟該實施例並非用以限制本發明之專利範圍，凡未脫離本發明技藝精神所為之等效實施或變更，均應包含於本
10 案之專利範圍中。

綜上所述，本案不但在技術思想上確屬創新，並能較習用物品增進上述多項功效，應已充分符合新穎性及進步性之法定發明專利要件，爰依法提出申請，懇請 貴局核准本件發明專利申請案，以勵發明，至感德便。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

四、中文發明摘要(發明之名稱)

一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法

一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其係利用同一腔體之不破真空的方式沉積雙層鎢金屬，首先沉積一層近似非晶鎢以提高其熱穩定性與阻擋氟原子的擴散，再加氮化處理，使近似非晶鎢的阻擋與熱穩定特性提升，然後再使用一般低阻抗的選擇性化學氣相沉積鎢沉積於近似非晶鎢上。

並藉由雙層鎢之沉積方法，大幅度提升一般選擇性化學氣相沉積鎢的熱穩定性，對於極大型之積體電路製造而言，堆疊鎢既可避免沉積過程時氟原子往下擴散、又可增加熱穩定性，其電阻值遠低於二矽化鎢，實為具有高潛力的技術。

15 英文發明摘要(發明之名稱)

Production of A Refractory Metal by Chemical Vapor Deposition of A Bilayer-Stacked Tungsten Metal

Provided a process for producing a refractory metal by chemical vapor deposition of a bilayer-stacked tungsten metal by depositing a bilayer-stacked tungsten metal in a same chamber in the manner of not breaking the vacuum therein. Firstly, a layer of amorphous-like tungsten is deposited to increase thermal stability and to prevent diffusion of fluorine atom. Next, a nitridizing treatment is performed thereon to promote further the barrier property and thermal stability of the amorphous-like tungsten. Finally, conventional selective chemical vapor deposited tungsten having low is deposited on the amorphous-like tungsten. Through the deposition of bilayer tungsten according to the process of the invention, thermal stability of conventional selective chemical vapor deposited tungsten can be increased greatly. For the manufacture of a extremely large integrated circuit, stacked tungsten not only can prevent fluorine atom from diffusing downwardly in the course of deposition, but also can increase thermal stability, and furthermore, the resistance thereof is much lower that that of tungsten disilicide. Accordingly, the process of the invention is indeed a technique having high potential.

45 2607

專利範圍

氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其製程步驟包括：

- a. 成長二氧化矽氧化層，其成長厚度為500nm，以做為隔絕用；
- b. 黃光成相I定出工作區；
- c. 成長二氧化矽氧化層，其成長厚度為10nm，以做為閘極介電層；
- d. 成長複晶矽，成長厚度為250nm，做為應力緩衝層；
- e. 成長似非晶鎢，厚度為50nm；
- f. 氮化處理；
- g. 成長一般鎢，厚度為200nm；

藉由上述之步驟，使其沉積後，形成一可增加熱穩定性、並能阻止氟原子對內部擴散，而且不會對傳輸電阻造成影響之雙層堆疊鎢之金氧半電容或金氧半場效電晶體結構者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其中該步驟e至步驟g是以雙層堆疊鎢，作為金氧半場效電晶體或金氧半電容之閘極電極或傳輸線。
3. 如申請專利範圍第1項所述之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其中該步驟e至步驟g之製程中，係將該鎢金屬加上氮化處理，以增加阻擋效果，同時均以不破真空的方式沉積雙層堆疊鎢。
4. 如申請專利範圍第1項所述之一種化學氣相沉積雙層

六、申請專利範圍

堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其中步驟e沉積似非晶

鎢之條件如下：

沉積溫度： $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$

腔體壓力： $80 \sim 120\text{mTorr}$

SiH_4 流量： $10 \sim 25\text{sccm}$

WF_6 流量： 10sccm 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之一種化學氣相沉積雙層堆疊鎢金屬於耐火金屬之製法，其中該步驟f之氮化處理，其溫度壓力均不變，氮氣流量為 $80 \sim 120\text{sccm}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

圖式

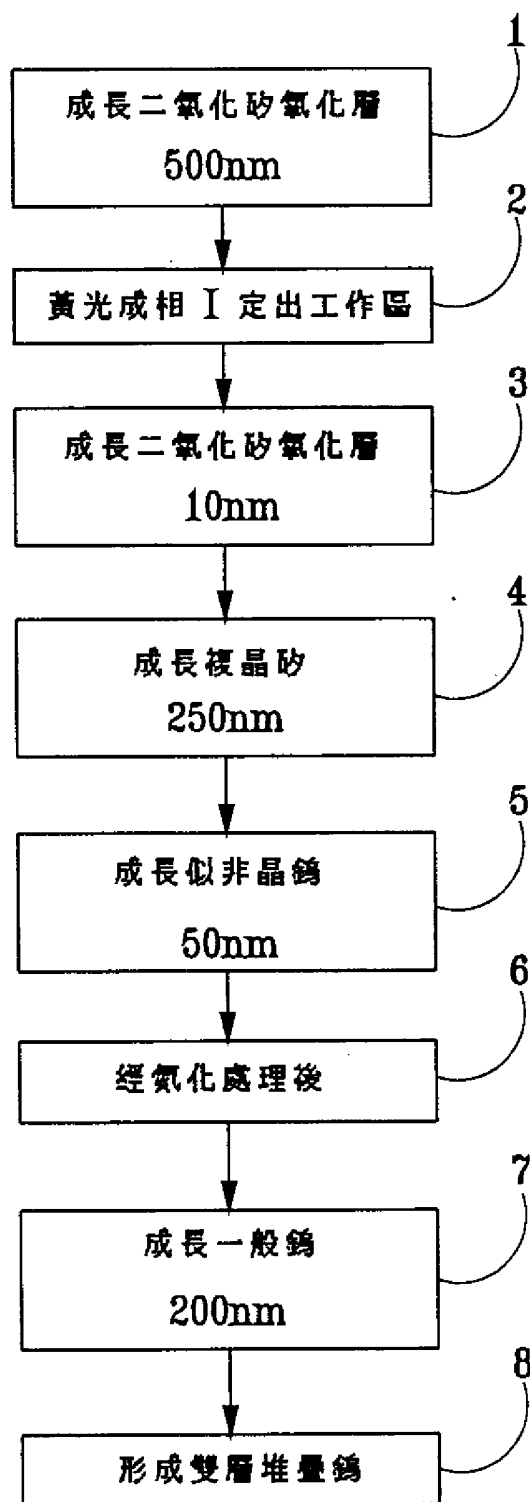


圖 一

(請先閱讀背面之注意事項再行本)

裝

訂

線

圖式

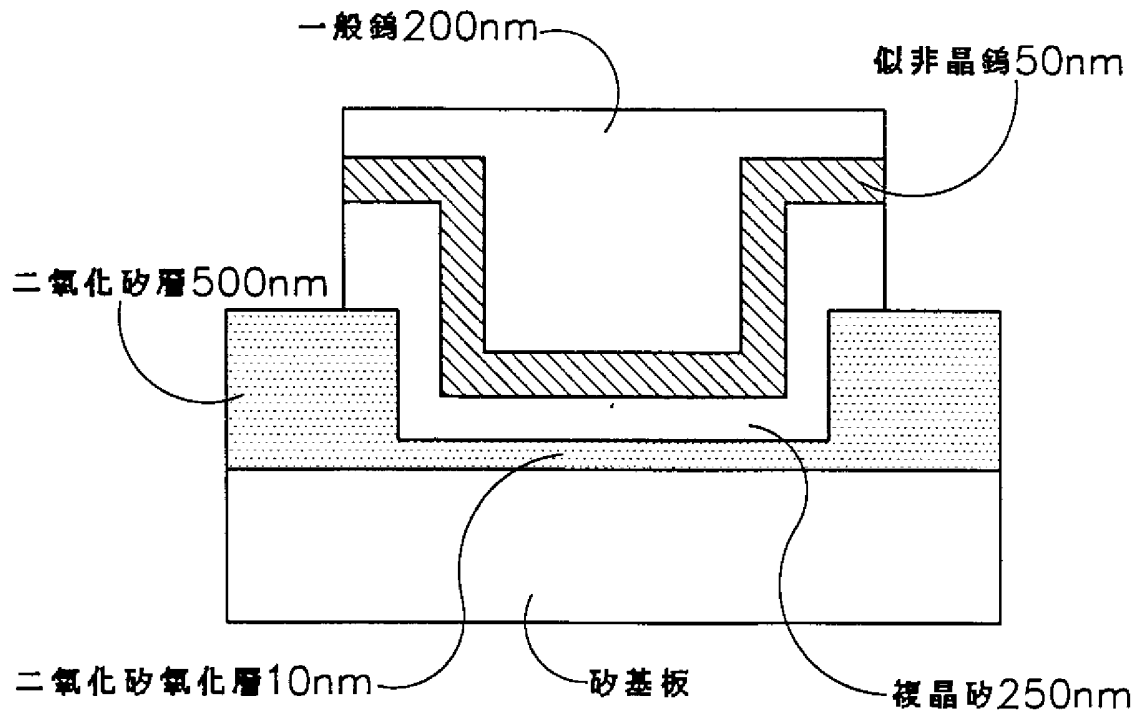


圖 二 A

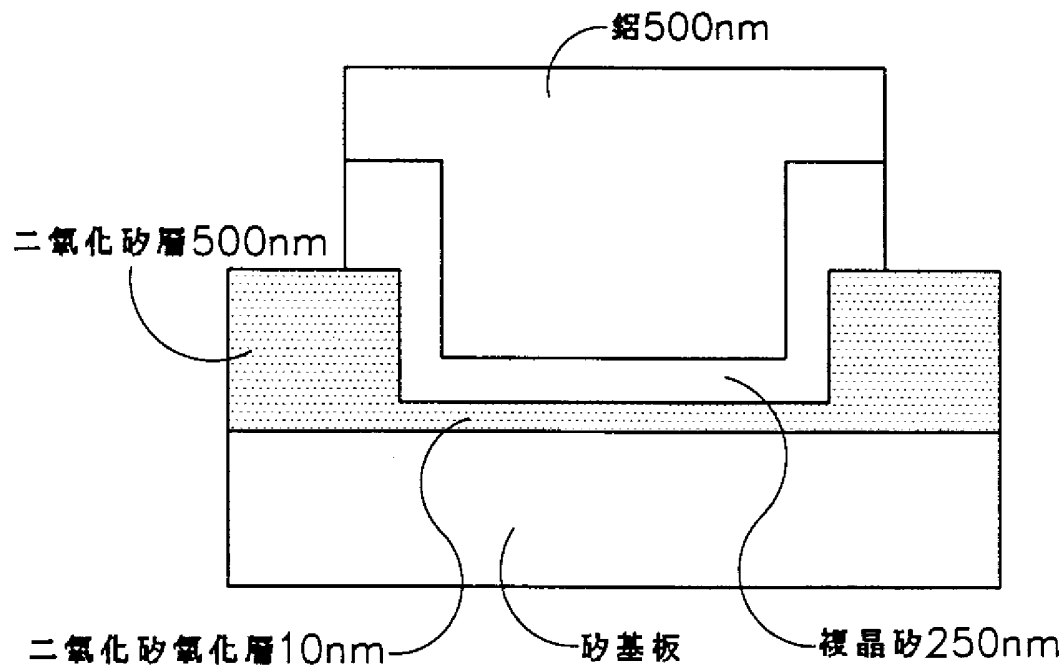


圖 二 B

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式

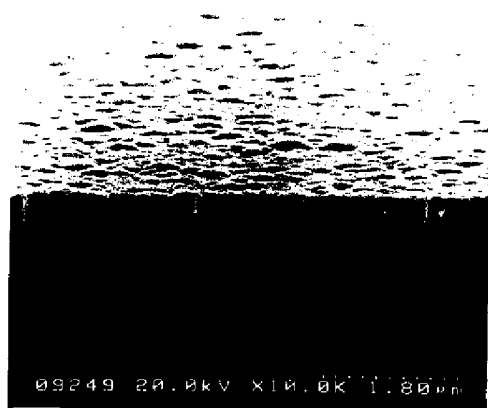


圖 三 A



圖 三 B

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式

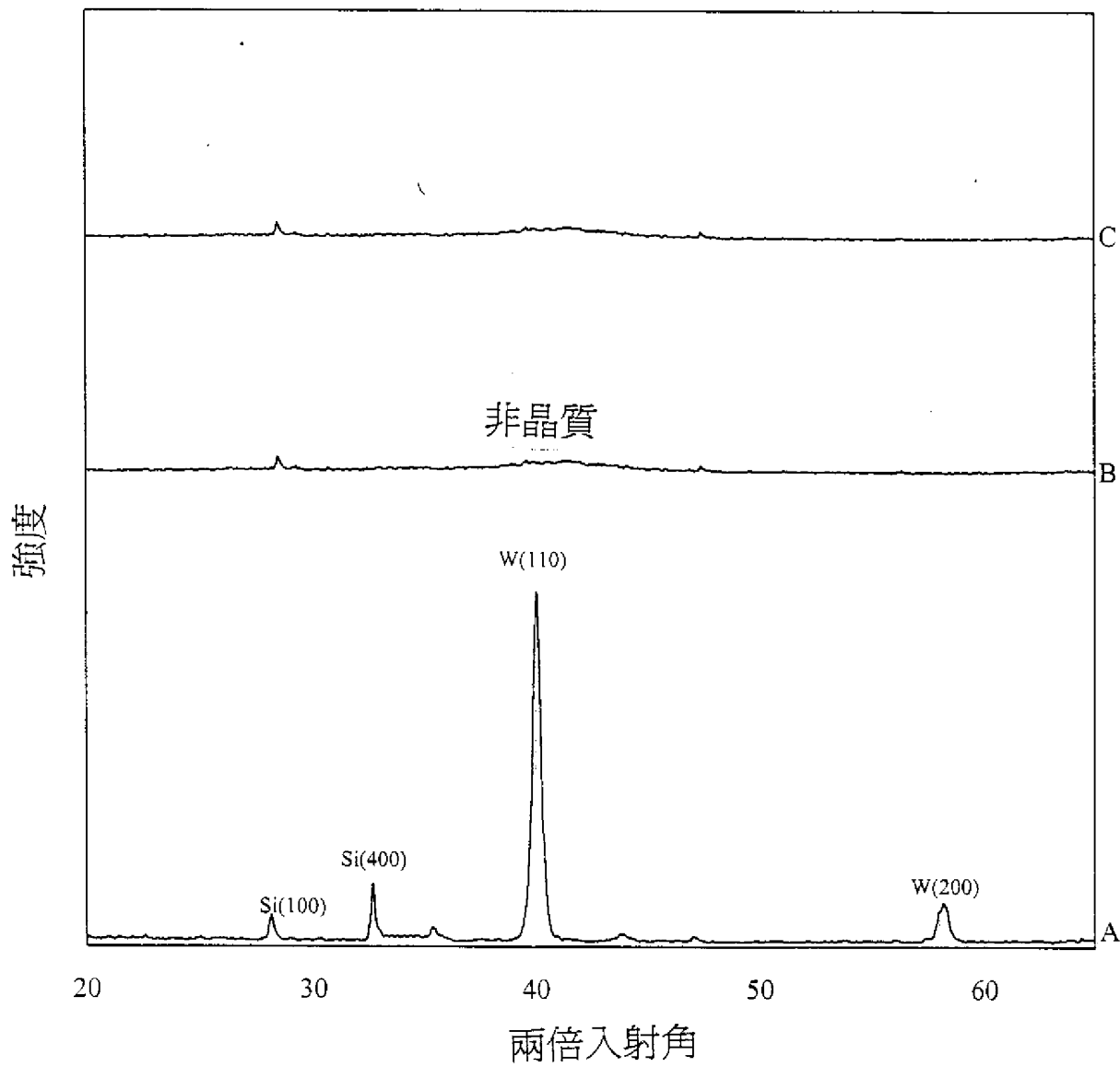


圖 四

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

圖式

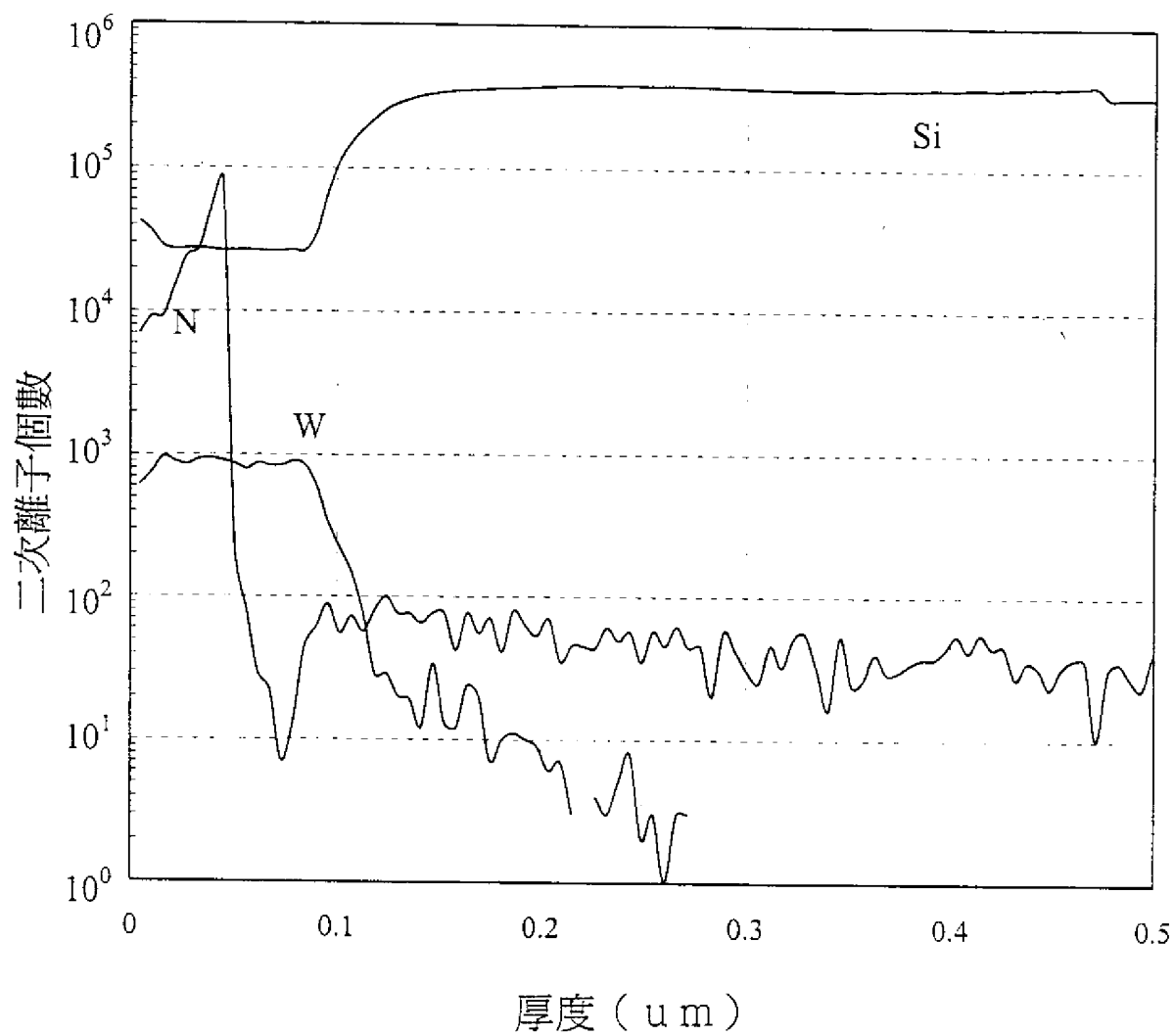


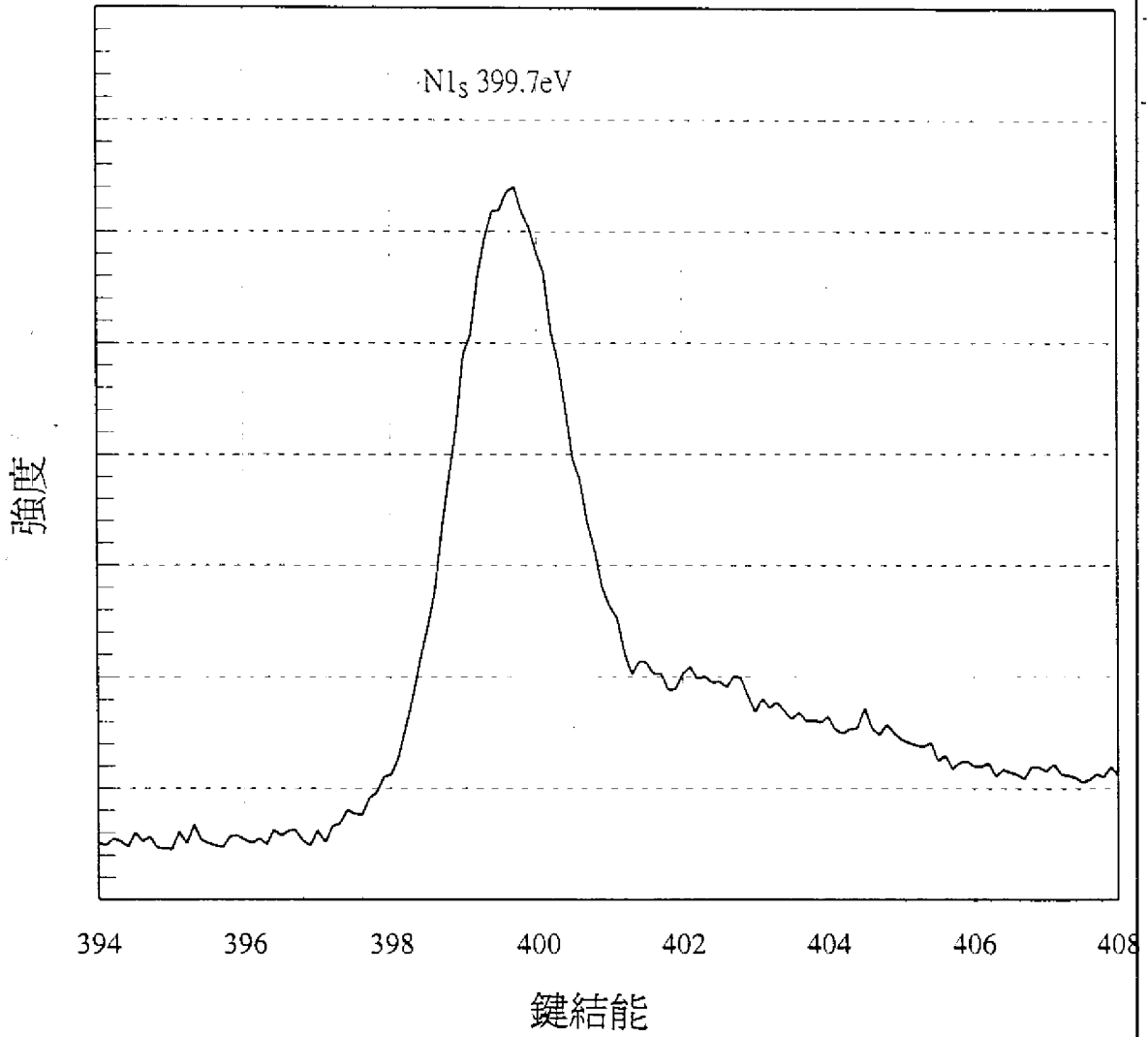
圖 五

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

圖式



(請先閱讀背面之注意事項再行裝製)

裝

訂

線

圖 六

圖式

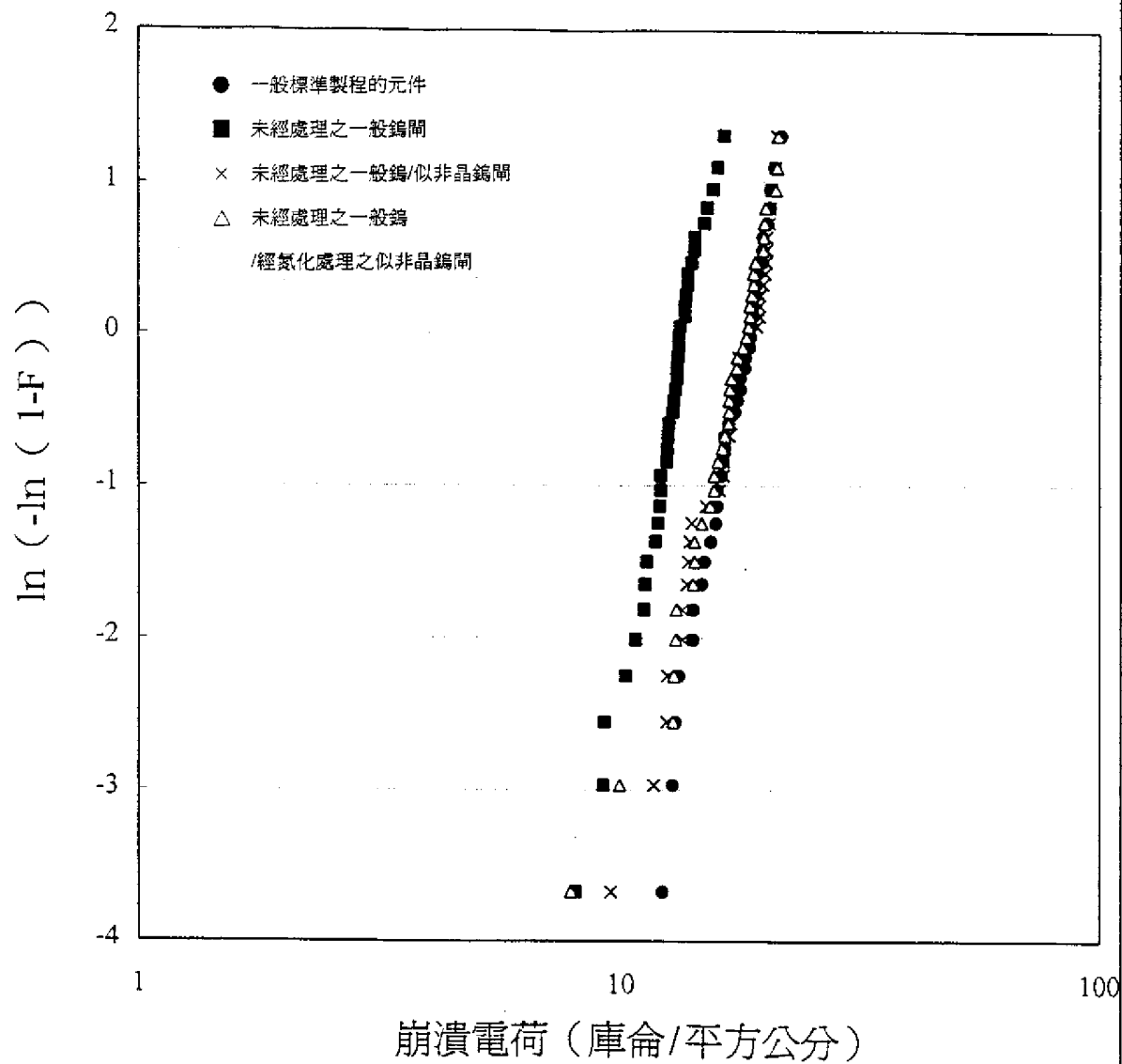


圖 七

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

以

圖式

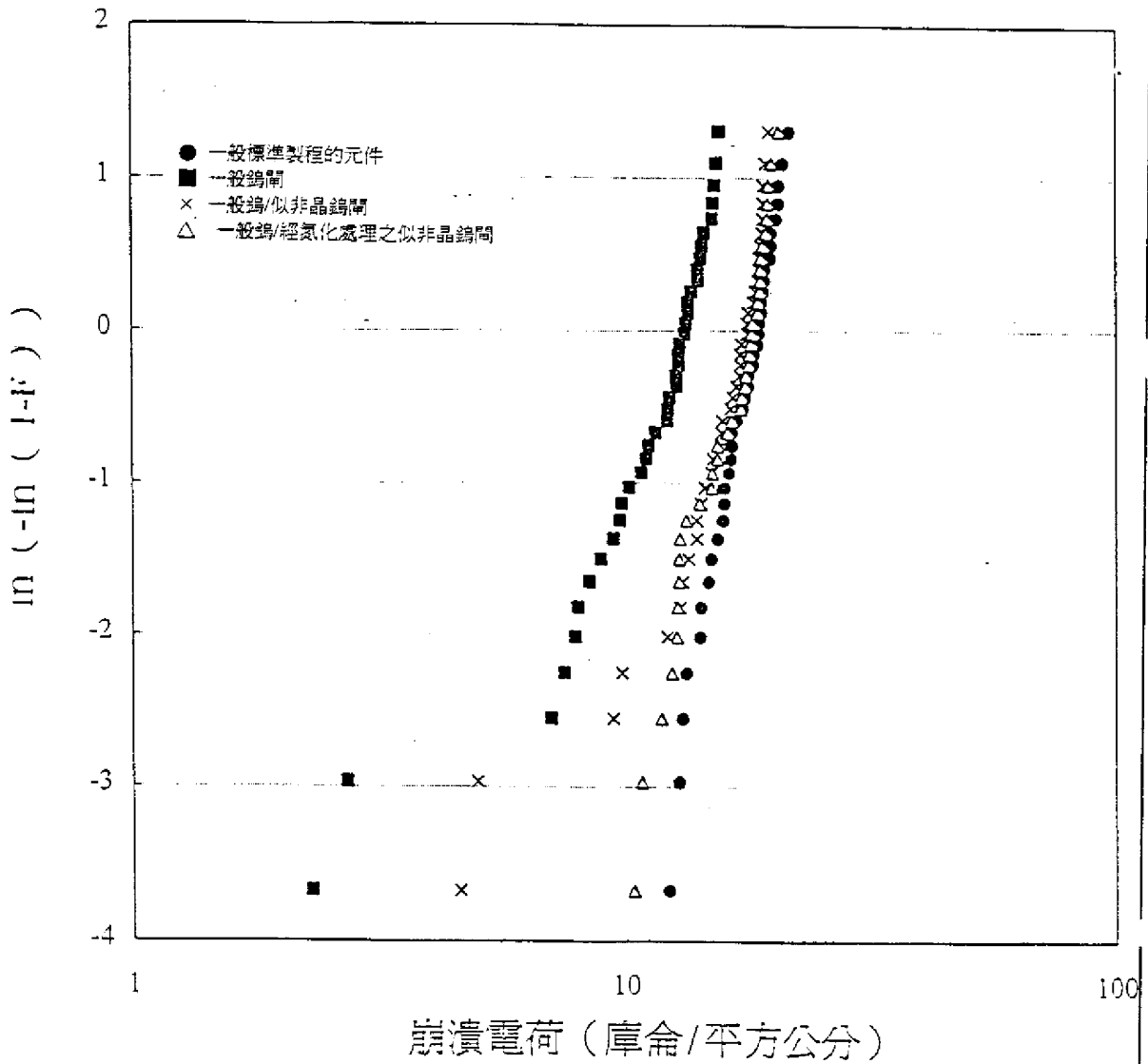


圖 八

圖式

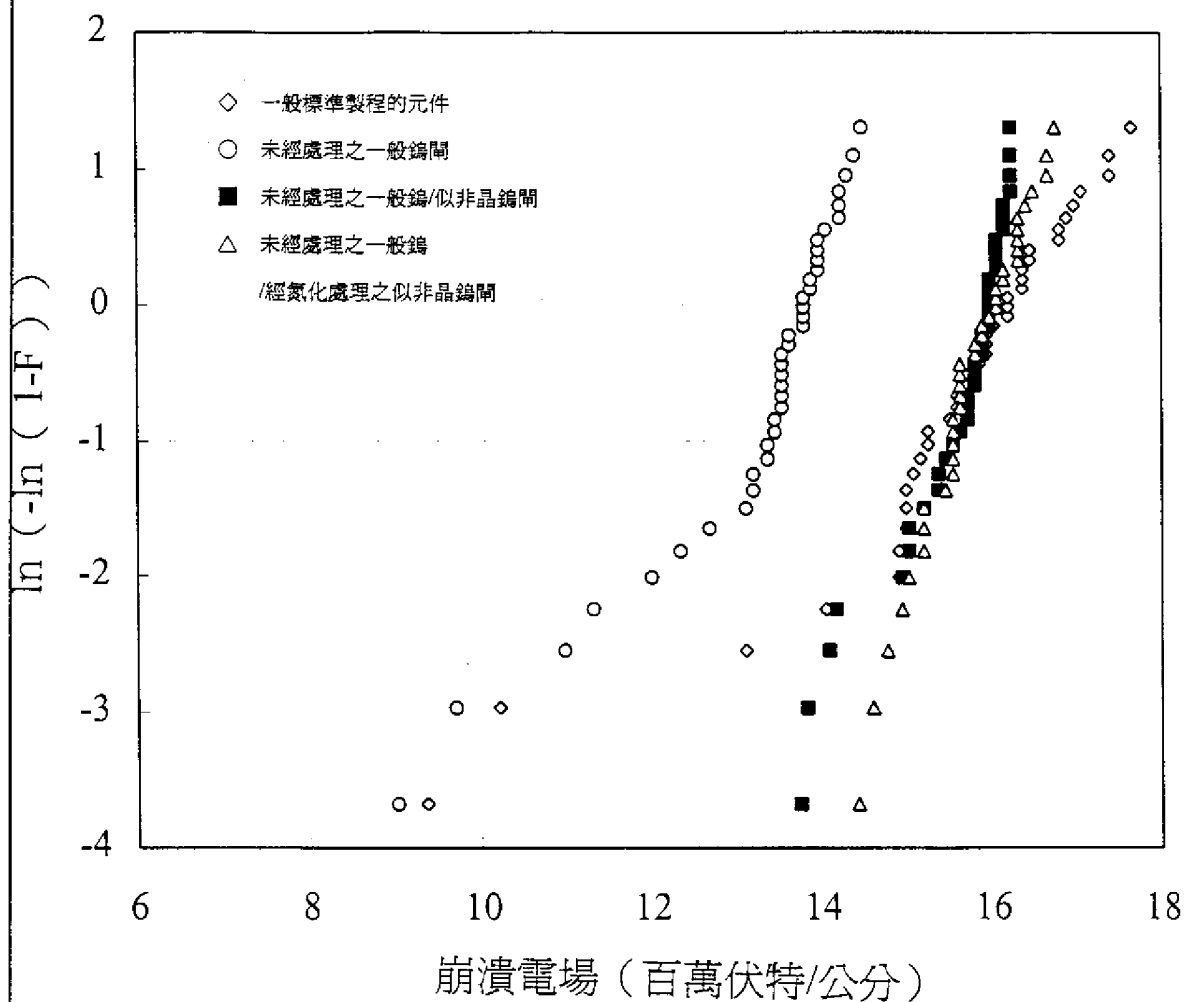


圖 九

圖式

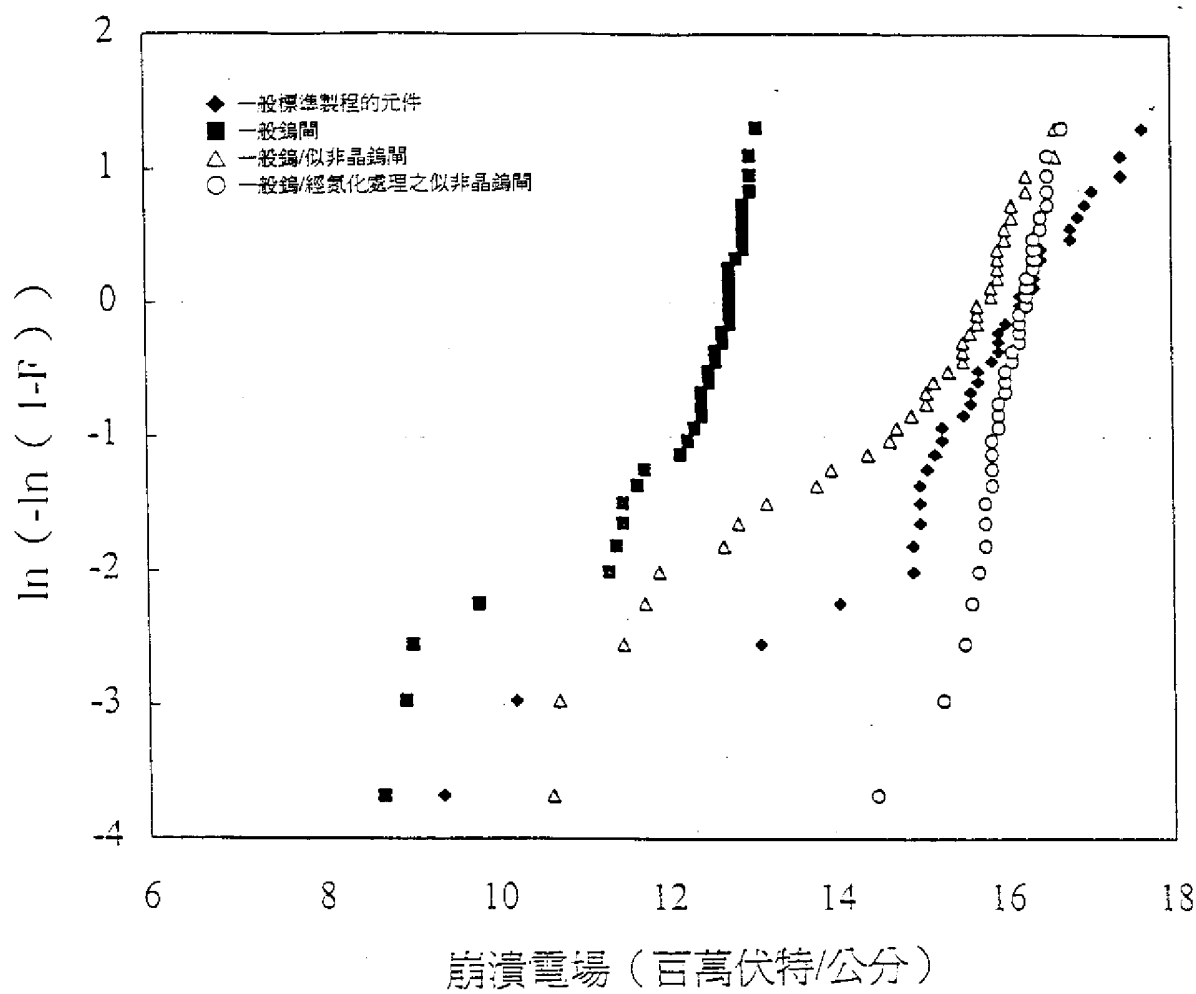


圖 十

圖式

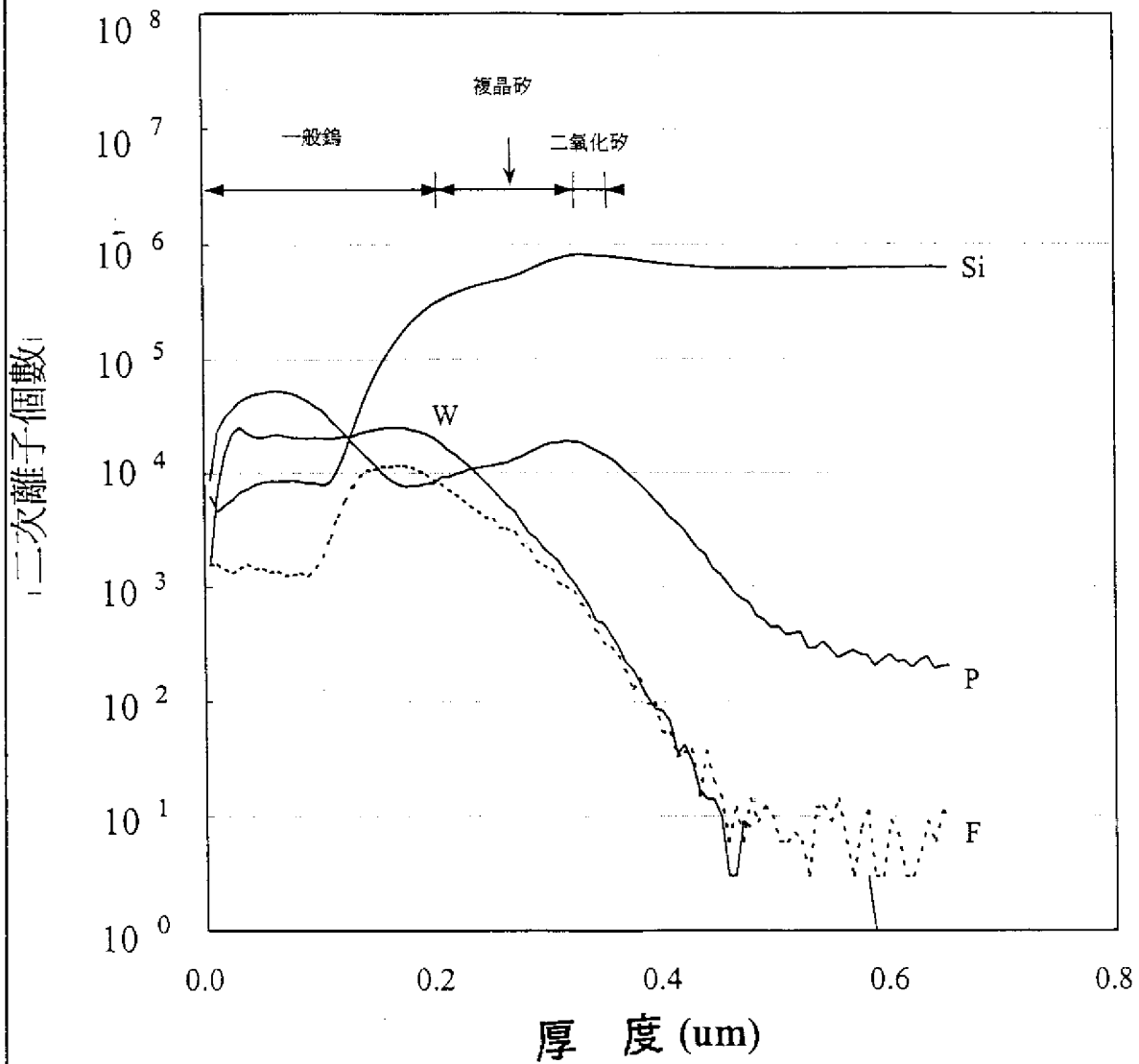


圖 十 一

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

圖式

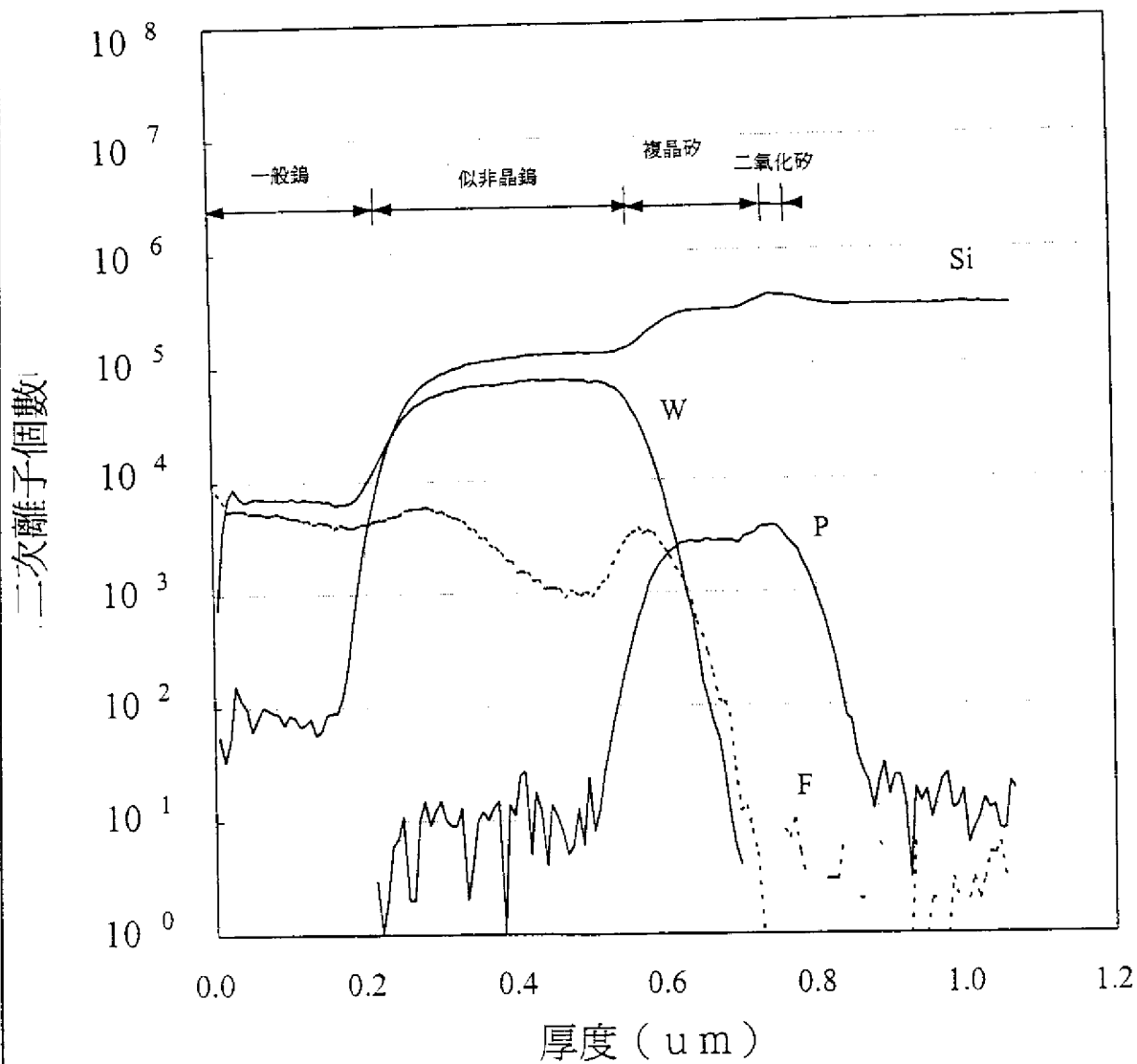


圖 十 二

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂

線

圖式

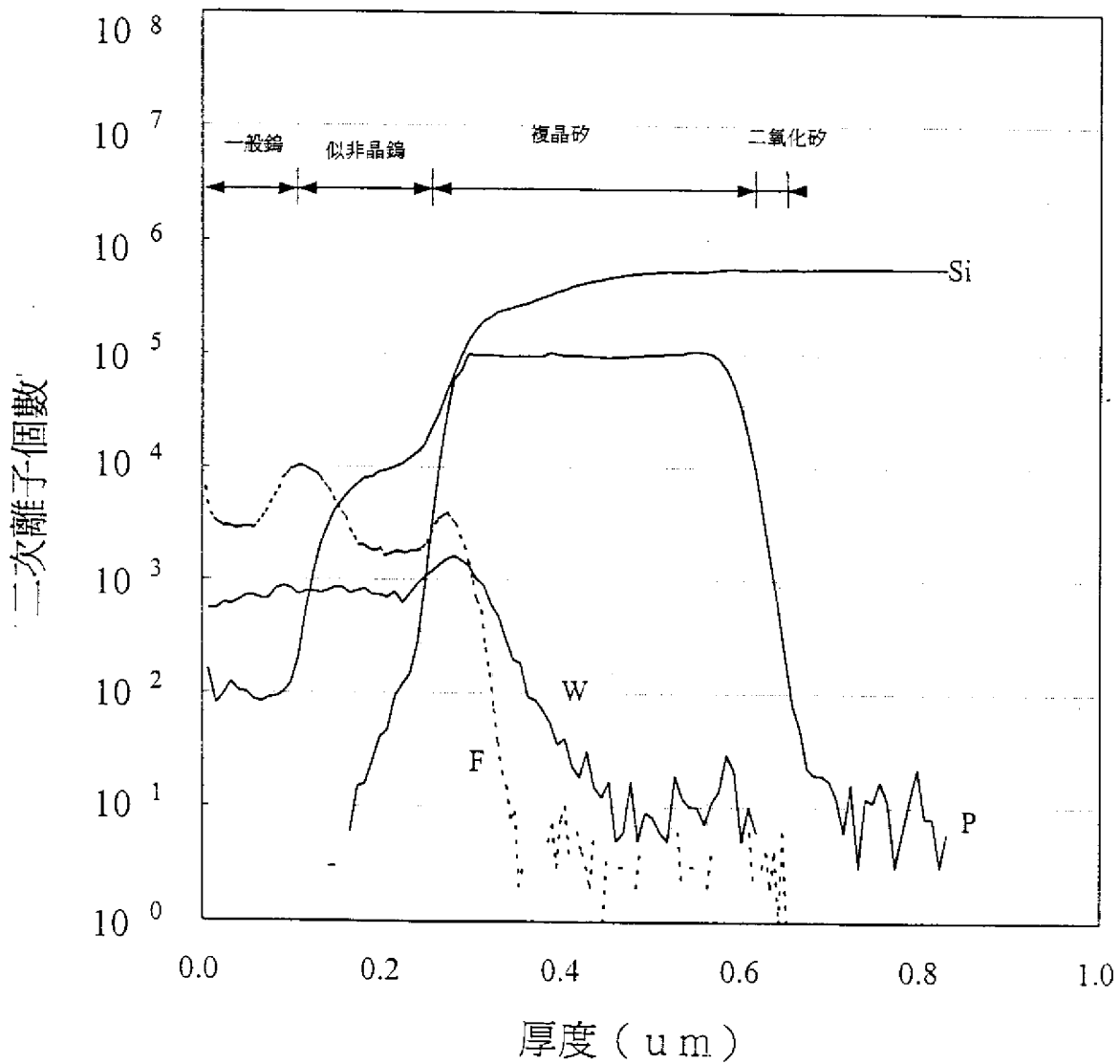


圖 十 三

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂