

306937

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權
 美 1994.6.3 08/253,366

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明範圍

本發明一般而言係關於電漿加強之化學蒸氣沉積 (PECVD)，以在基材上塗敷一個薄膜塗層，且更詳言之，係關於在基材表面上，於低的有效沉積溫度下所進行之 PECVD。又更詳言之，本發明係關於使用低溫 CVD 之含鈦薄膜之沉積。

發明背景

於積體電路 (IC) 之形成上，經常將含有金屬與類金屬元素之薄膜，沉積在基材表面上，例如半導體晶片上。將薄膜沉積，以在電路中及在 IC 之各種裝置之間，提供導電性與歐姆性接觸。例如，可將所想要之薄膜，塗敷至接觸之外露表面，或經由半導體晶片上之孔，使用通過此晶片上絕緣層之薄膜，以提供導電性材料之柱塞，以達到橫越此絕緣層製造相互連接之目的。

關於沉積金屬薄膜之一項習知方法，係為化學蒸氣沉積 (CVD)，其中係使用各種沉積或反應物氣體間之化學反應，使薄膜沉積在基材之表面上。於 CVD 中，係將反應物氣體泵進反應室內之基材附近，且此氣體隨後會在基材表面處反應，而造成一或多種反應副產物，其會在基材表面上形成薄膜。將沉積後留下之任何副產物，移離此室。雖然 CVD 為一種用以沉積薄膜之有用技術，但許多傳統 CVD 程序基本上均為熱程序，且需要超過 1000℃ 之溫度，以獲得必要之反應。此一沉積溫度經常是太高的，以致於在 IC 製造上是不實用的，此係由於高溫對於各種其他方面及構成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

IC之電裝置層具有影響所致。

特別是，IC組件之某些方面，會因暴露於正常情況下與傳統熱CVD程序有關聯之高溫而降級。例如，在IC之裝置層次下，有半導體摻雜劑之淺擴散，其會在IC內形成電裝置之連接。此摻雜劑通常首先在擴散步驟期間，使用熱進行擴散，因而，當IC在CVD期間受到高溫作用時，摻雜劑將會繼續擴散。此種進一步擴散是不期望的，因其會造成裝置之連接偏移，因而改變所形成之IC電特性。因此，對某些IC裝置而言，係避免使基材暴露在高於800℃之處理溫度下，且對其他更具溫度敏感性之裝置而言，其上限溫度可低達650℃。

再者，若於金屬相互連接或線路已塗敷至IC後，進行熱CVD，則此種溫度限制可能變得更加嚴重。例如，許多IC係利用鋁作為相互連接金屬。但是，當其受到高處理溫度作用時，各種不期望之孔隙與突起會在鋁中發生。因此，一旦相互連接之鋁已被沉積在IC上時，其可暴露之最高溫度為約500℃，且較佳上限溫度為400℃。因此，正如可瞭解者，一般期望在CVD程序期間，儘可能保持低沉積溫度。

因此，基材必須暴露之上限溫度，會阻止使用一些傳統熱CVD程序，此等程序在其他情況下，於製造IC上是極有用的。此種有用程序之一項良好實例，為鈦之化學蒸氣沉積。鈦典型上係用以在IC裝置之矽接觸之間提供歐姆接觸及金屬相互連接。鈦可從 $TiBr_4$ 、 $TiCl_4$ 或 TiI_4 ，使用

五、發明說明 (3)

CVD 方法，例如單分子熱解或氫還原，進行沉積。但是，關於此等熱程序所必須之溫度，係超過 1000°C ，且此一沉積溫度係太高以致於不實用於 IC 製造上。因此，鈦與含鈦薄膜之沉積，於積體電路之形成上，呈現一項問題。

有低溫物理技術，可用以將鈦沉積在對溫度敏感之基材上。濺射為一種此技術，其係涉及使用一種層材料標靶與一種離子化電漿。為濺射沉積一薄膜，使此標靶以電方式造成偏壓，且來自電漿之離子係被吸引至標靶，以轟擊此標靶及逐出標靶材料粒子。於是，此等粒子本身會在基材上，以累積方式沉積而成薄膜。例如，在將各種接觸或經由開孔被切成基材層次之後，可將鈦濺射在矽基材上。然後，可將此基材加熱至約 800°C ，以允許矽與鈦形成合金，及形成矽化鈦 (TiSi_2) 層。於鈦層沉積後，將過量鈦自基材之上方表面蝕離，而在各接觸點或孔洞之底部處留下 TiSi_2 。然後將金屬相互連接，直接沉積在 TiSi_2 上。

雖然物理濺射係在較低溫度下，提供鈦薄膜之沉積，但濺射程序有各種缺點。濺射作業通常會產生極不良階次覆蓋率。階次覆蓋率係定義為在一基材晶片上，於接觸點底部上之薄膜厚度，對此接觸點之側面或基材頂部表面上之薄膜厚度之比例。因此，為在一接觸點或孔洞之底部，濺射沉積預定量之鈦，必須在基材之上方表面或接觸點之側面上，沉積較大量經濺射之鈦。例如，為在接觸點之底部，使用濺射沉積 200Å 薄膜，則必須在基材之上方表面或接觸點之側面上，沉積 600Å 至 1000Å 薄膜層。由於過量

五、發明說明 (4)

鈦必須被蝕離，故當沉積含鈦之層時，濺射是浪費的且昂貴的。

再者，當接觸或孔洞之方向比增加時，使用濺射技術之接觸之階次覆蓋率會降低。一個接觸之方向比，係定義為接觸深度對接觸寬度之比例。因此，必須將一個較厚濺射薄膜，沉積在狹窄且深（高方向比）之接觸之頂部或側面上，以在該接觸之底部獲得特定薄膜厚度，此係與淺且寬接觸（低方向比）所必須者作比較。換言之，對於IC中之較小裝置尺寸而言，其係相應於高方向比之接觸與孔洞，則濺射是更無效且浪費的。於濺射沉積期間，在較小裝置上之降低的階次覆蓋率，會造成增加必須沉積之鈦量，因而增加經塗敷及經蝕離之鈦量，增加鈦沉積時間，及增加為移除過量鈦所必須之蝕刻時間。因此，當IC裝置幾何形狀持續縮小且方向比增加時，則藉濺射進行之含鈦層沉積，變得極昂貴。

另一方面，使用CVD程序，以沉積含鈦薄膜層，可使用幾乎100%階次覆蓋率達成。意即，在接觸點底部之薄膜厚度，大致等於其頂部表面上之厚度，幾乎不管被充填之接觸點或孔洞之方向比。但是，如上文所討論者，關於此種CVD程序所必須之溫度係太高，且會使IC之其他方面降級。因此，一般期望在低於800℃且較佳係低於650℃之溫度下，達成鈦CVD。再者，通常期望在IC製造上，對於用以沉積薄膜之任何CVD程序，降低其沉積溫度。

已在CVD程序上用以降低反應溫度之一項研究途徑，是

五、發明說明 (5)

將一或多種反應物氣體離子化。此一技術通常稱為電漿加強之化學蒸氣沉積 (PECVD)。雖然使用此一研究途徑，已可能稍微降低沉積溫度，但經離子化電漿粒子之高黏附係數，會使薄膜之階次覆蓋率降級。意即，反應物氣體之離子為高度反應性，且具有接觸與黏附在基材中之孔洞或接觸點之壁上之傾向。此等離子粒子不會向下潛移至接觸點之底部表面，此處係期望塗層，而非不一致地塗覆該接觸點之側面。這會造成增加之材料使用、沉積時間及蝕刻時間。因此，對於降低傳統高CVD溫度與達成良好階次覆蓋率及薄膜一致性而言，使用離子化反應物氣體之PECVD，尚非一種完全合適之解決方式。

此外，當使用CVD程序以塗敷薄膜時，一般期望均勻地沉積此薄膜。為如此做，例如，塗敷一個鎢(W)之均勻薄膜，則必須將反應物氣體之均勻供料，橫越基材表面供應，且應將已耗用之氣體及反應副產物，移離被塗佈之表面。關於此點，先前技藝CVD程序又再一次進行得不怎麼成功。詳言之，在已知CVD程序中，於反應氣體流動中之亂流，會抑制此塗佈程序之效率與均勻性，並使反應室內污染物之沉積與潛移作用惡化。於鎢CVD程序中，係採用六氟化鎢(WF₆)作為反應物氣體。六氟化鎢是極昂貴的，且因此，當反應物氣體利用效率很低時，正如在先前技藝CVD程序中之情況，則整個處理成本係顯著地增加。因此，仍需要一種CVD程序，其具有經改良之氣體流動及降低之氣體亂流，以更有效且更均勻地供應反應氣體，並從被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

塗佈之基材表面上移除反應副產物。

因此，可在較低有效溫度下達成之 CVD 程序，係為期望的。進一步期望有一種能夠提供良好階次覆蓋率之低溫沉積。更進一步期望有一種 PECVD 程序，其會產生均勻薄膜厚度及反應物氣體之有效利用性。因此，本發明係著重於此等目的，及目前可利用之各種 CVD 與 PECVD 程序之各項缺點。再者，本發明係特別著重於與使用 CVD 沉積鈦與含鈦薄膜有關聯之困難。

發明摘述

本發明之 CVD 裝置與方法，係克服或排除與許多目前可利用之熱 CVD 與 PECVD 裝置與方法有關聯之高溫及氣體流動缺點。詳言之，當與傳統熱 CVD 程序比較時，本發明係在實質上較低溫度下，達成含鈦薄膜之沉積。再者，於如此進行時，本發明並未危害到所形成薄膜層之一致性，且可有效利用經活化及反應物氣體，同時減少基材表面上之氣體亂流。

本發明之低溫沉積，係以兩種替代方法達成。第一種方法係利用上游、遠距產生電漿。此電漿係藉旋轉式感受器，向下泵送至基材，並在其運行至基材時消失，以致使主要經活化之氣體基團存在。此氣體基團會與未被激發之反應物氣體合併，而藉 CVD 技術在基材上沉積薄膜層。此旋轉式感受器之泵送，會使氣體粒子回流與碰撞降至最低，而產生有用百分比之基團。

第二種方法係利用一種 RF 簇射頭設計，其會產生一種極

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

靠近基材表面之濃縮電漿。所有此等氣體，意即電漿與反應物氣體，均通過RF簇射頭電極並被激發。由於感受器係充作另一個電極，故此RF簇射頭與感受器係形成一種平行板電極組態。使用此RF電極方法，於基材上，在化學蒸氣沉積中所使用之電漿氣體，係含有對表面反應貢獻能量之離子與基團之混合物。

更詳言之，本發明之一種CVD方法，係利用一種電漿來源，以在基材晶片之上游，產生一種含有氣體之各種經激發粒子之氣體電漿，包括帶電荷離子及經激發之電中性基團，以及自由電子。此電漿氣體之經激發粒子，及主要是經激發之基團粒子，在其有機會合併而形成中性分子之前，係被帶到其表面上。經激發基團係以化學方式與一或多種反應物氣體反應，而在基材上形成薄膜。經激發之基團會對表面反應供應能量，以致使CVD可根據本發明之原理，於實質上低於傳統CVD方法所需之溫度下使用。

為防止與使用離子化粒子之傳統PECVD有關聯之粒子黏附作用及降低之層一致性，本發明之上游方法係在基材上主要利用電中性、活化基團，其會產生一致、均勻薄膜。但是，此種經活化氣體基團之壽命是很短的，因其會尋找而再結合成低能量、安定分子結構。如上述，本發明係提供經活化氣體基團之有效使用，其方式是在其中顯著數目基團能夠再結合而形成最初安定氣體分子之前，將基團帶至基材表面。為有效輸送此等基團，本發明係利用一種旋轉式感受器，其會支撐及旋轉此基材，及在基材方向上建

五、發明說明 (8)

立一個向下泵送作用。此旋轉式感受器會泵送此基團至基材表面上。

將一或多種反應物氣體引進高於基材表面之沉積區域，以使與經活化之氣體基團混合。旋轉式感受器之向下泵送作用，會同時抽取基團與反應物氣體之混合物，朝向基材表面。於基材表面上，基團與反應性氣體之混合物，會以實質上均勻層狀流動型式，從基材之中央輻射狀朝外流動，且經激發之基團會在表面反應中與反應物氣體粒子反應，這會造成薄層被沉積在基材表面上。

經活化之基團會對表面反應供應能量，於是降低所需之能量，例如熱能，其係為在基材表面上發生化學反應所必須的。因此，與藉由傳統CVD程序所需之溫度相較，此沉積係在實質上較低溫度下發生。例如，使用本發明之含鈦層之沉積，可在600℃或較低溫度下達成，而對一些傳統熱CVD程序而言則為1000℃。

藉由旋轉式感受器所建立之獨特泵送作用與層狀氣體流動，係確保在基材表面上之有用基團密度。例如，藉由使用500至50,000 sccm（標準立方厘米每分鐘）間之氣體流動，0至1,000 rpm之感受器旋轉速率，於0.5與10托間之反應室壓力，及在1至20 sccm間之反應物氣體流速，則本發明已在低於650℃之溫度下，從CVD技術產生薄膜。上游電漿可使用RF信號或微波信號造成激發。因此，當此電漿在高達2.54 GHz且低達13.56 KHz之頻率下激發時，已發現本發明會產生期望結果。

五、發明說明(9)

藉旋轉式感受器所建立之層狀型式，會使得在基材表面上之氣體粒子回流及隨後之基團重組降至最低，且因此，有更多經活化之基團，可在基材表面上供低溫CVD程序使用。此外，在本發明之方法中，增加感受器之旋轉速率，會增加基材表面上之沉積速率。由於活化基團與藉由旋轉式感受器泵送作用所產生之層狀流動之獨特組合，故本發明沉積速率之增加會超過單獨由於增加泵送作用所造成在基材表面上於分子反應物上之增加所達成之情況。意即，增加感受器之旋轉速率，會達成超過僅在較高速率下抽取反應物氣體朝向基材所達成之情況；其進一步使得基團之重組降至最低，因而在基材表面上提供更多可利用之基團。此種在基團輸送至基材表面上之加強作用，係為PECVD程序上之一項重要進步。其允許在上游或距基材很遠處所形成之大多數基團，被帶至基材表面上，以致其係在表面沉積反應中發生，而無大量基團重組損失。此種加強作用及隨後在表面反應上增加能量，因而，允許此反應在甚至更低之沉積溫度下發生。

對本發明之RF電極電漿產生方法而言，電漿氣體係被輸送至鄰近基材表面，利用一種氣體分散用之簇射頭進行，此簇射頭係使用RF能量造成偏壓，以充作一個電極。一種支撐基材之感受器，係充作另一個平行電極。此RF簇射頭／電極會產生一種極靠近基材表面之濃縮電漿，同時連接至該簇射頭之氣體輸送圓柱體係確保均勻氣體流至電漿。電漿之接近基材，係確保充裕密度之活化基團與離子，供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

表面反應使用。意即，氣體基團與氣體離子係合併使用於RF簇射頭／電極方法中。利用此簇射頭／電極，則在所產生之電漿與基材間，低於1英吋之間隔有可能產生所期望之CVD薄膜。再者，此RF簇射頭／電極方法，會使電漿保持集中在簇射頭下方，且靠近基材，以提供有效沉積。此RF簇射頭係在13.56 MHz至低達450 KHz之RF頻率下使用。

雖然本發明可使用多種不同電漿氣體與反應物氣體進行，但已發現本發明特別可用以將含鈦薄膜，例如純鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)及／或矽化鈦(TiSi₂)薄膜，沉積於基材上，使用含有氫與氮及／或解離之四氯化鈦(TiCl₄)及氨(NH₃)之基團與離子之電漿進行。可將一種稀釋劑，例如氫氣，與電漿氣體混合。除了H₂、N₂及NH₃以外之不同電漿氣體，亦可根據本發明之原理，用以供應基團與離子至根據本發明之表面反應。

在一項特殊具體實施例中，已發現本發明可用以將鈦薄膜沉積在基材上之鋁層上方。根據本發明之沉積溫度係足夠低，以致鋁層於沉積期間不會因再流動而受傷害。

於另一項特殊具體實施例中，已發現本發明可用以在一種具有氧化物(氧化矽)層場之基材上產生鈦之選擇性沉積，該氧化物層係具有孔洞進入下方矽層之造型。於某些情況下，已發現鈦僅沉積在孔洞中之矽層上，而非顯著沉積在該氧化物場上。

根據本發明之各種硬體具體實施例，電漿可使用來自各

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

種能量來源之能量產生，包括微波與射頻 (RF) 來源。一種硬體具體實施例，係利用一種簇射頭 / 電極，其係使用 RF 能量造成偏壓，以產生電漿。一種可能的上游電漿具體實施例，係利用一種市購可得之電漿來源，其具有環繞著電漿區域之 RF 線圈。又另一種具體實施例，係利用一種上游微波電漿來源，其係使用微波能量，以遠距激發電漿。然後將此遠距電漿沿著一支管子泵送，於此處形成活化基團。於離開此管子並進入沉積室後，藉旋轉式感受器使基團與反應物氣體混合，並抽取至基材表面。

本發明及其特殊優點與特徵，現在於下文詳述並參考附圖。

附圖簡述

圖 1 為使用微波能量實際進行本發明方法所使用之上游電漿加強沉積室之一項具體實施例之側面及部份橫截面圖。

圖 1A 為使用微波能量之上游電漿加強沉積室之一種替代具體實施例圖。

圖 2 為使用 RF 簇射頭 / 電極實際進行本發明方法所使用之沉積室之一項具體實施例之側面及部份橫截面圖。

圖 2A 為圖 2 構造之更詳細圖。

圖 2B 為圖 2 構造之替代具體實施例。

圖 3 為使用 RF 能量之上游電漿加強沉積室之第二種具體實施例之側面與部份橫截面圖。

圖 4A 與 4B 個別為使用與未使用本發明上游活化基團進行

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

沉積所必須之活化能量之 Arrhenius 函數圖。

圖 5 為個別使用與未使用上游活化基團下，作為旋轉速率增加之函數之沉積速率增加圖。

圖 6 為一顯微照片，顯示在覆蓋於矽基材上方之氧化矽層中所成型之孔洞上，鈦薄膜之選擇性沉積。

- 5 代表反應器；
- 10 代表反應室罩框；
- 12 代表反應空間；
- 14 代表石英管；
- 15 代表 90° 彎管；
- 16 代表長部份；
- 18 代表小的直區段；
- 19 代表出口端；
- 20 代表旋轉感受器；
- 21 代表機軸；
- 22 代表支撐基材；
- 23 代表基材表面；
- 24 代表微波能量來源；
- 26 代表微波導波管；
- 27 代表微波能量；
- 28 代表通過區域；
- 29 代表氣流；
- 30 代表垂直可調整簇射頭；
- 32 代表排氣孔；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

- 40 代表反應器；
- 42 代表沈積室罩框；
- 43 代表罩框蓋；
- 44 代表反應空間；
- 46 代表旋轉式感受器；
- 48 代表基材；
- 49 代表基材表面；
- 50 代表圓柱組裝；
- 51 代表圓柱體；
- 52 代表簇射頭；
- 53 代表下方表面；
- 54 代表氣體注入環；
- 56 代表多個環孔；
- 57 代表RF電源；
- 58 代表進料管線組裝；
- 60 代表絕緣環；
- 62 代表多個分散孔；
- 64 代表管線；
- 65 代表氣體混物流線；
- 66 代表氣體注入環；
- 100 代表反應器；
- 102 代表反應室罩框；
- 104 代表反應空間；
- 106 代表垂直石英管；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

- 108 代表微波導波結構；
- 110 代表水平區段；
- 112 代表微波來源；
- 114 代表斜角導波區段；
- 115 代表覆蓋板；
- 116 代表垂直導波區段；
- 118 代表板；
- 120 代表出口端；
- 122 代表氣體分散簇射頭；
- 124 代表石英絕緣環；
- 128 代表反應物氣體環或分散環；
- 130 代表來源管線；
- 132 代表旋轉式感受器；
- 134 代表基材；
- 138 代表排氣孔；
- 142 代表 RF 簇射頭 / 電極裝置；
- 144 代表 RF 線芯柱；
- 146 代表上方表面；
- 148 代表 RF 線；
- 149 代表焊接點；
- 150 代表管件之附加長度；
- 152 代表肩部凸緣；
- 154 和 156 代表陶瓷隔離管；
- 158 代表氣體分配器蓋；

五、發明說明()

- 160 代表陶瓷密封板；
- 162 代表兩個不銹鋼夾；
- 164 代表彈簧墊圈／螺釘組裝；
- 166 代表不銹鋼套圈；
- 168 代表O型環；
- 170 代表陶瓷密封體；
- 172 代表O型環；
- 174 代表向下延伸之環形凸緣；
- 176 代表下端；
- 178 代表中央空間；
- 180 代表冷卻夾套；
- 182和183代表O型環機軸密封；
- 184和185代表TEFLON壓縮配件；
- 186 代表TEFLON管件；
- 188 代表帽蓋；
- 190 代表填充管；
- 192 代表螺釘；
- 194和196代表兩個聯鎖陶瓷隔離套筒；
- 198 代表螺釘；
- 200 代表經屏蔽之RF供應纜；
- 202和204代表UHF連接器；
- 206 代表規管電線；
- 208 代表不銹鋼機軸套環；
- 210 代表接地之金屬屏蔽；

五、發明說明()

- 212 代表聚合體帽蓋；
- 220 代表 CVD 裝置；
- 222 代表 RF 簇射頭 / 電極；
- 224 代表 RF 進料線組裝；
- 226 代表圓柱組裝；
- 228 代表基材；
- 230 代表感受器；
- 232 代表罩框蓋；
- 234 代表 RF 供應組裝；
- 236 代表加熱管組裝；
- 237 代表冷卻夾套；
- 238 代表石英圓柱體；
- 239 代表氣體分配器蓋；
- 240 代表階梯狀孔；
- 241 代表密封組裝；
- 242 代表上端；
- 243 和 244 代表 O 型環；
- 246 代表下端；
- 248 代表環形凹口；
- 250 代表周圍邊緣；
- 252 代表芯柱；
- 254 代表 RF 線管件；
- 255 代表焊接點；
- 256 代表單一 RF 線；

五、發明說明 ()

- 258 代表套環；
- 260 代表環形凹口；
- 262和264代表氣體電環或環；
- 266 代表稍微之奇奇；
- 268 代表大致圓形之陶瓷盤；
- 270和271代表支撐離套筒；
- 272 代表絕緣層；
- 280 代表沈積室；
- 282 代表電漿來源；
- 284 代表罩框；
- 286 代表電漿產生區域；
- 287和288代表氣體輸入管線；
- 289和290代表氣體環；
- 292 代表 RF 線圈；
- 294 代表 RF 來源；
- 296 代表沈積區域；
- 298 代表垂直可調整之氣體簇射頭；
- 300 代表基材；及
- 302 代表旋轉式感受器。

發明詳述

本發明係包括利用活化氣體基團及／或活化氣體基團與離子，以達成低溫 CVD 之方法與裝置。活化離子與基團之適切使用，及所造成之低溫 CVD 方法，需要在基材表面上具有有效密度之基團及／或離子。根據本發明係使用一種

五、發明說明()

旋轉式感受器，其使得基材在沉積室內部旋轉，並使活化氣體基團向下抽取至基材表面。基團與反應物氣體係參與基材上之表面反應，以沉積薄膜。此等活化、電中性基團及荷電離子會對表面反應貢獻能量，以致使在一種化學蒸氣技術中，於實質上低於使用熱CVD技術所可能之溫度下，將薄膜沉積在基材表面上。而且，由於離子與基團係被電漿活化，故需要較少熱能即可完成表面反應。

較佳情況是，在上游電漿產生中，主要基團係存在於基材表面上，以參與低溫表面反應。藉感受器所建立之層狀氣體流動，會使活化基團之碰撞及隨後重組成安定分子之情況降低，以致有用密度之基團係被輸送至基材表面，以發生表面反應及隨後形成薄膜。使用RF簇射頭／電極方法，電漿可在極靠近基材處產生，如進一步於下文中討論者，因而加強活化離子與基團之有效使用。本發明係產生一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

種 CVD 技術，在與傳統熱 CVD 技術比較下，其可在極低溫度下達成，因而使其可實用於需要低沉積溫度之積體電路製造上。再者，本發明之方法係達成經改良之階次覆蓋率及薄膜一致性，優於濺射沉積技術及其他 CVD 技術。本發明可藉低溫 CVD，用以沉積各種不同薄膜；但是，其特別可用以在低溫下沉積含鈦薄膜，例如氮化鈦 (TiN)，及尤其是純鈦金屬。

圖 1 顯示上游電漿來源之一項具體實施例，使用一種旋轉式感受器以實際進行本發明之上游電漿加強 CVD。圖 1 之具體實施例，係利用一種微波電漿來源以產生上游反應物氣體電漿，自其中抽取必須之活化基團。反應器 5 係包括一個圍繞著反應空間 12 之反應室罩框 10。此罩框 10 可以控制方式經抽空真至進行本發明所要之內部沉積壓力。欲被激發之電漿氣體，例如，氫氣 (H₂)、氮氣 (N₂) 及／或氨 (NH₃)，係經過石英管 14 被引進空間 12。電漿管 14 為 L 型，並具有長部份 16，此部份係大致水平延伸，直到其抵達 90° 彎管 15 為止。於 90° 彎管 15 後，一個小的直區段 18 係垂直向下延伸，並具有一個在空間 12 中開放之出口端 19。罩框 10 亦含有一個旋轉感受器 20，其係在聯結至馬達 (未示出) 之機軸 21 上旋轉，以致使其旋轉速度可以調整。感受器 20 係在反應空間 10 中支撐基材 22。一個溫度控制裝置 (未示出) 係聯結至感受器 20，其係用以加熱基材 22 至所期望之溫度。一種包括旋轉式感受器，用以進行本發明方法之適當反應器實例為旋轉盤反應器，可得自材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

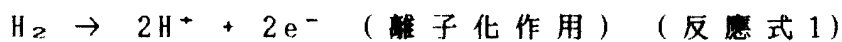
線

五、發明說明(14)

研究公司 (MRC) (Phoenix Arizona)。

一個微波能量來源 24 係經過微波導波管 26，聯結至電漿管 14。此導波管 26 會傳播微波能量 27，從來源 24 至管 14，以在管 14 內部界定出激發區域 28。電漿氣體係於末端 13 引進管 14，並沿著管 14 之長度運行，通過區域 28，其中微波能量 22 係被氣體吸收，以使氣體激發而形成電漿。於管 14 中所產生之電漿係含有各種活化粒子，包括離子與活化、電中性基團。例如，若將氫氣 (H_2) 引進管 14 中，則會產生含有自由電子 (e^-)、氫離子 (H^+) 及電中性、經活化氫基團 (H^*) 之氫電漿，而氮氣 (N_2) 則產生電子、氮離子 (N^-) 及活化基團 (N^*)。氨氣 (NH_3) 亦可用以產生氫 H^* 與氮 N^* 之基團。但是，正如下文更詳細討論者， NH_3 會與一些反應物氣體 (例如 $TiCl_4$ 反應)，而形成一種不想要之加成物。因此，較佳係使純 H_2 及 / 或 N_2 激發，並用以達成低溫 CVD。

利用氫氣 (H_2) 作為電漿氣體，則電漿之產生會造成基團 H^* 以及離子化之產生，如下述：



當經激發之氣體電漿沿著管 34 之水平區段運行時，重組作用係根據下列反應 2 進行，此時電漿會消失，並經過氫離子與自由電子之組合而產生另外之氫基團 H^* 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)



當時間進展時，可能根據反應式 3 發生第二次重組。第二次重組會產生不活性、安定氫氣體分子，其不會對表面反應貢獻反應能量。因此，在其重組之前，使活化基團輸送至基材 22 之表面 23，是很重要的。



氫基團 H^* 及電漿之任何其他其餘氣體粒子，係環繞管 14 之 90° 彎管 15 運行，並藉由感受器 20 之旋轉，沿著垂直區段 18 向下抽取，及經過出口 19 離開而進入反應空間 12。旋轉式感受器 20，會在基材 22 之方向上，產生一種向下泵送作用。此泵送作用會產生一種層狀流動之氣體，覆蓋在晶片表面 23 上方，如箭頭 29 所示。

較佳情況是，感受器 20 係經操作以達成相配之氣體流動狀態。在一種相配之氣體流動中，藉 Q-1 所指示之向下方向上之氣體流動速率，係等於藉由 Q-2 所指示之水平方向上之氣體流動速率。當此兩種氣體流動速率相等時，即發生相配流動。相配流動之其他討論事項，係揭示於待審之申請案中，標題為 "一種在低溫下進行氮化鈦薄膜之化學蒸氣沉積之方法"，序號 08/131,900，1993 年 10 月 5 日提出申請，此申請案係併於本文供參考。

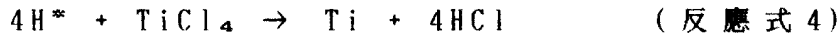
對於一種根據本發明原理之有效 CVD 反應而言，一般期

五、發明說明 (16)

望抵達基材 22 之電漿氣體，含有大百分比之基團，且較佳為 80% 或更多活化基團，以組成計。此一高基團組成物，需要在最小重組下，將電漿氣體向下抽取至基材 22。基團之最大利用性，係藉由旋轉式感受器 20 所建立之層狀流動達成。已經由實驗測定出感受器 20 之層狀流動型式，會使得氣體反應物之回流降至最低，且特別是使得活化氣體基團在基材表面 23 上之回流降至最低。於是，經極小化之回流，會使得活化基團之氣相碰撞降至最低，及因此，降低基團重組而形成安定分子之速率。意即， H^* 根據上文反應式 3 重組成 H_2 之量會降低。結果，有較大密度之有用活化基團可在基材表面 23 上供利用，以對化學表面反應供應能量，及降低薄膜之化學蒸氣沉積中所需之熱能。於是，本發明係有效地降低沉積溫度。

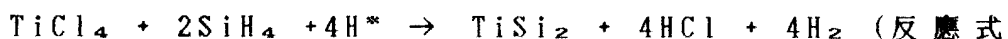
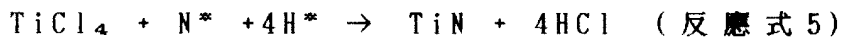
當氣體基團被引進空間 12 中時，即引進反應物氣體，例如經由圖 1 中所示之垂直可調整簇射頭 30。例如，為沉積含鈦薄膜，故引進一種四鹵化鈦氣體，例如四氯化鈦 ($TiCl_4$)、四溴化鈦 ($TiBr_4$) 或四碘化鈦 (TiI_4)，且較佳為 $TiCl_4$ 。對於一純鈦層而言，可將 H_2 激發成電漿，且可將 $TiCl_4$ 引進反應空間 12 中。然後，在空間 12 中，通常在感受器 20 與基材 22 上方，發生 H^* 與 $TiCl_4$ 之混合物。感受器 20 之泵送作用，會使混合物以層狀流動方式，向下抽取至基材表面 23，且經活化之 H^* 與 $TiCl_4$ 將會在表面 23 處反應，而在基材 22 上沉積薄膜。氫基團 H^* 將會根據反應式 4，對表面反應供應能量。

五、發明說明 (17)



此反應將會在基材表面 23 上產生鈦 (Ti) 之薄膜，且鹽酸 (HCl) 可經由適當排氣口 32 而移除。藉活化基團對反應式 4 之反應所貢獻之能量，將會在降低之沉積溫度下達成 CVD 薄膜。

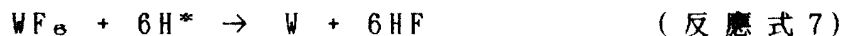
雖然上文所述之本發明實例，可在基材 22 上產生純鈦層，但亦可根據本發明之原理，沉積含鈦或含其他所要元素之各種其他材料層。例如可沉積氮化鈦 (TiN)，其方式是將氫 (H₂) 與氮 (N₂) 引進電漿產生管 14，以產生 H* 與 N* 基團。再者，可將氨氣 (NH₃) 激發，並解離成含 H* 與 N* 基團之電漿。與氫氣電漿粒子之重組類似，N* 基團最後將合併成氮分子 (N₂)，除非迅速向下抽取至基材之表面 23。另一項實例是，亦可根據本發明之原理，沉積矽化鈦 (TiSi₂)。於此一情況中，可將矽烷氣體 (SiH₄) 與含鈦氣體 (例如 TiCl₄) 一起引進反應空間 12 中。此外，可使用圖 1 之裝置及所述之方法，沉積鎢 (W)。關於產生氮化鈦與矽化鈦之化學反應實例，係個別示於下列反應式 5 與 6 中。



五、發明說明 (18)

6)

圖 1 之微波電漿沉積裝置，係用以沉積一層鎢，且進行數項試驗，以測定此方法之適用性。將已激發之電漿於區域 28 附近點火，並向下游運行，經過管 14 進入反應空間 12。當此電漿沿著石英管 14 運行時，其係在微波激發區域 28 之下游消失，此表示已發生激發電漿粒子之重組，例如根據上文反應式 2，而產生其他氫基團。此氫基團隨後係藉旋轉式感受器 20，向下抽取至基材表面 23。同時，經過氣孔 29，引進六氟化鎢 (WF₆)。一種沉積反應係根據下列反應式 7 進行，以在基材 22 上沉積一層鎢。



為證實氫基團真正抵達基材表面 23，且有助於 CVD 程序，故進行活化能比較。詳言之，係度量鎢沉積速率，作為基材溫度之函數。關閉微波電源且無電漿，以及打開微波電源以產生電漿與氫基團，進行此項度量。所度量之數據，係以對數 Arrhenius 函數，繪圖於圖 4A 與 4B 中，意即以 $\ln(k)$ 對 $1/T$ 作圖，其中 k 為反應速率常數且 T 為絕對溫度。關於個別由圖 4A 與 4B 所示之無電漿與電漿沉積之程序及沉積參數，如下：

$$\text{H}_2 \text{ 速率} = 2,000 \text{ sccm}$$

$$\text{WF}_6 \text{ 速率} = 225 \text{ sccm}$$

五、發明說明 (19)

壓力 = 4托

感受器之旋轉速率 = 30 RPM

微波電源 = 900瓦特

從此等實驗，及所形成之 Arrhenius 函數，計算其活化能 E_a 。對熱程序而言，意即，使用關閉之微波電源， $E_a = 67.1$ 千焦耳 / 莫耳 $^{\circ}K$ 。但是，當打開微波電源以產生電漿時，關於此沉積程序所必須之活性能，僅為 $E_a = 63.2$ 千焦耳 / 莫耳 $^{\circ}K$ 。在此電漿與無電漿沉積程序間，於活化能 E_a 上之降低，係表示經活化之氫基團正抵達基材表面，並根據本發明之原理，參與表面反應。當利用活化基團所必須之降低的活化能，會造成關於 CVD 程序所必須之沉積溫度上之降低。如上所討論者，較低沉積溫度係為需要沉積溫度低於 $650^{\circ}C$ 之溫度敏感性電路之積體電路製造上所期望的。

鎢之沉積速率，亦以感受器旋轉速率或基材旋轉速率之函數作圖。圖 5 係說明關於熱程序之沉積速率，係如所預期之方式，隨著增加旋轉速率而增加。此係由於以下事實所致，分子反應物係在較高速率下被泵送至旋轉中之基材表面。但是，對於本發明之上游基團輔助之程序而言，當旋轉速率增加時，沉積速率會更急驟地增加。意即，有一個超過藉旋轉基材所造成之反應物基本泵送之作用，其會產生增加之沉積速率。使用本發明之上游電漿方法，已測定出藉由旋轉式感受器所提供之層狀氣體流動型式，會使得氣相碰撞降至最低，及因而降低所必須的活化氫基團

五、發明說明(20)

H*重組而形成氫分子H₂之速率。於本發明之上游方法中，基團之有效輸送至基材表面，係為在電漿加強之CVD上之一項重要進步。大部份活化基團係被帶至基材表面，以進行表面沉積反應。因此，不僅活化基團確實會貢獻能量，並降低其沉積溫度，而且藉由感受器20之層狀氣體流動而被輸送至基材之高密度基團，會進一步降低沉積溫度至低於熱CVD技術之不實用高溫度。

圖1A顯示一種替代之CVD構造，其係利用一種上游微波來源以產生活化氣體基團。反應器100係包括一個圍繞著反應空間104之反應室罩框102。與圖1之反應器5一樣，此罩框可以控制方式抽真空至所要之內部沉積壓力。將電漿氣體引進一支垂直石英管106中。一個微波導波結構108，係聯結至石英管106。導波結構108係包括一個水平區段110，其包括一個微波來源112。一個斜角導波區段114係將水平區段110連接至垂直導波區段116。石英管106係延伸經過該斜角區段114中之開孔（未示出），並延伸經過區段114及垂直區段116，於此處延伸經過罩框102之上方覆蓋板115。石英管106係延伸經過板118，並終止於位在氣體分散簇射頭122上方之出口端120。簇射頭122係連接至一個石英絕緣環124，其係連接此簇射頭122至反應器罩框102之蓋子115。亦配置於簇射頭122上方且鄰近石英管106之出口端120者，為一個反應物氣體暈環或分散環128，其具有多個用以分散反應物氣體之開孔。一個來源管線130係連接至環128，以將反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

物氣體 (例如 $TiCl_4$) 輸送至環 128 。

於導波區段 110 內之微波來源 112 , 可為一種磁控管或在微波頻率下會產生能量之任何其他適當來源。例如, 可將一種同軸導波拾波器 (未示出) 連接至水平導波區段 110 之一端, 以產生必須之微波能量。

圖 1A 之上游微波電漿來源與反應器 100 , 係以稍微類似圖 1 中反應器 5 之方式進行操作。意即, 將一種電漿氣體, 例如氫氣、氮氣及 / 或氨氣, 引進石英管 106 中, 並沿著石英管 106 運行, 且經過微波導波結構 108 , 以致使氣體在管 106 之區段或區域內被激發成電漿。一個旋轉式感受器 132 係支撐基材 134 , 位於簇射頭 122 與環 128 之下方。與圖 1 之旋轉式感受器類似, 感受器 132 係聯結至一個溫度控制裝置 (未示出), 其會將基材 134 加熱至所要之溫度。再者, 感受器 132 係藉機軸 134 聯結至馬達 (未示出), 以致可按需要設定感受器 132 之旋轉。此旋轉式感受器, 係泵送來自石英管 106 之末端 120 之活化基團, 及來自環 128 之反應物氣體, 經過簇射頭 122 , 以在基材 134 上反應及沉積薄膜層。較佳情況是, 抵達基材 134 之大部份活化電漿粒子係為活化基團, 其會對表面反應貢獻能量, 以達成低溫 CVD 。其餘未被利用之氣體, 係經過排氣孔 138 排氣。

雖然旋轉式感受器與上游電漿來源合併之層狀氣體流動, 會產生期望之基團密度, 但鈦之低溫 CVD 方法, 亦已使用一種經偏壓之氣體分散簇射頭作為 RF 電極而達成, 以產

五、發明說明 (22)

生靠近此基材之離子與基團之電漿，以致使離子與基團有助於低溫表面反應。因此，圖2顯示一種CVD反應器之較佳具體實施例，根據本發明之原理，使用活化基團與離子達成低溫沉積。參考圖2，反應器40係包括一個沉積室罩框42及罩框蓋43，界定出一個反應空間44。罩框42亦圍繞著一個旋轉式感受器46，其係將基材48支撐在空間44中。與圖1之反應器類似，反應器40可被選擇性地抽氣至各種不同內壓，而感受器46係個別地聯結至可調整之熱與旋轉控制器，以在不同溫度與速度下加熱及旋轉基材48。

從罩框42頂部向下延伸者，為圓柱組裝50，其係連接至一個簇射頭52。簇射頭52係懸掛在基材48上方。將欲被激發成電漿之氣體，經過氣體注入環54，引進圓柱組裝50中，經過多個環孔56。環54係藉由管線55，連接至電漿氣體供應處。簇射頭52係藉由進料管線組裝58而聯結至RF電源，該組裝58係延伸經過圓柱組裝50至簇射頭52。圓柱組裝係包括一個圓柱體51及絕緣環60，此絕緣環係將圓柱體51與簇射頭52隔開，其理由於下文討論。於反應器40之一項具體實施例中，圓柱體51係以電方式接地。RF能量會使簇射頭／電極52形成偏壓，以致其係充作一個電極並具有一個相關聯之RF場。簇射頭／電極52較佳為約0.25英吋厚，並含有大約300-600個分散孔62。經過電漿氣體注入環54所引進之氣體，會在圓柱體51中向下流動。藉由經偏壓之簇射頭／電極52所建立之RF場，會使氣體激發，以致電漿係在簇射頭／電極52之下方表面53之下方產生。較佳情

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽²³⁾

況是，簇射頭分散孔 62 之尺寸係稍小於傳統氣體簇射頭之氣體分散孔，以防止在孔 62 中產生電漿，否則其會造成在孔中沉積，及隨後轟擊基材 48。再者，此簇射頭 52 之較小孔 62，會防止在簇射頭 52 上方，於圓柱體 51 內側形成電漿，因而使電漿集中在簇射頭 / 電極 52 下方且靠近基材 48。此簇射頭 62，在一較佳具體實施例中，係定尺寸為約 1/32 英吋寬。圓柱體 51 較佳係具有如簇射頭 / 電極 52 之相同直徑，以將電漿與反應物氣體擴展在整個簇射頭 52 上方。

將反應物氣體（例如 $TiCl_4$ ）經過環 66 引進，該環 66 大致與環 54 同心，並藉管線 64 連接至反應物氣體來源。來自注入器環 54 與 66 之氣體流動，當此氣體運行至簇射頭 / 電極 52 時，會在圓柱體 51 之長度方向內展開。利用旋轉式感受器 46、圓柱體 51、及簇射頭 / 電極 52，對於通過簇射頭 52 之進入的電漿氣體之速度形態而言，較佳係在其抵達該旋轉中之基材 48 之前，已被完全展開。簇射頭 / 電極 52 與基材 48，係間隔 0.25 至 4 英吋之間，以確保電漿係靠近基材 48。較佳情況是，此間隔係在 1 英吋以下，且在一項較佳具體實施例中為約 20 毫米。當氣體通過簇射頭 / 電極 52 時，橫越此簇射頭 / 電極 52 之壓力降落，係從氣體之速度形態上變為平坦。意即，此氣體在簇射頭 / 電極 52 之中心處，具有與環繞其周圍處相同速度之傾向。這是在基材表面 49 上均勻沉積薄膜所期望的。電漿氣體通過簇射頭 / 電極 52，並於鄰近簇射頭 / 電極 52 之底部側面 53，被激發

五、發明說明 (24)

成電漿。如上述，已發現 RF 電漿可使用低達 450 KHz 及高達 13.56 MHz 之 RF 能量進行激發，且本發明似乎並非特別是對頻率敏感的。

若感受器 46 係使用圖 2 之沉積構造進行旋轉，則此旋轉式感受器 46 之泵送作用，係發生在簇射頭 / 電極 52 之下方。於如圖 2 中所示之本發明具體實施例中，獨特地使用極靠近基材 48 之簇射頭 / 電極 52，會產生濃電漿，其中很大密度之有用氣體基團與離子，係貼近基材表面 49。使用圖 2 之 RF 簇射頭 / 電極構造，已發現在旋轉此感受器 46 超過大約 100 rpm 時，似乎並未獲得顯著之加強作用。但是，亦已發現在 0 rpm 之旋轉速率下，雖然並未急驟地影響其沉積速率，但會降低反應物與電漿氣體流動之均勻性，及隨後之沉積。一般而言，關於利用 RF 簇射頭 / 電極之沉積構造，可使用 0 與 2,000 rpm 間之基材旋轉速率。

正如進一步於下文所說明者，已證實大約 100 rpm 之感受器旋轉速率，足供沉積使用。雖然在上游電漿產生方法中，較佳係僅利用基團，但在使用 RF 簇射頭 / 電極 52 之沉積期間，則基團與離子均存在。意即，離子與基團均會對表面反應供應能量。雖然通常不期望僅使用離子，此係由於其具有黏附至接觸與孔洞表面及產生不一致薄膜之傾向，但基材 48 之一些離子轟擊是有利的，因其會對基材 48 之表面 49 上之成長中薄膜層供應額外能量。但是，基材 48 之太多離子轟擊，可能會傷害基材 48 之積體電路裝置，且可能會導致不良薄膜一致性。因此，沉積參數與簇射頭間隔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (25)

係按本文中所述加以選擇，以達成基團與離子之有用混合物。如上文所討論者，對圖2之構造而言，其間隔係在1英吋以下，且較佳為約20毫米。

將反應物氣體（例如 $TiCl_4$ ）經過另一個氣體環66，引進圓柱體51中。此反應物氣體係沿著圓柱體51之長度方向而向下運行，且當其通過簇射頭52之開孔62時，亦被藉由簇射頭／電極52所建立之RF場所激發。反應物氣體係伴隨著經激發電漿之基團與離子，運行至基材48之表面。此基團、離子及激發之反應物氣體粒子，係在基材48之表面處反應，以在基材48上沉積薄膜，例如含鈦薄膜。

由於簇射頭／電極52與基材48之緊密間隔，且併用圓柱體51，故從簇射頭52發出之氣體混物流線65，係靠近基材48，以提供有效沉積，並降低迂迴在基材48旁之氣體混合物量。意即，氣體之邊界層極小，其係定義為氣體流線65下方之體積或空間，相對於感受器46其係停滯的或不移動。因此，大百分比之基團、離子及反應物氣體粒子係使用於表面反應中，且因此，CVD程序之效率及沉積速率會增加。

使用充作RF電極之簇射頭／電極52，於基材48上產生更均勻電漿，因此加強基團與離子密度在基材48上之均勻性，及經沉積薄膜之均勻性。於圖2、2A及2B之RF簇射頭／電極構造中，當旋轉速率與進入之電漿及反應物氣體流動相匹配時，意即相配氣體流動，則其沉積速率抵達最大值。因此，一般期望當感受器旋轉時，抵達相配流動。

五、發明說明 (26)

圖 2A 係揭示一種類似圖 2 構造之 RF 簇射頭 / 電極構造，惟較為詳細。於圖 2 與 2A 之間，儘可能利用類似參考數字。圖 2A 之構造係類似待審之美國專利申請案序號 08/166,745 中所揭示之結構，其揭示內容完全併於本文供參考。

於圖 2A 中，係以切斷方式顯示一部份 CVD 沉積室單框 42，於其上裝載 RF 簇射頭 / 電極裝置 142，此裝置係用以進行本發明之低溫沉積。熟諳此藝者應明瞭的是，欲描述之某些特徵可能關於本發明之一或多項，但非全部之具體實施例。於圖 2A 中，簇射頭 / 電極 52 係包括一個裝載於其上之 RF 線芯柱 144。正如將更詳細討論者，此 RF 線芯柱 144 為構成 RF 進料線組裝 58 之數個組件之一。此 RF 進料線組裝 58 亦充作一個加熱管，以傳導熱遠離簇射頭 / 電極 52，其亦於下文進一步討論。較佳情況是，線芯柱 144 係以同心方式機製在內，且係與簇射頭 / 電極 52 之上方表面 146 為一整體，以增加 RF 信號傳導及熱傳導效率。RF 線 148 係包括線芯柱 144 及經焊接於其上之管件 150 之附加長度，以達成所要的 RF 線 148 之總長度。焊接點係表示於 149。較佳情況是，簇射頭 / 電極 52 與整體線芯柱 144 係由鎳-200 所製成，而 RF 線管件 150 則由一種高度傳導性材料所製成，例如 6061-T6 鋁。但是，熟諳此藝者應明瞭的是，其他材料可供 RF 線 150 使用，例如鎳 200。於一項具體實施例中，RF 線 148 係由經鎳塗佈之鋁所製成，以防止 RF 電漿在本發明之電漿加強之 CVD 反應期間，於該圓柱組

五、發明說明 (27)

裝 50 之圓柱體 51 內形成。較佳情況是，此簇射頭 / 電極為約 0.25 英寸厚。

簇射頭 / 電極 52 係以氣體分散孔 62 之型式穿孔，以在 CVD 處理期間均勻地分佈反應物與電漿氣體。如圖 2A 中所示，直立之 RF 線芯柱 144 係具有一個周圍肩部凸緣 152，鄰近且平行於簇射頭 / 電極 52。凸緣 152 係間隔配置於簇射頭 / 電極上方表面 146 之上方，並允許氣體分散孔型式延伸至肩部凸緣 152 之下方，藉以使得氣體流動干擾率降至最低。再者，此凸緣 152 有助於 RF 能量沿著線 148 傳導至簇射頭 / 電極 52，幫助冷卻簇射頭 / 電極 52，及提供對於隔離管 154、156 之機械支撐。此簇射頭電極構造之一種替代具體實施例，係免除凸緣 152，如圖 2B 中所示。

圖 2A 之 RF 簇射頭 / 電極裝置 142，進一步包括個別為第一個與第二個陶瓷隔離管 154、156，其係與 RF 線 148 同心，且環繞至少一部份 RF 線 148。如所示，陶瓷隔離管 154、156 係藉周圍肩部凸緣 152 所支撐。管 154、156 較佳係由氧化鋁 (99.7% Al_2O_3) 所形成，其易於市購得自例如 Coors 陶瓷公司 (Golden, Colorado)。此等隔離管 154、156 之一項功能，係為防止 RF 電漿在 CVD 處理期間於 RF 線 148 附近形成，其方式是使 RF 線 148 與圓柱組裝 50 中之電漿及反應物氣體隔離。正如可以明瞭的，一般係期望防止任何電漿在圓柱組裝 50 內形成，以使電漿集中在簇射頭 / 電極 52 之下方。因此，隔離管 154、156 係用以防止此一電漿在圓柱組裝 50 之內部形成。此外，及如下文

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

所更完整描述者，隔離管 154、156 有助於防止在 RF 線 148 通過氣體分配器蓋 158 之位置處，於氣體分配器蓋 158（其係處於接地電位）與 RF 線 148 之間形成電短路。氣體分配器蓋 158 係藉許多螺釘 150，裝載於罩框 42 上。如圖 2A 中所示，氣體注入環或暈環，例如環 54、66（以透視顯示），係位於稍低於氣體分配器蓋 158 之處，並供應 CVD 反應及電漿氣體至圓柱組裝 50 之內部。氣體注射環 54、66 可為兩組用以引進數種反應物氣體之多個同心環。一個密封係防止在 RF 線 148 通過氣體分配器蓋 158 之位置處造成真空滲漏。此係藉由一個機軸密封及一個凸緣密封達成。如圖 2A 中所示，一個陶瓷密封板 160 係藉兩個不銹鋼夾 162 向下壓。夾子 162 係藉彈簧墊圈 / 螺釘組裝 164 造成對分配器蓋 158 偏斜，以在密封組件上獲得預定向下力，以確保適當封合，以調節密封組件中之容許堆積，及吸收由於可能在 CVD 處理期間所發生之熱膨脹所致之尺寸改變。密封板 160 會向下壓縮一個不銹鋼套圈，其依次會向下壓縮一個位在陶瓷密封體 170 中之 O 型環 168。藉夾子 162 所施加在密封板 160 上之向下力，亦會迫使密封體 170 向下靠著氣體分配器蓋 158，其會壓縮位於密封體 170 與氣體分配器蓋 158 間之 O 型環 172。應注意的是，密封體 170 具有一個向下延伸之環形凸緣 174，其係環繞著 RF 線 148，於其通過氣體分配器蓋 158 之整個長度上。環形凸緣 174 之下端 176，係向下延伸至其碰到陶瓷隔離管 154 之點。如所示，外側陶瓷隔離管 156 係比隔離管

五、發明說明 (29)

154 延伸得更為向上，以致在氣體分配器蓋 158 與 RF 線 148 之間，無直接線路。這在使用 RF 線 148 以推動簇射頭 / 電極 52 時，會防止產生電弧。

RF 線 148 亦具有加熱管結構之功能。關於加熱管結構，此種裝置為本身已知者，且在本發明中，此加熱管結構係用以將熱從簇射頭 / 電極 52 帶走，此熱係藉由來自經加熱感受器 46 之輻射能，以及藉由施加至簇射頭 / 電極之 RF 能量所產生。RF 線 148 之中央空間 178，係具有一種毛氈或其他適當毛細管芯吸材料內襯（未示出）。空間 178 係於其中使用一種液體（例如丙酮），在液體本身之蒸氣壓下進行密封，該液體係進入該毛細管材料之孔隙，潤濕 RF 線 148 之所有內部表面。藉在沿著 RF 線長度上之任何點施加熱，則在該點上之液體會沸騰並進入氣態。當其發生時，於芯吸材料中之液體會捕獲氣化之潛熱，於是處在較高壓力下之蒸氣，會在密封管內部移動至較冷位置，其會在此處凝結並再進入內襯中。因此，蒸氣會捨棄其氣化之潛熱，並將熱從該加熱管結構之“輸入”端移動至其“輸出”端。一個一般參考架構是，可將熱在約 500 mph 之速率下，沿著加熱管移動。

參考圖 2A 中所利用之特殊構造，加熱管結構之“輸入”端係為附加至簇射頭 / 電極 52 之端。“輸出”端係為圖 2A 中所示之上端，其具有一個繞著它而密封之液體冷卻夾套 180。密封係藉 O 型環機軸密封 182 與 183 達成。冷卻夾套 180 較佳為一種聚合體材料，並具有 TEFLON 壓縮配件 184

五、發明說明 (30)

與 185，此配件係使 TEFLON 管件 186 連接至冷卻夾套 180。一種適當冷卻液體，例如水，係流經管件 186 與冷卻夾套 180，以將熱從 RF 線 148 帶走。這允許該冷卻液體與 RF 線 148 直接接觸，以獲得熱從線 148 之有效傳導。此外，使用此種構造，則 CVD 反應器室從來不會有招致內部冷卻劑滲漏之可能性，也不會因 RF 攜帶之液體而對金屬管件有任何腐蝕作用。如所述，通過 TEFLON 管件 186 並將熱從 RF 線 148 帶走之液體可為水，惟可使用多種流體，依欲被傳導遠離線 148 之熱而定。RF 線 148 亦包括一個帽蓋 188，其係被焊接在適當位置上，並具有一個填充管 190，以將所要之流體填入內部空間 178 中。一種適當市購可得之加熱管，可得自 Thermocore 公司 (Lancaster, PA.)。

如圖 2A 中所示，係利用一種鋁製圓柱體 51，以改變簇射頭 / 電極基材間隔。簇射頭 / 電極 52 係藉螺釘 192 固定至圓柱體 51，該螺釘較佳係由一種於 RF 電漿存在下不會腐蝕之材料所製成。一種此種材料為 Hastelloy C-22，其為 Hanes 國際公司 (Kokomo, IN.) 之商標名稱。由此種材料所製成之適當螺釘，可得自 Pinnacle 製造公司 (Tempe, AZ.)。石英環 60 係以電方式隔離簇射頭 / 電極 52 與鋁製圓柱體 51。一種供環 60 用之適當品質石英，為 Quartz T08-E，其可得自 Hereaus Amersil (Tempe, Arizona)。

處於接地電位之螺釘 192，係藉兩個聯鎖陶瓷隔離套筒 194 與 196，而與簇射頭 / 電極 52 隔離。對隔離環 60 使用石英，是因為其對於熱衝擊之顯著抵抗性。這可能是很重

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

要的，因為在石英環 60 下方之 RF 簇射頭 / 電極 52，變得受加熱至較高溫度，且比石英環 60 上方之鋁製圓柱體 51 更快速，因而在環 60 中引致熱衝擊及應力。螺釘 198，其可由與螺釘 192 相同之材料製成，係用以將鋁製圓柱體 51 附加至罩框 42 上。如上文所討論者，可使用各種長度之圓柱體 51，以改變簇射頭 / 電極至基材之間隔。圓柱體 51 之長度較佳係經選擇，以將簇射頭 / 電極 52 置於感受器 46 之 1 英寸內。

RF 能量係藉由包括芯柱 144 與管 150 之 RF 進料線組裝 58，傳導至簇射頭 / 電極 52。隔離管 154、156 必須經電隔離，及防止管件 150 與金屬罩框 42 之任何零件（包括分配器蓋 158）間之形成電弧。再者，此裝置係包括一個環繞管件 150 之密封，其位置係在該管件通過分配器蓋 158 之處，如上文所述及圖 2A 中所示。

RF 能量係經過一個經屏蔽之 RF 供應電纜 200 所供應，該電纜係連接至 RF 電源 57（未示於圖 2A 中），並在一端上具有一個 UHF 連接器。連接器 202 係搭配另一個 UHF 連接器 204，後者依次經由 12 規管電線 206 之長度，聯結至一個裝載在 RF 線 148 上端之不銹鋼機軸套環 208。使用此種配置，對於 RF 電流之流動，有最小電阻。RF 線 148 中經暴露於機軸套環 208 上方之片段，係藉一個聚合體帽蓋 212，與接地之金屬屏蔽 210 隔離。咸信此裝置能夠在 450 KHz 至 13.56 MHz 下，輸送 250-300 瓦特之 RF 動力。

圖 2B 顯示一個用以進行本發明之 RF 簇射頭 / 電極構造之

五、發明說明 (32)

替代具體實施例。圖 2B 之 CVD 裝置 220，係以類似圖 2 與 2A 中所示裝置之方式操作。意即，RF 簇射頭 / 電極 222 係藉 RF 進料線組裝 224 形成偏壓，同時電漿與反應物氣體係經過一個圓柱組裝 226，泵送至感受器 230 上之基材 228。但是，圖 2B 之具體實施例係免除圖 2 與 2A 之金屬圓柱體 51 及絕緣環 60，同時當簇射頭 222 經偏壓成為電極時，會防止在接近 RF 線之圓柱組裝 226 內部形成電弧，並防止在圓柱組裝 226 內形成不期望之電漿。圖 2B 之具體實施例係利用一個單框，例如一種類似圖 2 之單框 42，其包括一個單框蓋 232，及包括一個 RF 供應組裝 234，一個具有冷卻夾套 237 與相關聯的流體供應線之加熱管組裝 236，及一個具有密封組裝 241 之氣體分配器蓋 239，全部大致類似圖 2 之個別組件。但是，圓柱組裝 226 並未包括如圖 2 中所示之金屬圓柱體 51 及絕緣環 60。而是，一種由絕緣材料（例如石英）所製成之圓柱體 238，環繞著 RF 進料線組裝 224。

圓柱體 238 較佳係調製自一種高品質石英，例如 Quartz T08-E，其可得自如上述之 Hereaus Amersil。石英圓柱體 238 係藉一個由傳導金屬（例如 Nickel-200）所製成之鍍簇射頭 / 電極 222 所支撐，無需使用圖 2 與 2A 具體實施例中所使用之螺釘或其他固定器。詳言之，在單框蓋 232 內形成一個階梯狀孔 240，以容納圓柱體 238 之上端 242。O 型環 243、244 係置於階梯孔 240 與圓柱體 238 間之界面處，以在此界面上形成一個密封。於圓柱體 238 之下

五、發明說明 (33)

端 246 ，在圓柱體 238 形成一個環形凹口 248 ，以容納簇射頭 / 電極 222 之周圍邊緣 250 。圓柱體 238 之凹口 248 ，係置於簇射頭 / 電極 222 之周圍邊緣 250 上。簇射頭 / 電極 222 係包括一個芯柱 252 ，其係連接至 RF 線管件 254 ，例如藉由在 255 處之焊接，而形成單一 RF 線 256 。RF 線 256 係以摩擦方式保持著，並於其頂端藉套環 258 支撐，此套環係類似圖 2A 之套環 208 。此 RF 線，係依次，支撐簇射頭 / 電極 222 高於感受器 230 。簇射頭 / 電極 222 ，係依次，藉由在凹口 248 處鄰近圓柱體 238 並使其保持在孔 240 中，而使圓柱體 238 支撐在圓柱組裝 226 中。於簇射頭 / 電極周圍邊緣 250 與圓柱體凹口 248 間之界面，係藉一個壓縮之 O 型環 258 密封，其係在襯板 248 與一個在簇射頭 / 電極 222 之周圍邊緣 250 中所形成之類似相應環形凹口 260 之間被壓縮。與圖 2 與 2A 之具體實施例類似，多個氣體環或環 262 、 264 ，係將必須之電漿與反應物氣體引進圓柱體 238 中。

圖 2B 之具體實施例，不必使用金屬螺釘，即可使圓柱體 238 連接至罩框蓋 232 ，並使簇射頭 / 電極 222 連接至圓柱體 238 。此會進一步降低圓柱體 238 內部形成電弧之可能性，因為降低金屬貼近經偏壓之 RF 簇射頭 / 電極 222 。再者，其不必在簇射頭周圍邊緣 250 處使用陶瓷隔離套筒。

因此，此 RF 簇射頭 / 電極 222 亦已被修改。簇射頭 / 電極 222 係包括一個無凸緣之芯柱 252 。替代地，於芯柱

五、發明說明 (34)

252 附近形成一個稍微之背脊 266，且如圖 2A 中所示，背脊 266 係支撐一個大致圓形之陶瓷盤 268，其係製自一種陶瓷材料，例如氧化鋁 (99.7% Al_2O_3)，類似圖 2A 中所示之陶瓷隔離套筒 154、156。陶瓷盤 268 係藉背脊 266 支撐，且依次，支撐隔離套筒 270、271。隔離套筒 270、271 較佳亦由一種陶瓷絕緣材料所製成，此材料係類似供圖 2A 之套筒 154、156 所使用者。與已在上文中討論用以進行本發明之具體實施例一樣，簇射頭 / 電極 222 之孔洞，較佳為約 1/32 (0.0313) 英吋直徑，以防止電漿在圓柱體 238 內部形成，並將電漿大致限制在簇射頭 / 電極 222 之下方，及在感受器 230 之上方。圖 2B 之具體實施例，係利用石英圓柱體 238，並免除鄰近簇射頭 / 電極 222 之金屬連接螺釘，其有助於防止電漿在圓柱體 238 內形成，及防止在 RF 線 256 與簇射頭 / 電極 222 及任何環繞之金屬間形成電弧。一絕緣層 272 可置於氣體分配器蓋 239 之頂上，以防止被操作者接觸，因為此氣體分配蓋 239 在操作期間變得非常熱。

已利用圖 2 與 2A 之 RF 電極 / 簇射頭構造，進行許多沉積操作，以證實本發明之可用性。詳言之，於約 400℃ 之溫度下，將一層氮化鈦沉積在基材晶片上。此係實質上低於一般為進行熱 CVD 程序所需之基材溫度，其可能超過 1000℃ 很多。例如，採用下文所列示之參數，使用氨氣 (NH_3) 與氮氣 (N_2)，沉積一層氮化鈦，其結果示於表 1 中。本發明之構造係利用 500 與 5,000 sccm 間之電漿氣體流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

動 (對 NH_3 而言為 50 至 500 sccm) , 而反應物氣體流動 , 例如 TiCl_4 , 則期望在 0.5 與 10 sccm 之間。反應空間 44 應被抽氣在 0.5 至 10 托之間。

關於表編號 1 之沉積參數

TiCl_4 (sccm)	10
NH_3 (sccm)	500
N_2 (sccm)	500
RF 電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	1
感受器旋轉速率 (rpm)	100
基材溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	400

表編號 1

結果及其他沉積參數	晶片編號					
	1	2	3	4	5	6
TiN 層厚度 (Å)	800	698	608	545	723	910
沉積速率 ($\text{Å}/\text{分鐘}$)	400	348	304	272	241	303
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	1519	1194	970	940	1021	1284
沉積時間 (秒)	120	120	120	120	180	180
感受器溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	414	471	457	461	462	475

晶片 1-3 為矽 , 然而晶片 4-6 為在表面上具有二氧化矽

五、發明說明 (36)

薄層之熱氧化物晶片。進行此項作業，以確信本發明之程序可利用在關於矽晶片與氧化物晶片之廣範圍CVD應用上。每一個表1之基材晶片，亦在圖2之裝置中給予RF電漿氨(NH₃)退火，於250瓦特下進行約120秒，於5托之壓力下，使用5,000 sccm氣體濃度之NH₃。於退火期間，感受器之旋轉速率為約100 rpm。此NH₃ RF電漿會改良所沉積TiN薄膜之品質，如進一步於下文所討論者。

根據本發明之原理，此RF電漿電極/簇射頭構造，可用以在基材上沉積氮化鈦(TiN)薄膜，使用氮氣(N₂)與氫氣(H₂)替代氨氣(NH₃)。關於TiN之H₂與N₂低溫沉積之各種薄膜結果與沉積參數，係示於表編號2、3、4及5中，增加表數目係增加沉積溫度。

關於表編號2之沉積參數

TiCl ₄ (sccm)	10
H ₂ (sccm)	500
N ₂ (sccm)	500
RF電源(瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力(托)	1
感受器旋轉速率(rpm)	100
基材溫度(℃)	400
沉積時間(秒)	180

五、發明說明 (37)

表編號 2

晶片編號										
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiN層厚度 (Å)	825	1023	1221	1262	1227	1224	1141	1348	1400	1106
沉積速率 (Å/分鐘)	275	341	407	421	409	408	380	449	487	389
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	1530	26864	4118	3108	855	4478	3982	4658	3449	4501
感受器溫度 (°C)	470	480	488	470	470	460	460	460	460	460

表編號 2 之晶片 1 與 2 為矽，而其餘晶片 3-10 為熱氧化物。晶片 6-10 係於 5,000 sccm 之 NH_3 氣體速率下，於 3 托之內壓下（晶片 6 係在 5 托下進行），及 100 rpm 之感受器旋轉速率下，接受 250 瓦特 RF 電漿退火，歷經 120 秒。

表編號 3 係說明利用基材溫度 450°C 之沉積操作結果，但其餘則與表編號 2 之沉積操作中所使用者相同之氣體與沉積參數。晶片 1 與 2 為矽，而晶片 3-8 為熱氧化物。其結果如下，其中表編號 3 之晶片 6-8，係於 5000 sccm、5 托及 100 rpm 旋轉速率下，使用 250 瓦特之電源程度，接受 120 秒 RF 電漿氮退火。

五、發明說明 (38)

表編號 3

晶片編號								
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8
TiN層厚度 (Å)	996	1009	1064	1488	1562	1444	1381	1306
沉積速率 (Å/分鐘)	332	336	355	496	521	481	454	435
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	640	607	666	815	821	7121	5812	6363
感受器溫度 (°C)	518	519	521	524	521	522	524	523

重覆此低溫 TiN 沉積，使用 500°C 下之基材溫度，且其結果係根據下表編號 4 列表。晶片 1 為矽，且晶片 2-7 為熱氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

表編號 4

晶片編號							
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7
TiN層厚度 (Å)	990	1086	1034	1092	1004	1001	1004
沉積速率 (Å/分鐘)	330	362	345	364	335	334	335
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	578	687	700	786	1892	1840	1886
感受器溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	579	590	597	595	591	593	594

於表編號 4 中之晶片未經退火，然而晶片 5-7 係使用參考表編號 3 中沉積操作所用之類似 RF 電漿 NH_3 退火程序及參數，進行退火。

同樣地使用 600°C 之基材溫度，使用本發明之 CVD 程序，以沉積 TiN，其結果示於下文表編號 5 中，其中晶片 1 與 2 為矽且晶片 3-8 為熱氧化物。

五、發明說明 (40)

表編號 5

晶片編號								
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8
TiN層厚度 (Å)	657	822	740	768	767	765	773	910
沉積速率 (Å/分鐘)	219	274	247	263	256	255	258	303
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	391	254	432	543	471	949	973	2710
感受器溫度 (°C)	650	650	650	650	650	650	650	650

又一次，RF電漿 NH_3 退火係在表編號 5 之基材晶片 6-8 上進行，類似表 3 與 4 之退火步驟，惟係在 1 托而非 5 托之壓力下進行。因此，使用本發明之低溫 CVD 程序之 TiN 沉積，可在低於傳統熱 CVD 所必須溫度之各種溫度下達成。

雖然氮化鈦可使用本發明進行沉積，但亦可能期望僅沉積純鈦層。例如，可將鈦層沉積在矽晶片上，然後與鈦反應而形成矽化鈦 ($TiSi_2$) 薄膜。關於此點，本發明亦可用以沉積鈦層。

五、發明說明 (41)

下表編號6係提出一項沉積操作之結果與參數，其係造成在 650℃ 下之熱氧化物晶片上沉積約 84% 鈦之薄膜。對於此種低溫化學蒸氣沉積而言，這是一項優良結果。表6之沉積操作，係根據下列沉積參數，使用圖2之RF簇射頭／電極構造進行。

關於表編號6之沉積參數

TiCl ₄ (sccm)	10
H ₂ (sccm)	500
RF電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	1
感受器旋轉速率 (rpm)	100
沉積時間 (秒)	2700
基材溫度 (℃)	565

表編號6

晶片編號	
結果及其他參數	1
Ti層厚度 (Å)	1983
沉積速率 (Å / 分鐘)	44
層電阻率 (μΩ - 公分)	929
感受器溫度 (℃)	651

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

表編號6之基材晶片未經退火。

其他Ti-層沉積操作，係根據下文表編號7參數進行，

下列結果示於表編號7中：

關於表編號7之沉積參數

TiCl ₄ (sccm)	10
H ₂ (sccm)	500
RF電源(瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力(托)	0.85
感受器旋轉速率(rpm)	100
沉積時間(秒)	120(晶片7為180秒)
基材溫度(℃)	565
感受器溫度(℃)	650

表編號7

晶片編號												
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ti層厚度(Å)	134.8	466.2	209.2	100.8	194.04	154.98	115.92	114.7	152.5	39.06	41.6	50.4
沉積速率(Å/分鐘)	67.4	233.1	104.6	50.4	97.0	77.5	38.6	57.3	76.2	19.5	20.6	25.2
層電阻率(μΩ-公分)	2116.1	1767.8	761.8	--	--	--	1001.4	371.6	321.6	--	--	--

五、發明說明 (43)

表 7 之晶片 1-3 及 7-9 為矽，而其餘晶片為熱氧化物。
表編號 7 之晶片均未接受 NH_3 之 RF 電漿退火。

由於含鈦薄膜之化學蒸氣沉積之利益，係為經改良之階次覆蓋率及薄膜一致性，優於物理沉積技術，故將根據本發明所沉積之數個薄膜層進行測試，以度量一致性與階次覆蓋率。供一致性與階次覆蓋率測試之層，係根據表編號 8 之參數進行沉積，其結果示於下表編號 8 中。根據下列參數所沉積之薄膜層，其薄膜一致性與階次覆蓋率均極良好。

關於表 8 之一致性及階次覆蓋率沉積操作之沉積參數

TiCl_4 (sccm)	10
H_2 (sccm)	500
N_2 (sccm)	500
RF 電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	1
感受器旋轉速率 (rpm)	100
基材溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	450
感受器溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	520

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

表編號 8

晶片編號		
結果及其他參數	1	2
TiN層厚度 (Å)	586	2423
沉積速率 (Å / 分鐘)	362	304
層電阻率 ($\mu \Omega$ - 公分)	--	--
感應器溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	520	520

於表 8 中所使用及用以測試階次覆蓋率之晶片，均未使用 NH_3 之 RF 電漿進行退火。

如上文所說明者，可根據本發明之原理，沉積氮化鈦 (TiN) 層，無需使用氨氣體 (NH_3)。替代地，使用 H_2 與 N_2 氣體之混合物。使用 TiCl_4 、 N_2 及 H_2 進行氮化鈦之低溫沉積，係為期望的，因其會降低在反應室中由 TiCl_4 與 NH_3 之化學反應所形成之污染物。更詳言之， TiCl_4 與 NH_3 在低於 120°C 之溫度下反應，而形成一種黃色粉末狀加成物，及防止此加成物形成，於過去必須將反應室壁加熱至至少 150°C 。由於現在已可能使用 TiCl_4 、 N_2 及 H_2 化學替代 NH_3 ，於低溫下沉積氮化鈦層，故不再必須移除經沉積之加成物，或加熱反應室壁，因而大為降低 CVD 系統之成本。

根據表編號 9 之沉積參數，使用具有未經加熱壁之反應室及 H_2/N_2 之氣體混合物，將氮化鈦層沉積在數個熱氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (45)

物基材上。於薄膜沉積後，檢查反應室，其中未發現黃色加成物之證據。表編號9之晶片，均未使用RF NH₃進行退火。

關於表編號9之加成物試驗之參數

TiCl ₄ (sccm)	10
N ₂ (sccm)	500
H ₂ (sccm)	500
RF電源(瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力(托)	1
感受器旋轉速率(rpm)	100
基材溫度(℃)	450
沉積時間(秒)	95
感受器溫度(℃)	約 520

表編號9

晶片編號										
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiN層厚度(Å)	94	132	127	143	143	160	162	162	195	204
沉積速率(Å/分鐘)	58	83	80	90	90	101	102	102	123	129
層電阻率(μΩ-公分)	2164	2218	1377	660	764	905	738	830	689	702
感受器溫度(℃)	525	523	520	520	520	523	521	520	519	523

五、發明說明 (46)

利用圖 2 之構造，進行進一步沉積操作，其中電漿與反應物氣體流動，以及反應空間 44 之內部沉積壓力係經調整。例如，於圖 10 中所示之沉積操作，係使用較高流動速率之 H_2 ，及增加之沉積壓力從 1 托至 5 托。再者，對一些沉積操作而言，係將氫氣與 H_2 混合。

關於表 10 之參數

TiCl ₄ (sccm)	10
H ₂ (sccm)	5,000 (晶片 1-4); 3,750 (晶片 5-9)
氫氣 (slm)	0.5 (晶片 5-9)
RF 電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	5
感受器旋轉速率 (rpm)	100
沉積時間 (秒)	300 (對晶片 9 為 600)
基材溫度 (°C)	565
感受器溫度 (°C)	約 650

表編號 10

晶片編號									
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TiN 層厚度 (Å)	798	1076	43.4	89.5	912.2	1082	656.5	577.1	1302
沉積速率 (Å/分鐘)	159.0	215.0	9.1	17.9	182.5	216.5	131.3	115.4	130.2
層電阻率 (μΩ-公分)	53.84	32.66	216.1	377.1	89.23	25.7	212.7	211.3	170.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (47)

於表 10 中， H_2 之流動，對晶片 1-4 而言係增加至 5,000 sccm，而對晶片 5-9 而言則增加至 3,750 sccm。沉積壓力係增加至 5 托。對晶片 5-9 而言，係與 H_2 一起使用每分鐘 0.5 標準升之氫氣流動，作為稀釋劑。於表 10 中，晶片 1-2 與 5-6 為矽，而晶片 3-4 及 7-9 為熱氧化物。

表 11 顯示使用增加 H_2 流動及增加沉積壓力所進行之其他操作。

關於表編號 11 之沉積參數

TiCl ₄ (sccm)	10
H ₂ (sccm)	3,750
氫氣 (slm)	0.5
RF 電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	5
感受器旋轉速率 (rpm)	100
沉積時間 (秒)	300 (晶片 9-12 為 600 秒)
基材溫度 (°C)	565
感受器溫度 (°C)	650

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (48)

表編號 11

晶片編號												
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TiN層厚度 (Å)	889.6	399.4	510.3	458.6	466.2	385.6	347.8	263.3	792.5	948.8	749.7	714.4
沉積速率 (Å/分鐘)	177.9	79.9	102.1	91.7	93.2	77.1	69.6	52.7	79.3	91.9	75.0	71.4
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	54.03	35.71	233.4	274.1	281.0	280.1	545.1	489.1	314.1	211.5	—	—

於沉積壓力上從1托改變至5托，會產生一種更安定且勻稱之電漿。此外，隨著添加少量氫氣流動而增加之氫氣流動，會增加電漿流動之安定性，以及電漿強度。0-10 slm之氫氣流動係為較佳的。晶片1-2為矽，而晶片3-10為熱氧化物。晶片11與12為硼磷-矽酸鹽玻璃，可得自薄膜公司 (Freemont, California)。表10或11之晶片，均未使用NH₃電漿退火劑進行退火。

晶片11與12具有氧化物場 (氧化矽) 頂層，以矽接觸造型 (意即，經過該氧化物場至下層矽層之孔洞)。在以上述方式處理後，於晶片編號11中發現選擇性沉積。圖6顯示在矽接觸 (孔洞) 底部之沉積，但在氧化物場上無沉積。選擇性沉積已被重複且使用經確認之參數獨立證明。可

五、發明說明 (49)

使用一種選擇性沉積程序，替代多個處理步驟，以形成孔洞。選擇性沉積可能是對矽與氧化矽之不同結晶成核時間之結果所致，結晶成核作用係迅速在矽上發生，但僅在約30秒鐘後於氧化矽上發生。雖然經應用於晶片11之程序，其操作時間係比氧化矽之正常30秒結晶成核時間更長，但結晶成核作用顯然不會發生在氧化矽上，可能是由於電漿中之不安定性所致。高處理壓力對於產生選擇性效果，似乎是很重要的。

表12顯示在450℃之感受器溫度下之其他沉積操作。

關於表編號12之沉積參數

TiCl ₄ (sccm)	5
H ₂ (sccm)	3,750
氫氣 (slm)	0.3
RF電源 (瓦特)	250 @ 450 KHz
反應室壓力 (托)	5
感受器旋轉速率 (rpm)	100
沉積時間 (秒)	180
基材溫度 (℃)	約 400℃
感受器溫度 (℃)	450

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (50)

表編號 12

晶片編號							
結果及其他參數	1	2	3	4	5	6	7
TiN層厚度 (Å)	242	222	210	241	168	136	150
沉積速率 (Å/分鐘)	80.7	74.0	70.0	80.3	56.0	45.3	50.0
層電阻率 ($\mu\Omega$ -公分)	66.0	554.0	494.0	714.0	484.0	0.1	0.1

晶片 1-4 為矽，晶片 5 為熱氧化物，而晶片 6 與 7 為含有鋁矽與銅之鋁合金。表 12 之操作 6 與 7 係說明使用本發明在鋁上沉積含鈦薄膜之可用性。表 12 之沉積操作，與表 11 之操作相較，係使用較低反應物氣體流動，意即 5 sccm 之 $TiCl_4$ 。

於鋁與鈦層間之良好黏著性，係藉由使鋁層之腐蝕性降至最低而獲得。腐蝕作用大部份係由於鋁層於沉積期間暴露至四氯化鈦 ($TiCl_4$) 所釋出之氯離子 (Cl^-) 下所造成之結果。藉由降低四氯化鈦之流速，則鋁層之腐蝕作用會被降低，且黏著性會經改良。經降低之四氯化鈦流動，亦會使沉積速率降低，而允許經解離之鈦原子增加時間，以放置在下方鋁層中之安定位置上。此種增加之時間是特別必

五、發明說明 (51)

須的，此係由於在降低之處理溫度下之低熱能及降低之鈦原子熱運動所致。

表 13 之沉積操作，係在進一步降低之 $TiCl_4$ 流速下進行。表 13 之所有晶片均為熱氧化物。表 12 或 13 之晶片，均未使用 NH_3 RF 退火劑進行退火。

關於表編號 13 之沉積參數

$TiCl_4$ (sccm) 晶片 1-2, 4 sccm; 3-4, 3 sccm; 5-6, 2 sccm; 及晶片 7 在 1 sccm 下

H_2 (sccm) 3,750

RF 電源 (瓦特) 250 @ 450 KHz

反應室壓力 (托) 5

感受器旋轉速率 (rpm) 100

沉積時間 (秒) 300 (晶片 1 與 2 個別在 180 與 240 下)

基材溫度 (°C) 約 400°C

感受器溫度 (°C) 450

表編號 13

結果及其他參數	晶片編號						
	1	2	3	4	5	6	7
TiN 層厚度 (Å)	89	132	158	149	158	166	107
沉積速率 (Å/分鐘)	30	33	32	32	32	33	21
層電阻率 ($\mu \Omega$ -公分)	259	239	199	199	190	208	482

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (52)

沉積操作結果之討論

鈦薄膜已利用上述參數與裝置，藉質量增加及藉波分散性 X-射線螢光 (WDXRF) 所度量，於範圍在 $30 \text{ \AA} / \text{分鐘}$ 之速率下進行沉積。已發現沉積速率係直接正比於沉積溫度及 TiCl_4 分壓。當沉積溫度從 550°C 降至 450°C 時，薄膜電阻率係從 120 增加至 $150 \mu\Omega - \text{公分}$ 。於 550°C 下經沉積在熱成長氧化物上之鈦薄膜，係藉 Rutherford 反向散射光譜 (RBS) 分析，經發現係為元素鈦。可藉 RBS 測得之唯一雜質為氧。進行 Auger 電子光譜學 (AES) 深度剖面，以確認低程度污染。AES 剖面顯示整體氧化物含量為 0.1%。氧化物亦藉 WDXRF 度量，其顯示整體濃度為 0.45%。

薄膜亦在 550°C 下沉積於未去釉之矽基材上。藉 RBS 分析此等薄膜，發現其在沉積程序期間已形成一種矽化物。未進行後沉積退火。經原位矽化之鈦，其化學計量為 TiSi_2 ，但測得 0.5% 氮化物。AES 深度剖面確認此原位矽化物之化學計量，以及整體氮含量為 0.5%。AES 剖面顯示低程度氧在矽化物中，但在矽 / TiSi_2 界面上無氧吸收峰之證據。這表示原始氧化物已被 CVD-Ti 程序移除。

將鈦薄膜於 550°C 下沉積於經造型之硼磷-矽酸鹽玻璃 (BPSG) 上，以觀察薄膜一致性。所有接觸點均為 1 微米至 0.35 微米 (方向比從 1.0 改變至 2.9)。發現此等鈦薄膜對所有方向比均為一致的。沉積至高 1500 \AA 之薄膜厚度，並藉掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察橫截面。於接觸點開孔處，無懸垂物形成之證據。懸垂物形成為例如濺射之沉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (53)

積程序可見及之一項基本問題。此項問題已針對傳統及準直濺射經過良好考證，且此CVD-Ti程序之一致本性表示一項優於濺射技術之重大優點。

使用CVD-Ti與濺射-Ti所獲得電性質之比較，係使用上述電試驗結構進行。接觸電阻度量，係使用具有接觸尺寸從0.35微米改變至0.60微米之Kelvin結構進行。為在0.35微米接觸點之底部沉積100Å鈦，必須沉積900Å經濺射-Ti，與其作比較，CVD-Ti為200Å。此CVD-Ti與經濺射-Ti薄膜，對所有接觸尺寸均提供相同接觸電阻。但是，關於CVD-Ti接觸層，較小接觸點具有較高探測產率。對0.35微米接觸而言，對於CVD-Ti接觸層之產率為經濺射-Ti層之兩倍。於產率上之改良，表示CVD-Ti程序於晶片表面上提供更均勻且可再現之結果，並指出此程序可克服因接觸蝕刻與接觸清理程序所產生之微小接觸對接觸變異。此項斷言係由上文所報告之AES結果所支持，其顯示在CVD-Ti與原位矽化後，在矽/TiSi₂界面處，未測得殘留之原始氧化物。

使用10,000個接觸點之回路，進行兩個接觸層之一項更嚴格比較。又一次，此結果係類似較大接觸點。但在0.35微米下，CVD接觸層會產生優越結果。CVD-Ti接觸層提供之接觸回路電阻值，係低於使用經濺射-Ti層所獲得者兩個級次量。再者，關於CVD-Ti層之探測產率係為經濺射層之五倍高。

對於CVD-Ti與經濺射-Ti之滲漏電流度量，係為類似的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (54)

。這表示藉由CVD-Ti程序所提供之原位矽化，不會造成連接傷害。此係藉SEM橫截面確認，其係在完成電度量後，於試樣上進行。其橫截面確認於CVD-Ti程序期間所形成之矽化物，在接觸點之底部處係為均勻的。

總而言之，鈦薄膜已在450℃至550℃之溫度下，藉化學蒸氣沉積進行沉積。於此沉積程序期間，對於在矽表面上之沉積而言，鈦係完全轉化成 $TiSi_2$ 。沉積為一致的，且在接觸開孔處，無鈦懸垂物之證據。接觸電阻與連接滲漏度量顯示，對於低方向比特徵而言，CVD-Ti程序提供與經濺射-Ti相同之電性能。對於較高方向比特徵而言，此CVD-Ti程序提供優越接觸電阻與產率。於電性能上之改良，係由於CVD-Ti之一致本性，自接觸底部移除殘留之原始氧化物，及均勻 $TiSi_2$ 層在接觸底部處形成。

圖3顯示沉積室之另一項具體實施例，其具有一個上游RF電漿來源，其可用以產生必須之基團，以供上游電漿低溫PECVD程序使用，其係利用一種如上文所討論及所揭示關於藉由圖1構造所使用之上游電漿產生之旋轉式感受器。詳言之，一個沉積室280係連接至RF電漿來源282。一種適當來源為市購可得之RF來源，可得自Prototech研究公司(Tempe, Arizona)。RF電漿來源282係包括一個單框284，於其中形成一個電漿產生區域。欲被激發之電漿氣體，例如 H_2 、 N_2 及/或 NH_3 ，係個別經過氣體輸入管線287、288及氣體環289、290引進。於區域286中，電漿氣體係藉由RF線圈292所產生之RF場所激發，該線圈係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽⁵⁵⁾

連接至一個 RF 來源 294。將具有例如約 13.56 MHz 之 RF 能量，輸送至區域 286 內之氣體，以產生含有自由電子、電漿氣體之離子與基團之氣體電漿。當經激發之氣體被沿著電漿產生區域 286 之長度方向而向下抽取時，氣體粒子會合併，直到較佳地留下許多基團為止。將此等基團經過沉積區域 296 向下抽取。將反應物氣體，例如 $TiCl_4$ ，藉一個垂直可調整之氣體簇射頭 298，引進沉積區域 296 中，並將反應物氣體與活化基團，藉旋轉式感受器 302，向下抽取至基材 300，且合併而在基材 300 上形成薄層。基材 300 係按上文所討論者進行加熱，且關於上文所討論實例之類似壓力、感受器旋轉速率及氣體流動速率，均可與圖 3 之 RF 電漿來源配合使用。因此，可在實質上低於使用傳統熱 CVD 程序所達成之溫度下，沉積薄膜，例如含鈦薄膜。

雖然本發明已藉由其具體實施例之描述而加以說明，且雖然此等具體實施例已以相當詳細之方式進行描述，但本案申請人並非欲予限制或以任何方式將隨文所附之申請專利範圍限制於此種細節上。其他優點及修改，對於熟諳此藝者而言係顯而易見。例如，除了在本文廣泛詳細討論之含鈦薄膜之外，本發明之低溫 CVD 技術，可用以沉積其他薄膜。再者， H_2 、 N_2 及 / 或 NH_3 以外之氣體之活化基團，亦可用以降低其沉積溫度。因此，本發明在其較廣義方面而言，並未受限於所示及所描述之特殊細節、代表性裝置與方法、及說明例。因此，在未偏離本案申請人之一般發明概念之精神或範圍下，可從此等細節進行變更。

六、申請專利範圍

1. 一種在基材之外露鋁層上化學蒸氣沉積反應中沉積鈦薄膜之方法，其包括：

將該基材與該外露鋁層，放置在一個化學蒸氣沉積反應室之內部，此反應室包含RF能量來源及形成RF場之RF電極；

供應第一種氣體，進入該反應室中；

導引該第一種氣體經過該RF場，以激發該第一種氣體而形成第一種氣體之經活化基團與離子，鄰近該基材之外露鋁層；

供應第二種氣體，進入該反應室中，而與第一種氣體基團與離子混合；

該第一種及／或第二種氣體包含鈦原子；

來自該第一種氣體之經活化基團與離子，會在表面反應中與第二種氣體反應，以造成鈦沉積在該基材之外露鋁層上。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中

該第一種氣體係被導引經過一種具有多個開孔之氣體分散簇射頭，而進入該室中，

該簇射頭係使用RF能量來源造成偏壓，以使得該簇射頭成為一個具有^相關聯RF場之RF電極，

經偏壓之簇射頭係配置於靠近該反應室內部之基材。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其進一步包括將該簇射頭放置在距離基材約1英吋或低於1英吋處。

4. 根據申請專利範圍第2項之方法，其進一步包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

使該第一種氣體通過一個圓柱體，此圓柱體係連接至該基材上方之簇射頭，以在第一種氣體通過簇射頭之前，建立一個預定之第一種氣體流動，於是對該基材產生基團與離子之均勻流動。

5. 根據申請專利範圍第2項之方法，其進一步包括使用該簇射頭與RF場，激發該第二種氣體，以致使氣體混合物含有第一種氣體基團及第二種氣體之經激發氣體粒子。
6. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中第一種氣體係選自包括氫、氮、氬及其混合物。
7. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中係將一種稀釋劑氣體與該第一種氣體混合。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該稀釋劑氣體係包括氫氣。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括：
旋轉該基材，以抽取第一種氣體基團與離子及第二種氣體之混合物至基材表面上，以促進薄膜之均勻沉積在該基材表面上。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其進一步包括旋轉該基材，其速率係足以在該基材上方產生第一種與第二種氣體混合物之層狀流動，以降低氣體回流及經活化基團與離子之重組。
11. 根據申請專利範圍第9項之方法，其進一步包括在0與50,000 rpm間之速率下，旋轉該基材。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括在薄膜

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

沉積期間，於 200 ℃ 與 800 ℃ 間加熱該基材。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括使反應室內之壓力保持在 0.5 與 15 托之間。
14. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在 50 與 50,000 sccm 間之速率下，供應第一種氣體。
15. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在 1 與 20 sccm 間之速率下，供應第二種氣體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

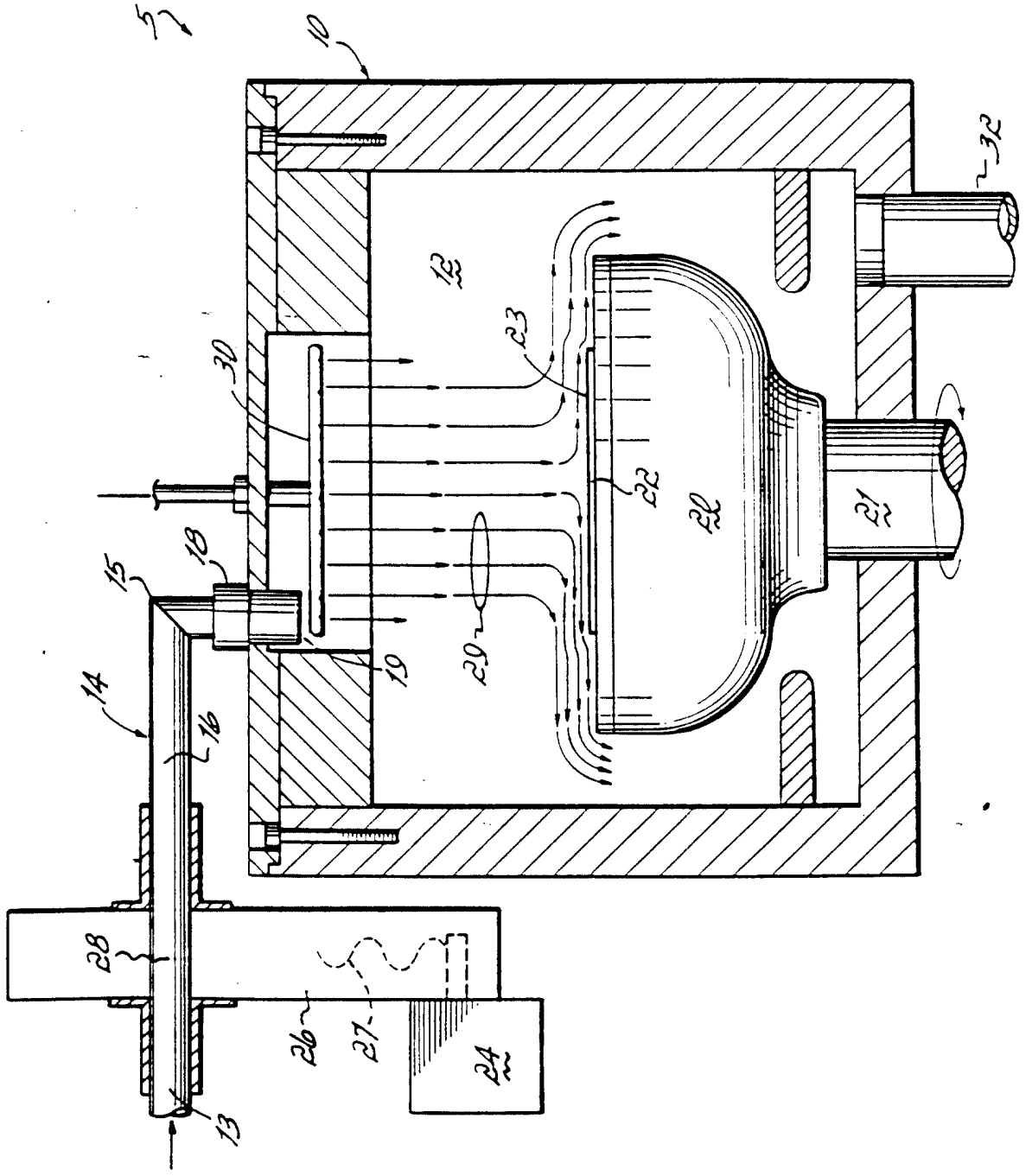


圖 1

306937

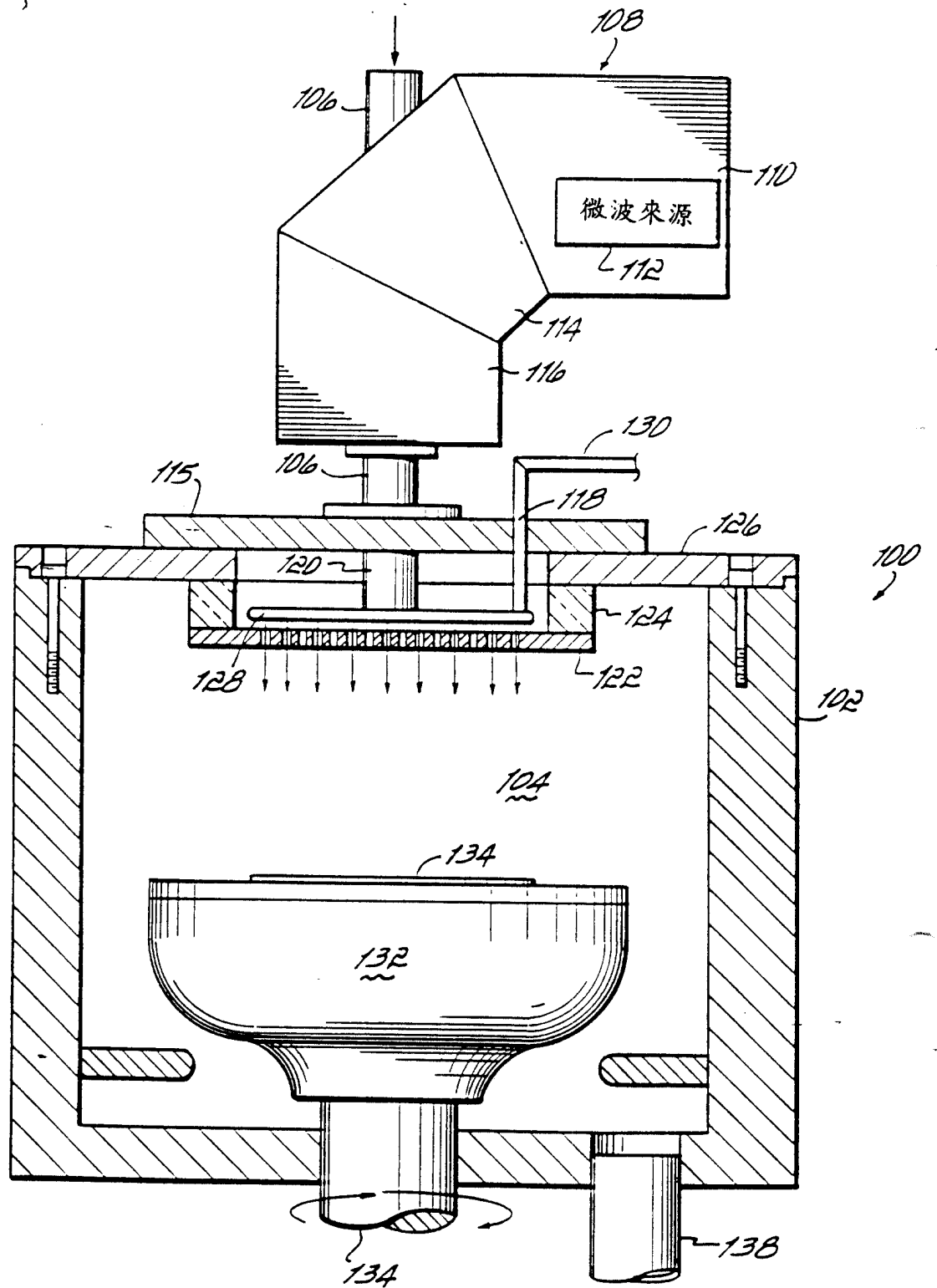


圖 1A

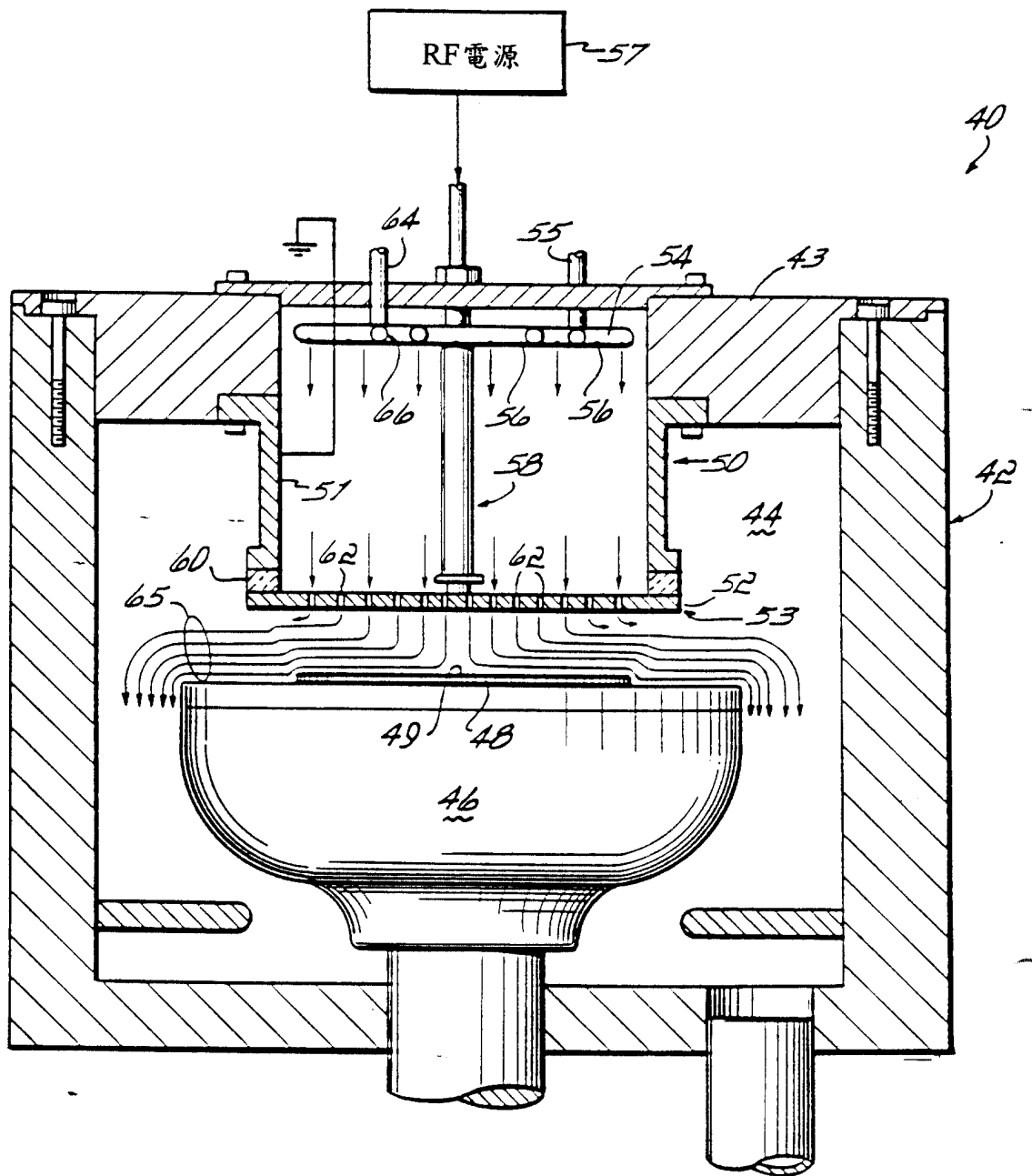
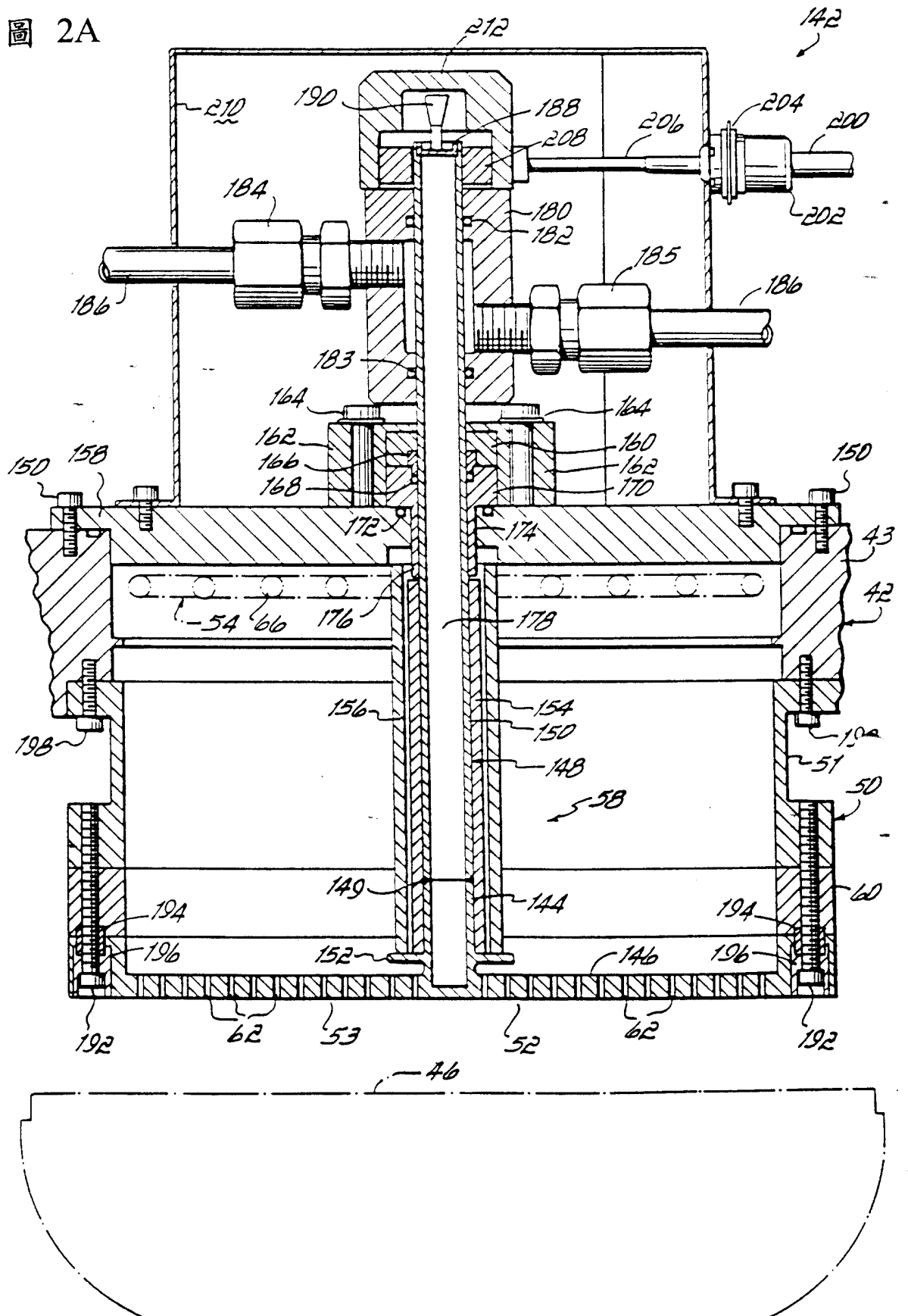


圖 2

306937

圖 2A



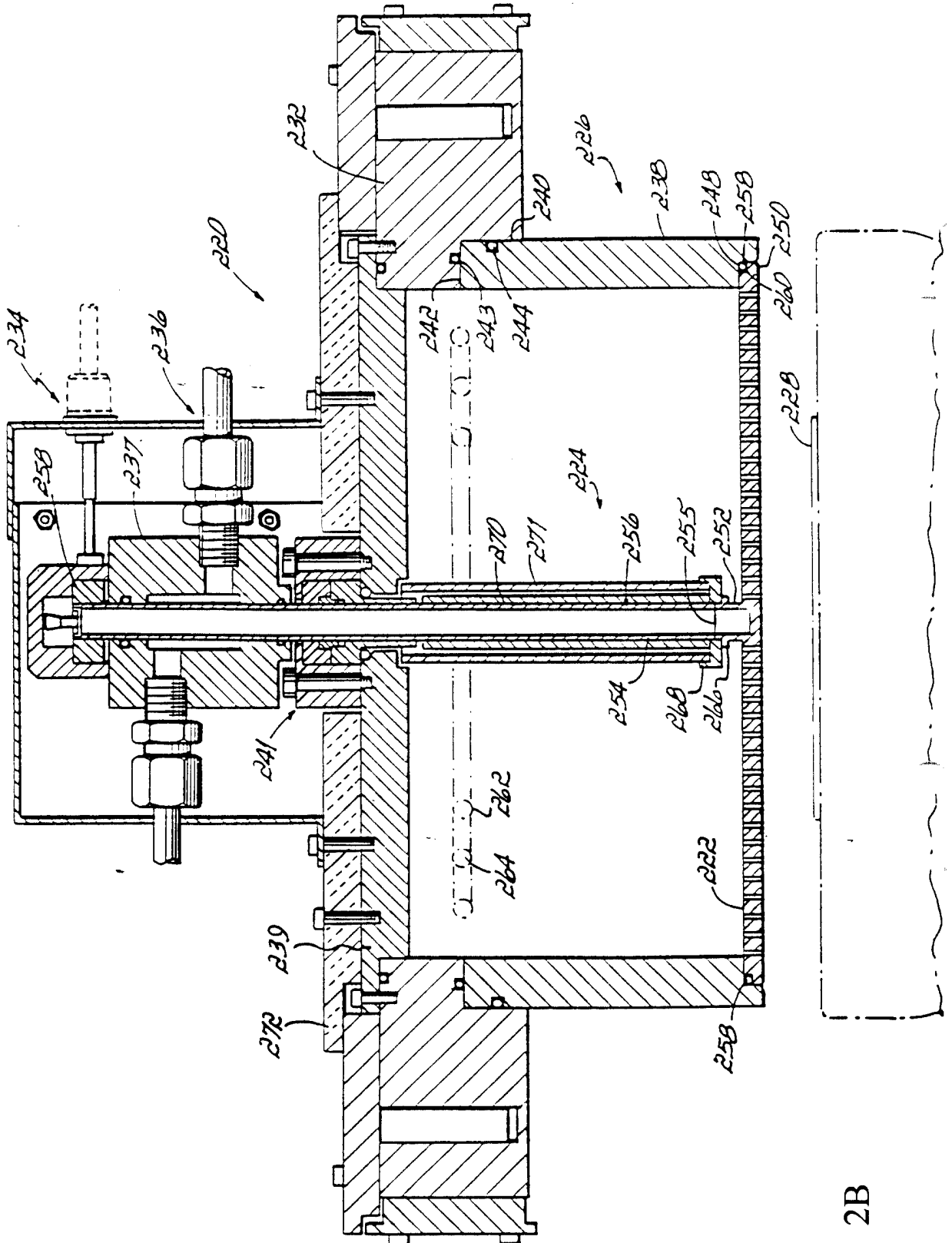


圖 2B

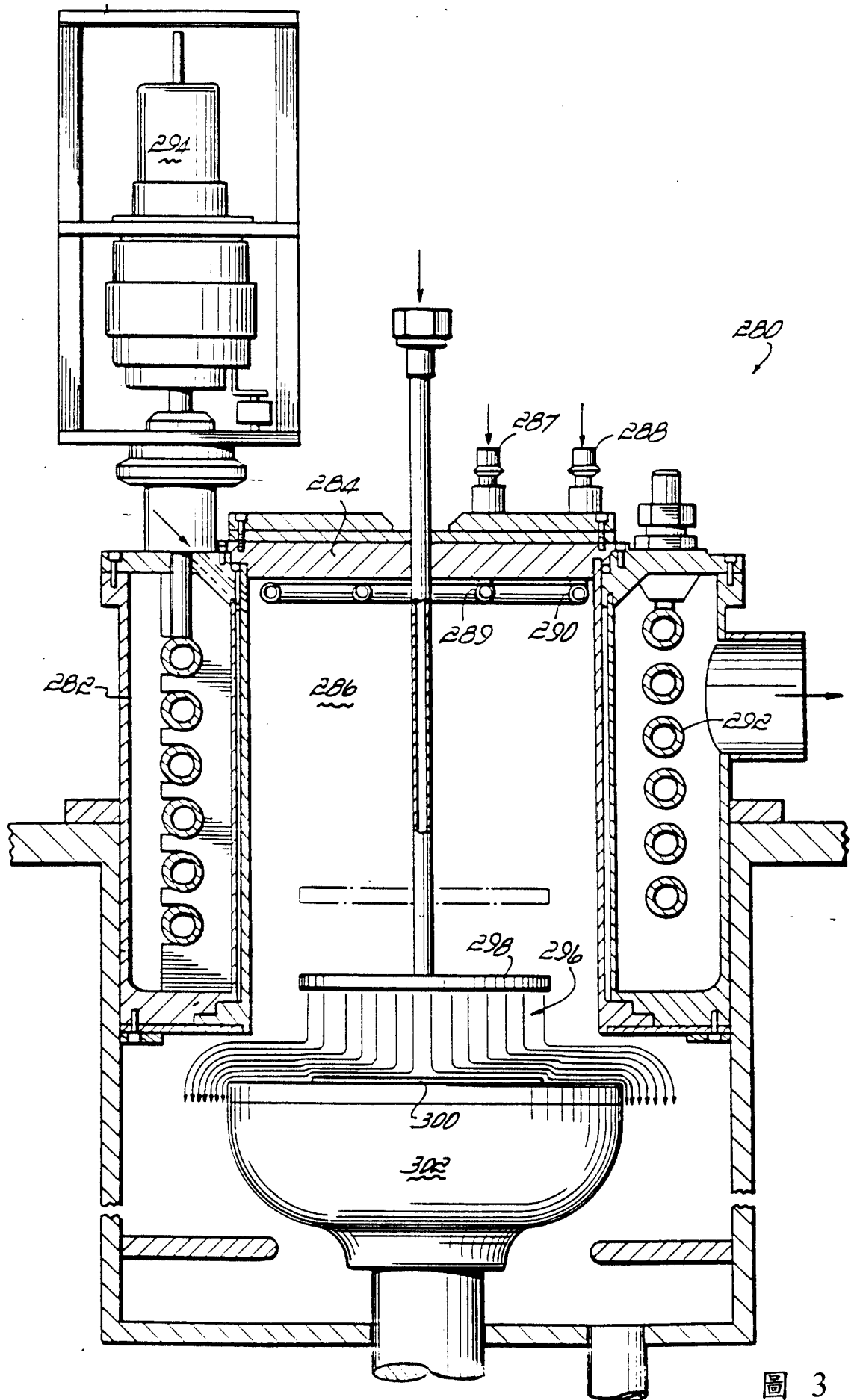


圖 3

活化能W沈積

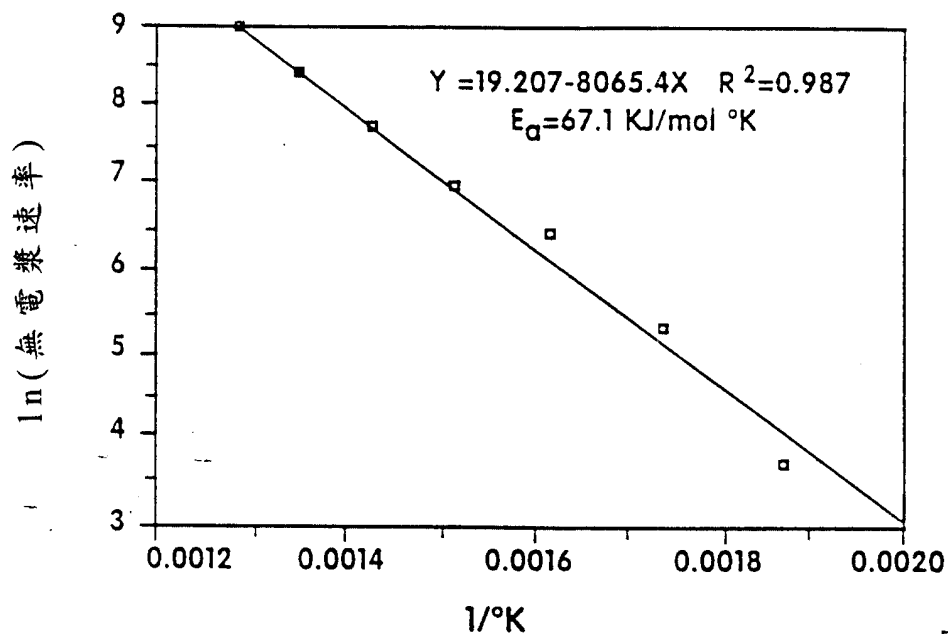


圖 4A

使用微波電漿之活化能

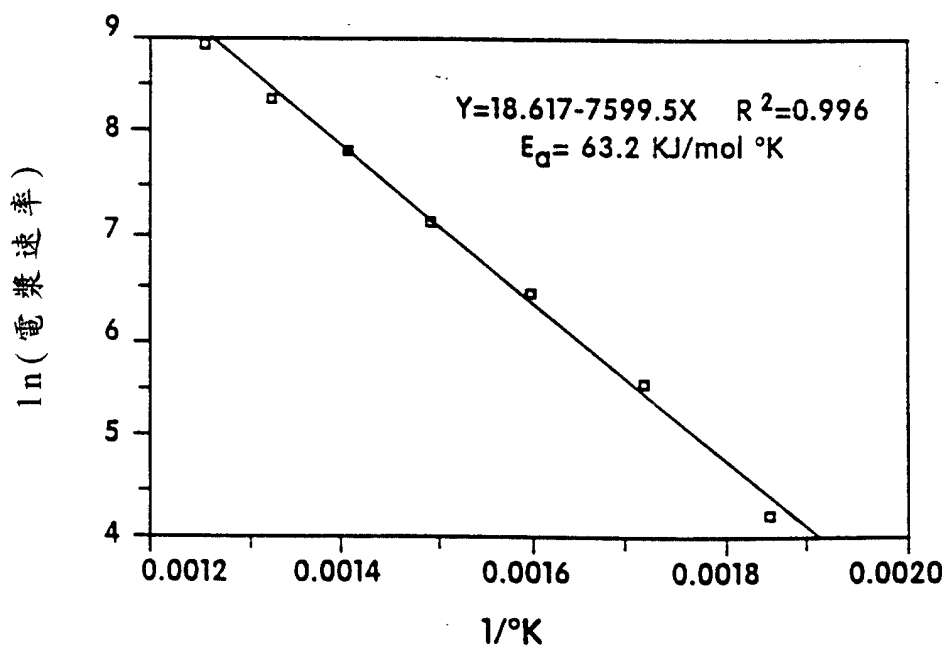


圖 4B

306937

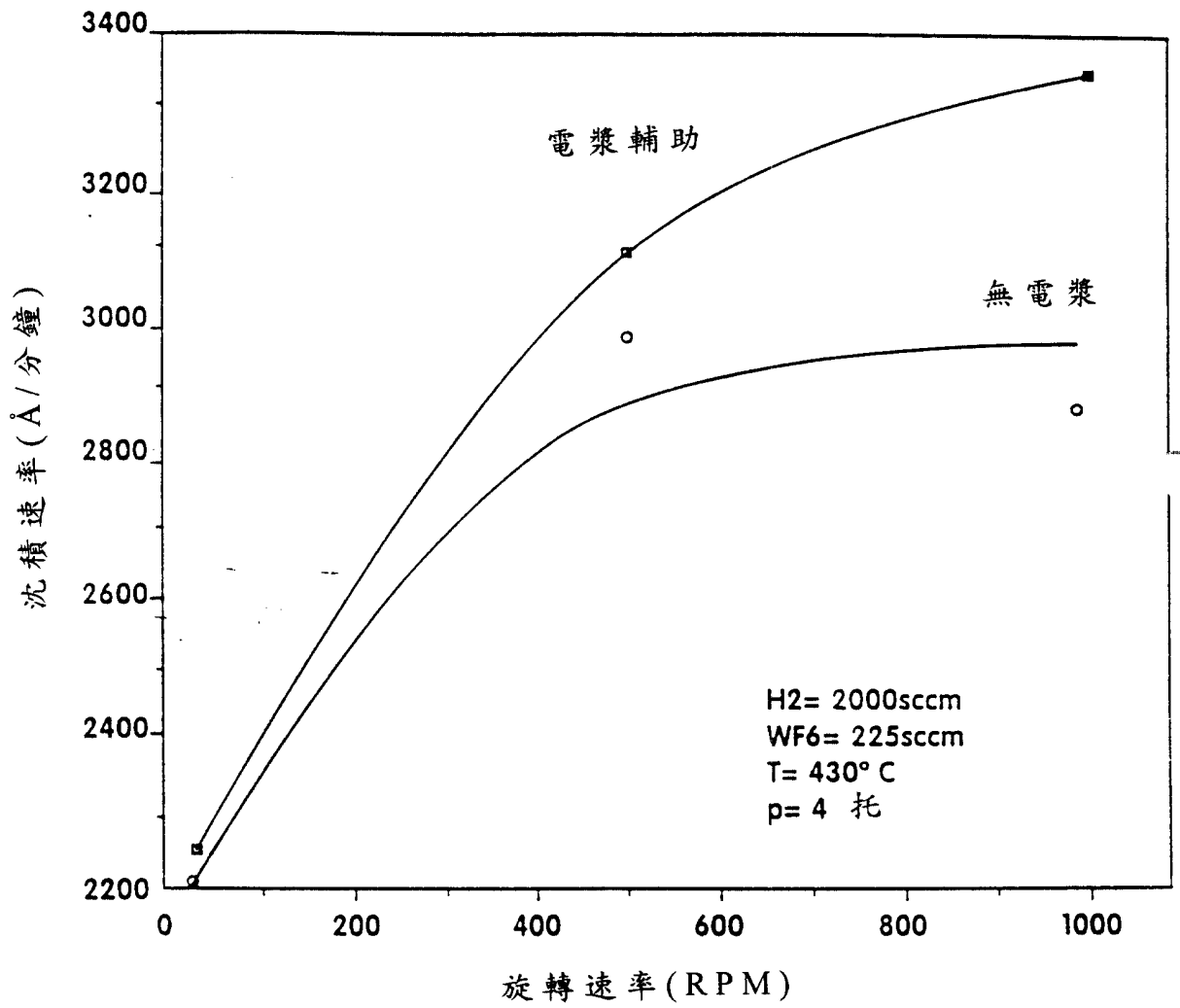
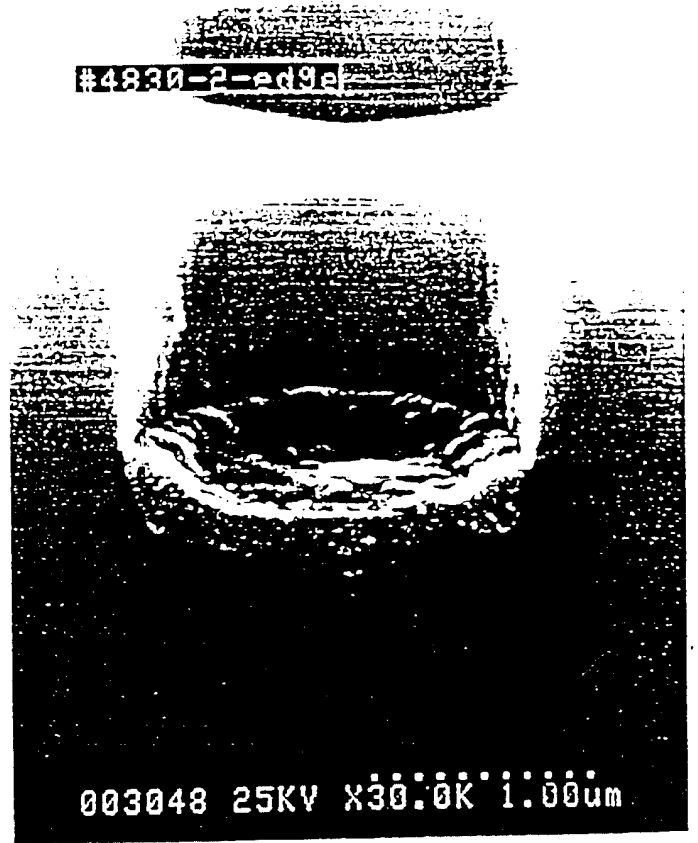
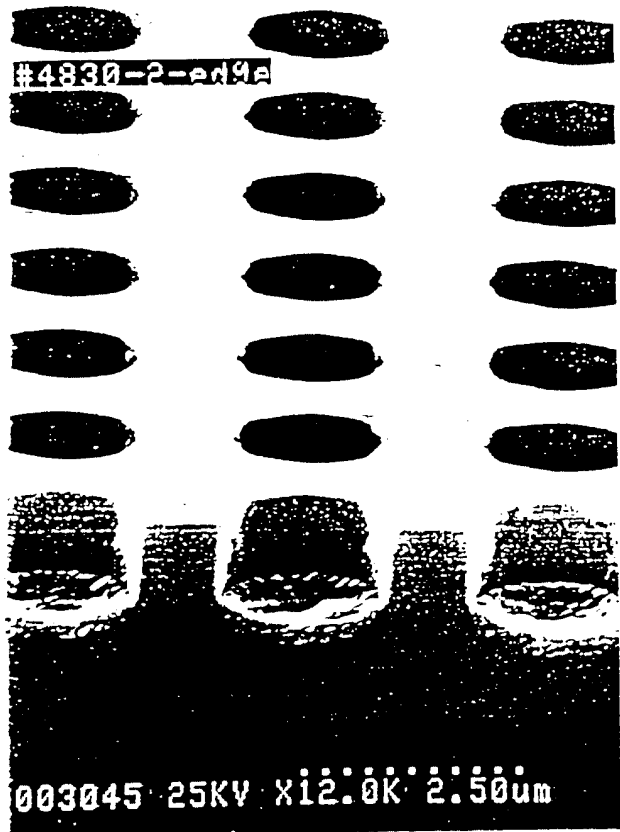


圖 5



公告

306937

申請日期	84.06.06
案號	84105691
類別	C23 C11/06

A4
 C4
 (85年11月修正頁)

306937

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	藉電漿增強化學蒸氣沉積作用沈積鈦薄膜之方法
	英文	"METHOD FOR DEPOSITING A TITANIUM FILM BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION"
二、發明 創作人	姓名	1. 勞伯·F·佛斯特 2. 約瑟夫·T·西爾曼 3. 賈魁斯·法給特 4. 陳塔·亞蘭納
	國籍	1. 2 美國 3. 4. 法國
三、申請人	住、居所	1. 美國亞力桑那州鳳尼克市東西士塔路5002-3號 2. 美國亞力桑那州史考達利市東麥克列倫路8025號 3. 法國土魯斯市拉斯派爾路62號 4. 法國雷豐塔尼爾市羅契路43號
	姓名 (名稱)	1. 美商物質研究公司 2. 法國原子能委員會
三、申請人	國籍	1. 美國 2. 法國
	住、居所 (事務所)	1. 美國紐約州奧瑞吉堡市303路 2. 法國巴黎市聯合路31-33號
三、申請人	代表 姓名	1. 塔格洛·亞徽 2. 馬克·李格

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：藉電漿增強化學蒸氣沉積作用沈積鈦薄膜之方法)

一種在基材之外露鋁層上化學蒸氣沉積反應中沉積鈦薄膜之方法，其包括：

將該基材與該外露鋁層，放置在一個化學蒸氣沉積反應室之內部，此反應室包含 RF 能量來源及形成 RF 場之 RF 電極；

供應第一種氣體，進入該反應室中；

導引該第一種氣體經過該 RF 場，以激發該第一種氣體而形成第一種氣體之經活化基團與離子，鄰近該基材之外露鋁層；

供應第二種氣體，進入該反應室中，而與第一種氣體基團與離子混合；

英文發明摘要 (發明之名稱： "METHOD FOR DEPOSITING A TITANIUM FILM BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION")

A method of depositing a titanium film on an exposed aluminum layer of a substrate in a chemical vapor deposition reaction, comprising:

placing said substrate with said exposed aluminum layer inside a chemical vapor deposition reaction chamber including an RF energy source and RF electrodes forming an RF field;

supplying a first gas into said reaction chamber;

directing said first gas through said RF field to excite said first gas to form activated radicals and ions of the first gas proximate the exposed aluminum layer of said substrate;

supplying a second gas into said reaction chamber to mix with the first gas

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)

該第一種及 / 或第二種氣體包含鈦原子；
來自該第一種氣體之經活化基團與離子，會在表面反應
中與第二種氣體反應，以造成鈦沉積在賁基材之外露鋁層
上。

英文發明摘要 (發明之名稱:)

radicals and ions;
said first and/or second gas including titanium atoms;
the activated radicals and ions from said first gas reacting with the second
gas in a surface reaction to cause deposition of titanium onto the exposed
aluminum layer of said substrate.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製