



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I852426 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21) 申請案號：112110963

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 16 日

(51) Int. Cl. : C23C16/455 (2006.01)

C23C16/08 (2006.01)

C23C16/04 (2006.01)

H01L21/205 (2006.01)

(30) 優先權：2018/01/19 美國

62/619,579

(71) 申請人：荷蘭商 A S M I P 私人控股有限公司 (荷蘭) ASM IP HOLDING B.V. (NL)
荷蘭(72) 發明人：朱馳宇 ZHU, CHIYU (CN)；傑席拉 亨利 托瑪士 安特羅 JUSSILA, HENRI
TUOMAS ANTERO (FI)；謝琦 XIE, QI (CN)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

TW 201105813A

TW 201307362A

TW 201611106A

US 2017/0062224A1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 23 頁

(54) 名稱

沈積方法

(57) 摘要

提供一種在具有第一及第二表面的基板上選擇性沈積材料的方法，該第一表面與該第二表面不同。在基板上沈積材料包含：供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物至基板；以及供應反應物至基板。主體前驅物及反應物相對於第二表面與第一表面起反應，以在第一表面上比在第二表面上形成更多的材料。

There is provided a method of selectively depositing a material on a substrate with a first and second surface, the first surface being different than the second surface. The depositing of the material on the substrate comprises: supplying a bulk precursor comprising metal atoms, halogen atoms and at least one additional atom not being a metal or halogen atom to the substrate; and supplying a reactant to the substrate. The bulk precursor and the reactant have a reaction with the first surface relative to the second surface to form more material on the first surface than on the second surface.

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:循環

2:循環

3:步驟

5:步驟

7:步驟

11:步驟

13:步驟

15:步驟

17:步驟

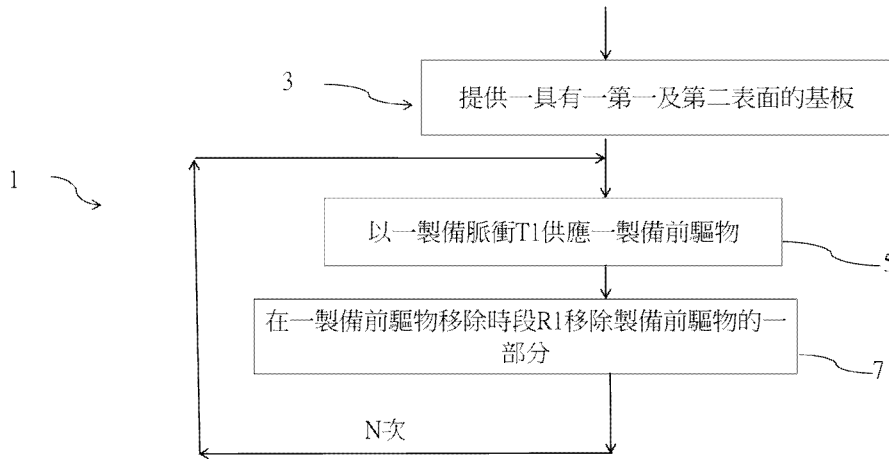


圖2a

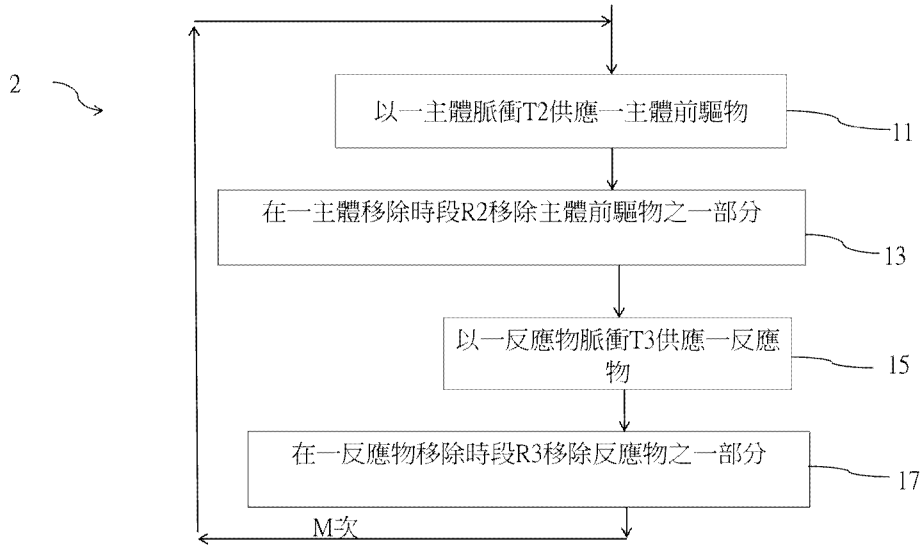


圖2b



I852426

【發明摘要】

【中文發明名稱】 沈積方法

【英文發明名稱】 Deposition Method

【中文】

提供一種在具有第一及第二表面的基板上選擇性沈積材料的方法，該第一表面與該第二表面不同。在基板上沈積材料包含：供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物至基板；以及供應反應物至基板。主體前驅物及反應物相對於第二表面與第一表面起反應，以在第一表面上比在第二表面上形成更多的材料。

【英文】

There is provided a method of selectively depositing a material on a substrate with a first and second surface, the first surface being different than the second surface. The depositing of the material on the substrate comprises: supplying a bulk precursor comprising metal atoms, halogen atoms and at least one additional atom not being a metal or halogen atom to the substrate; and supplying a reactant to the substrate. The bulk precursor and the reactant have a reaction with the first surface relative to the second surface to form more material on the first surface than on the second surface.

【指定代表圖】 圖2a-2b

【代表圖之符號簡單說明】

1:循環

2:循環

3:步驟

5:步驟

7:步驟

11:步驟

13:步驟

15:步驟

17:步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 沈積方法

【英文發明名稱】 Deposition Method

【技術領域】

【0001】 本發明大體上係關於一種在一基板上沈積材料之方法。詳言之，本案有關於材料在基板之第一表面上相較於第二表面之選擇性沈積。

【先前技術】

【0002】 積體電路係由其中各個材料層以預定配置依序地沈積於半導體基板上的精巧製程來製造。材料於半導體基板上之預定配置通常係藉由將材料沈積於整個基板表面上，隨後自基板之預定區域移除材料（諸如藉由沈積遮罩層及後續之蝕刻製程）來完成。材料可為導電性，以提供積體電路內之電性連結。

【0003】 在基板上製造積體表面所涉及的步驟數目極大，使製程非常複雜。可藉由利用選擇性沈積製程來減少步驟數目，藉此將材料相對於第二表面選擇性地沈積於第一表面上，而不需要後續的處理，或減少對後續處理的需求。

【發明內容】

【0004】 需要一種相較於第二表面在第一表面上選擇性沈積材料之方法。

【0005】 依此，提供一種在基板上選擇性沈積之方法，包括以下步驟：
提供具有一第一及一第二表面的一基板，該第一表面與該第二表面不同；

藉由下列步驟在該基板上沈積該材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之一主體前驅物；以及

供應一反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料。

【0006】 藉由供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物，可相對於第二表面在第一表面上選擇性沈積材料，以在第一表面上比第二表面形成更多的材料。主體前驅物及反應物可相對於第二表面對第一表面反應，以在第一表面上比在第二表面上形成超過2倍、較佳超過5倍及最佳超過10倍的更多材料。

【0007】 主體前驅物可包含過渡金屬原子，如鉬。該沈積的材料可為導電性。該鹵素原子可為氯。該至少一種額外的原子可選自硫族化合物，如氧。該反應物可包含氫原子。

【0008】 在一些實施例中，提供一種用於半導體處理之方法。該方法可包括將包含金屬的材料沈積於基板中之間隙中，由此填充該間隙。

【圖式簡單說明】

【0009】 本文所揭示的本發明之此等及其他特徵、態樣及優點在下文參考某些實施例之圖式來描述，該等實施例意欲說明且不限制本發明。

【0010】 [圖1a]揭露具有包含導電物之第一（底）表面及包含以根據一實施例填充之絕緣體的第二（側）表面之間隙A。

【0011】 [圖1b]揭露與圖1a相同的間隙，但顯示金屬沈積程序可能受到間隙中的污染阻礙。

【0012】 [圖2a]顯示一流程圖，說明根據一個實施例製備一層的沈積之

方法。

【0013】 [圖2b]顯示一流程圖，說明根據一個實施例沈積一層之方法。

【0014】 [圖3a]顯示基板中將根據一實施例填充的間隙結構之截面。

【0015】 [圖3b]顯示根據該實施例填充的圖3a之間隙結構的截面。

【實施方式】

【0016】 積體電路係由其中各個材料層以預定配置依序地建構於半導體基板上的精巧製程來製造。在半導體裝置中可能需要金屬層作為導電層以電性連接這些層的一些。可藉由利用選擇性沈積製程來減少於基板上製造積體表面所涉及的步驟數目，其中將材料相對於第二表面選擇性地沈積於第一表面上，而不需要後續的處理，或減少對後續處理的需求。已發現有將導電材料相對於第二表面沈積於第一表面上以提供電性連結之方法。

【0017】 在積體電路裝置之特徵的製造過程中產生的間隙可用金屬層來填充。該等間隙可具有高縱橫比，因其深度為遠大於其寬度。可例如藉由蝕刻提供穿過這些層間隙。有一種在間隙中提供導電材料的需求。

【0018】 圖1a揭露間隙A，其具有包含導電材料（如氮化鎢或鈦）之第一（底）表面之，以及包含絕緣氧化物（如氧化鋁 Al_2O_3 或二氧化矽 SiO_2 ）的第二（側）表面。可以藉由供應主體前驅物及反應物至基板所沈積的材料填充間隙A。主體前驅物及反應物相對於第二表面會對第一表面反應，以在第一表面上比在第二表面上形成更多的材料。藉此可由下往上填充間隙，這是有利的，因為若填充從底部及側邊生長，則來自側邊的生長物會在底部完全被填充之前即閉合間隙的入口，使得底部為部分空的。這會導致在已沈積材料中有空隙或接縫，而使積體電路的性能惡化。

【0019】 主體前驅物可包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵

素之額外的原子。主體前驅物及反應物可相對於第二表面對第一表面反應，以在第一表面上比在第二表面上形成超過2倍、較佳超過5倍及最佳超過10倍的更多材料。事實上，如圖1a中所示，相對於第一表面在第二表面上可沒有任何生長。

【0020】 金屬可為過渡金屬原子。該過渡金屬原子可為鉬 (Mo)。該鹵素原子可為氯。該至少一種額外的原子可選自硫族化合物。選自硫族化合物的該至少一種額外的原子可為氧。主體前驅物可包含五氯化鉬(MoCl_5)。

【0021】 該反應物可包含氫原子。反應物可為氫 (H_2)。

【0022】 第一表面可包含金屬，如過渡金屬。該過渡金屬可選自由鈦 (Ti)、鉭 (Ta)、錳 (Mn)、鎢 (W)、鈦 (Ru)、鈷 (Co) 和銅 (Cu) 組成之群組。第一表面可包含金屬氮化物。第二表面可包含鈷鎢磷化物 (CoWP)。例如，第二表面可包含氮化鈦 (TiN) 或氮化鉭 (TaN)。替代地，金屬可為鋁 (Al)。

【0023】 第二表面可包含氧化物、氮化物或其組合。氧化物、氮化物或其組合可選自由氧化鋁 (AlO_x)、氧化矽 (SiO_x)、氮化矽 (SiN)、氧化鈦 (HfO_2)、氧化鋯 (ZrO_2) 和氮氧化矽 (SiON) 組成之群組。氧化矽可為矽的熱氧化物。氧化矽可為碳摻雜的。第二表面可為電介質表面。

【0024】 沈積材料可為導電性，具有小於 $3000 \mu\Omega\text{-cm}$ 的電阻率。

【0025】 圖1b揭露與圖1a相同的間隙，但顯示沈積程序可能受到空氣中的氮化鈦層 (TiN) 的污染阻礙。污染可能由以電漿增進的CVD程序沈積氧化矽層之程序所引起。例如，氮化鈦可為部分氧化或可能在間隙中形成一些矽成為污染。沈積的材料因此無法均勻的形成整個第一間隙B中或完全沒有在第二間隙C中。該方法因此可包含供應一製備前驅物至基板。

【0026】 製備前驅物可包含金屬及鹵素原子。製備前驅物可包含與主體

前驅物相同的金屬原子，使得當沈積材料的一些時，此材料與之後藉由主體前驅物所沈積的材料較為相同。製備前驅物亦可包含與主體前驅物不同的金屬原子。在製備前驅物中的金屬可為過渡金屬，如鉬。替代地，金屬可選自由包含鎢（W）、鈦（Ru）、鈷（Co）和銅（Cu）的過渡金屬組成之群組。

【0027】 製備前驅物可包含與主體前驅物相同的鹵化物，使得當餘留下的鹵化物的一些時，此材料與在之後從主體前驅物的沈積程序中餘留下來的材料相同。製備前驅物亦可包含與主體前驅物不同的鹵化物以最佳化該發明。製備前驅物可包含五氯化鉬（MoCl₅）。

【0028】 製備前驅物可作為蝕刻劑，將形成在氮化鈦上的氧化物層蝕刻掉。主體前驅物之後可與自然氧化鈦較佳反應。第一表面可包含將以製備前驅物清理之金屬、金屬氧化物、金屬氮化物或矽氮化物。

【0029】 可以10至2000、較佳30至600、更佳50至200且最佳約100脈衝供應製備前驅物到反應室內，且脈衝在0.1與10秒之間。以50至10000、較佳200至4000、更佳500至2000且最佳約1000脈衝供應主體前驅物到反應室內，且脈衝在0.1與10秒之間。

【0030】 具有基板之反應室中主體前驅物之流量在50與1000 sccm之間。具有基板之反應室中反應物的流量可在50與50000 sccm之間。反應室中的壓力可在0.1與100托（Torr）之間。製程溫度可在300與800°C之間。

【0031】 基板可具有實質水平頂表面及在已製造的層中垂直延伸的間隙，且該方法包含在選擇性沈積材料於間隙的第一表面上之前先蝕刻間隙的第一及第二表面。

【0032】 沈積材料可包含重複原子層沈積（atomic layer deposition, ALD）循環，其包含依序供應主體前驅物脈衝至基板；並供應反應物脈衝至基板。於供應主體前驅物與反應物之脈衝之間，可在0.5及50秒之間淨化基板。供

應主體前驅物至反應室內的基板耗費0.5及50秒之間。

【0033】 該等間隙可在所製造的具有實質上水平之頂表面的層中垂直地延伸。沿垂直方向且填充有金屬之間隙可例如用於動態隨機存取記憶體(DRAM)型記憶體積體電路之字線中。沿垂直方向且填充有金屬之間隙亦可例如用於邏輯積體電路中。舉例而言，金屬填充間隙可以用作P型金屬氧化物半導體(PMOS)或互補金屬氧化物半導體(CMOS)積體電路中或源極/汲極溝槽型接點中之間極填充。

【0034】 該等間隙亦可沿水平方向配置於所製造之層中。此外，該等間隙可具有高縱橫比，因其深度，現於水平方向上，為遠大於其寬度。沿水平方向且填充有金屬之間隙可例如用於3D NAND型記憶體積體電路之字線中。該等間隙亦可沿垂直方向與水平方向之組合配置。

【0035】 間隙之表面可包含一個種類之沈積材料。或者，間隙之表面可包含不同種類之沈積材料。間隙之表面可例如包含鎢及氧化矽層（見圖1）。當例如導電層需與鎢層接觸時，相對於矽層在間隙中的鎢上選擇性沈積導電材料係有利的。

【0036】 欲填滿整個間隙，可藉由依序重複主體ALD循環來沈積主體層。或者，可藉由CVD程序來沈積主體層於種子層上。CVD程序可為脈衝式的，其中主體前驅物以脈衝供應至基板上，同時將第二反應物持續地供應至基板，或反之亦然。

【0037】 圖2a及2b顯示流程圖，其描繪根據一實施例選擇性沈積一層之方法，其中可在間隙中提供一製備前驅物以製備表面（圖2a），並可使用主體前驅物連同反應物在已製備的表面上選擇性沈積一主體層。關於製備前驅物之預處理循環1可如圖2a中所示，且關於主體層之主體ALD循環2可如圖2b中所示。根據一實施例可省略關於製備前驅物之預處理循環1。關於製備前驅物之

預處理循環1可根據一實施例沈積一種子層（圖2b）。

【0038】 在步驟3中於一反應室內提供具有第一及第二表面之基板（其中第一表面與第二表面不同）之後，在步驟5中以為期T1的製備脈衝供應包含金屬及鹵素原子之一製備前驅物至基板（見圖1a）。隨後，在步驟7中於製備前驅物移除時段R1期間，可例如藉由自反應室移除（如淨化）製備前驅物的一部分來停止製備前驅物向基板之額外供應。可重複供應包含金屬及鹵素原子的製備前驅物多次循環，如N次。製備前驅物可製備基板以供沈積主體層及/或可反應而在基板上形成種子層的至少一部分。正常上，會需要花上幾個（約50至100）循環種子層的沈積才會開始，但幾個循環對於製備表面來供主體層之沈積而言已足夠。

【0039】 可選擇製備前驅物以對間隙表面具有恰當的蝕刻效果。可重複預處理循環1 N次，以用N個（選擇為介於10至2000，較佳30至600、更佳50至200及最佳約100）脈衝到反應室內來製備表面，且製備脈衝T1介於0.1及10秒之間。

【0040】 在步驟11中於主體ALD循環2（見圖2b）使用為期T2之主體脈衝可供應包含金屬及鹵素原子的主體前驅物至具有第一及第二表面的基板。這可以在與圖2a之預處理循環1相同之反應室中或在不同反應室中進行。當有關預處理循環之溫度要求可能不同時，在與預處理循環不同的反應室中進行主體ALD循環可能係有利的。因此，基板轉移可能為必要的。亦可在無圖2a之製備循環下完成圖2b的主體ALD循環2。在步驟13中於主體移除時段R2期間，可例如藉由自反應室移除（如淨化）主體前驅物的一部分來停止主體前驅物向基板之額外供應。

【0041】 此外，循環可包含以為期T3之反應脈衝供應（步驟15）一反應物至基板。主體前驅物之一部分與反應物可反應以相對於第二表面在第一表面

上選擇性形成主體層的至少一部分，以相對於第二表面在第一表面上形成更多材料。例如，主體前驅物及反應物可相對於第二表面與第一表面起反應，以相對於第二表面在第一表面上形成超過2、較佳超過5、且最佳超過10倍的更多材料。在步驟17中於反應物移除時段R3期間，可例如藉由自反應室移除（如淨化）反應物的一部分來停止反應物向基板之額外供應。

【0042】 可選擇主體前驅物及反應物以在沈積材料中產生恰當的電子性質。舉例而言，具有低電阻率。選擇性金屬25可包含鉬，其具有的電阻率係低於3000 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於1000 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於500 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於200 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於100 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於50 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於25 $\mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於15 $\mu\Omega\text{-cm}$ 或甚至低於10 $\mu\Omega\text{-cm}$ 。

【0043】 關於主體層之主體ALD循環2可以重複M次，其中M選擇係在200與2000之間、較佳在400與1200之間、且更佳在600與1000之間。在基板的第一表面上之主體層可具有在1與100、較佳在5與50、更佳在10與30 nm之間的厚度。

【0044】 製備及主體前驅物可包含相同金屬原子。金屬可為過渡金屬原子。該過渡金屬原子可為鉬。製備及主體前驅物可包含相同鹵素原子。該鹵素原子可為氯。藉由具有相同的金屬原子或相同的鹵素，可以簡化製造廠中工具及程序之檢核，因為只有一種金屬原子及/或一種鹵素需要評估。若製備前驅物包含與主體前驅物相同的金屬原子的話，在製備期間材料的一些沈積則不會有問題，因為其與之後主體前驅物所沈積之材料較為相同。若製備前驅物包含與主體前驅物相同的鹵化物的話，餘留下的鹵化物之一些與在之後從主體前驅物之沈積程序餘留下來之材料相同。製備前驅物可包含五氯化鉬(MoCl_5)。

【0045】 在預處理ALD循環期間，反應室中之處理溫度可選擇在300與800、較佳在400與700且更佳在450與550°C之間。使製備前驅物汽化之容器可

以維持在40與100°C之間，較佳在60與80°C之間且更佳維持在約70°C。

【0046】 主體前驅物可包含不為金屬或鹵素原子之另外的原子。該另外的原子可為硫族元素。硫族元素可為氧、硫、硒或碲。主體前驅物可包含二氯二氧化鉬(VI)(MoO_2Cl_2)。

【0047】 在主體ALD循環期間，處理溫度可在300與800°C之間，較佳在400與700°C之間且更佳在500與650°C之間。使第二前驅物汽化之容器可維持在20與150°C之間，較佳在30與120°C之間且更佳在40與110°C之間。

【0048】 將製備及/或主體前驅物供應至反應室中可以分別為期T1及T2的脈衝完成，該持續時間可選擇為0.1與10秒之間，較佳在0.5與5秒之間且更佳在0.8與2秒之間。舉例而言，T1可為1秒且T2可為1.3秒。反應室中製備及/或主體前驅物之流量可選擇在10與2000 sccm之間、50與1000 sccm之間、較佳在100與500 sccm之間，且更佳在200與400 sccm之間。反應室中的壓力可選擇在0.1與100托(Torr)之間，較佳在1與50托之間，且更佳在4與20托之間。

【0049】 反應物可具有氫原子，例如氫(H_2)。以反應脈衝供應反應物至反應室，該反應脈衝可具有在0.5與50秒之間，較佳在1與10秒之間，且更佳在2與8秒之間的持續時間T3。反應室中反應物之流量可在50與50000 sccm之間，較佳在100與20000 sccm之間，且更佳在500與10000 sccm之間。

【0050】 矽烷可視為反應物。矽烷之通式係 $\text{Si}_x\text{H}_{2(x+2)}$ ，其中x係整數1、2、3、4...矽烷(SiH_4)、二矽烷(Si_2H_6)或三矽烷(Si_3H_8)可為具有氫原子之反應物之適合例子。

【0051】 可在於0.5與50秒之間、較佳在1與10秒之間，且更佳在2與8秒之間的移除時段R1、R2、R3中進行自反應室移除，例如淨化掉製備前驅物、主體前驅物及反應物中至少一種之一部分。可在供應製備前驅物至基板後；在供應主體前驅物後；在供應反應物之後，於移除時段R1、R2、R3期間使用淨

化來自反應室移除製備前驅物、主體前驅物及反應物中至少一種之一部分。移除可藉由泵送及/或藉由提供淨化氣體來實現。淨化氣體可為惰性氣體，諸如氬氣。

【0052】 該方法可用於單個或分批式晶圓ALD設備中。該方法包括將基板提供於反應室中，且在反應室中之預處理ALD循環可包括：將製備前驅物供應至反應室中之基板，並且自反應室淨化掉製備前驅物之一部分。另外，該方法包括將基板提供於反應室中，且在反應室中之主體ALD循環包括：將主體前驅物供應至反應室中之基板；自反應室淨化掉主體前驅物之一部分；將反應物供應至反應室中之基板；且自反應室淨化掉反應物之一部分。

【0053】 專門設計用於執行ALD程序的示例性單晶圓反應器可為購自ASM國際公司(荷蘭阿爾梅勒(Almere))，其商標為Pulsar®、Emerald®、Dragon®及Eagle®。該方法亦可在分批式晶圓反應器，例如立式熔爐中執行。舉例而言，沈積程序可在亦購自ASM國際公司之A412™立式熔爐中執行。熔爐可具有能容納150個直徑為300 mm之半導體基板或晶圓負荷的處理室。

【0054】 晶圓反應器可設置有可以控制反應器之控制器及記憶體。記憶體可用程式編程以在控制器上執行時，根據本發明之實施例將前驅物及反應物供應於反應室中。

【0055】 圖3a顯示具有沿一間隙延伸之側壁19且具有將根據一實施例填充之孔洞20的結構之截面18。如所示，該間隙可在基板上已製造的層中垂直地延伸。已製造的層可包含，例如，氧化矽 SiO_2 、氧化鋁 Al_2O_3 、氮化鈦TiN和鎢W。

【0056】 該等間隙可具有高縱橫比，因在垂直方向及或水平方向上之深度遠大於寬度。該間隙之縱橫比(間隙深度/間隙寬度)可為大於約2、大於約5、大於約10、大於約20、大於約50、大於約75，或在一些情況下甚至大於約100

或大於約150或大於約200。

【0057】 可以注意到，間隙之縱橫比可能很難測定，但在本文中，縱橫比可用表面增強比率(surface enhancement ratio)替代，該表面增強比率可為晶圓或晶圓之部分中間隙之總表面積相對於晶圓或晶圓之部分之平坦表面面積的比率。間隙之表面增強比率(表面間隙/表面晶圓)可為大於約2、大於約5、大於約10、大於約20、大於約50、大於約75，或在一些情況下甚至大於約100或大於約150或大於約200。

【0058】 藉由蝕刻使間隙的不同鎢W層與間隙連通以小程度地移除間隙側壁19的表面來產生圖3a的結構。在回蝕刻期間，相異地蝕刻鎢W及氧化鋁 Al_2O_3 的不同層，使鎢W比所需的蝕刻更多以產生孔洞20。蝕刻後孔洞20的表面可包含不同種類的沈積層，例如第一表面為導電並包含鎢W及氮化鈦TiN，以及第二表面為電絕緣且包含氧化鋁 Al_2O_3 及氧化矽 SiO_2 。

【0059】 選擇性金屬25可相對於包含氧化矽 Al_2O_3 之第二表面沈積在包含鎢W的第一表面上。可藉由沈積一層在間隙的表面19上沈積選擇性金屬25，該沈積層係藉由根據如圖2b所示的實施例依序重複沈積循環。可供應如圖2a中所示之關於製備前驅物的預處理循環。可根據實施例藉由依序重複關於主體前驅物之ALD循環來沈積主體層。所用方法之細節顯示於圖2a及2b和相關說明中。

【0060】 鋁膜可具有的電阻率係低於 $3000\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $1000\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $500\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $200\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $100\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $50\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $25\ \mu\Omega\text{-cm}$ ，或低於 $15\ \mu\Omega\text{-cm}$ 或甚至低於 $10\ \mu\Omega\text{-cm}$ 。在一些實施例中，包含Mo的沈積層25可具有大於約50%、大於約80%、大於約90%、大於約95%、大於約98%、大於約99%之階梯覆蓋率。

【0061】 該方法可在原子層沈積設備中執行。舉例而言，該等沈積程序可在EMERALD® XP ALD設備中執行。

【0062】 該方法亦可用於空間原子層沈積設備中。在空間ALD中，將前驅物及反應物持續地供應於不同物理區段中且基板在該等區段之間移動。可提供至少兩個區段，在此情況下，於基板存在下，可以進行半反應。若基板存在於此類半反應區段中，則可由第一或第二前驅物形成單層。接著，將該基板移動至第二個半反應區，在其中利用第一或第二反應物完成ALD循環以形成一個ALD單層。或者，基板位置可以為固定的且可以移動氣體供應，或該兩者之某一組合。為了獲得較厚的膜，可以重複此工序。

【0063】 根據空間ALD設備中之一個實施例，該預處理方法包括：
將基板放入包含複數個區段之反應室中，每一區段藉由氣幕與相鄰區段分開；

將預處理前驅物供應至反應室之第一區段中的基板；

將基板表面相對於反應室側向地移動穿過氣幕進入反應室之第二區段；

將第一反應物供應至反應室之第二區段中的基板；

將基板表面相對於反應室側向地移動穿過氣幕；且

重複供應預處理前驅物及反應物，包括將基板表面相對於反應室側向地移動。

【0064】 為了形成主體層，該方法進一步包括：

將基板放入包含複數個區段之反應室中，每一區段藉由氣幕與相鄰區段分開；

將主體前驅物供應至反應室之第一區段中的基板；

將基板表面相對於反應室側向地移動穿過氣幕進入反應室之第二區段；

將第二反應物供應至反應室之第二區段中的基板以形成主體層；

將基板表面相對於反應室側向地移動穿過氣幕；且

重複供應主體前驅物及反應物，包括將基板表面相對於反應室側向地移

動，以形成主體層。

【0065】 專門設計用於執行CVD程序的示例性單晶圓反應器可購自ASM國際公司(荷蘭阿爾梅勒)，其商標為Dragon®。該方法亦可在分批式晶圓反應器，例如立式熔爐中執行。舉例而言，沈積程序可在亦購自ASM國際公司之A400™或A412™立式熔爐中執行。熔爐可具有能容納100個半導體基板或晶圓負荷之處理室。

【0066】 在其他實施例中，主體層可包含小於約40原子%、小於約30原子%、小於約20原子%、小於約10原子%、小於約5原子%或甚至小於約2原子%的氧。在其他實施例中，主體層可包含小於約30原子%、小於約20原子%、小於約10原子%或小於約5原子%，或小於約2原子%，或甚至小於約1原子%的氫。在一些實施例中，主體層可包含小於約10原子%，或小於約5原子%、小於約1原子%，或甚至小於約0.5原子%的鹵化物或氯化物。在又其他實施例中，主體層可包含小於約10原子%，或小於約5原子%，或小於約2原子%，或小於約1原子%，或甚至小於約0.5原子%的碳。在本文所概述之實施例中，元素之原子百分比(原子%)濃度可利用拉塞福後向散射(Rutherford backscattering, RBS)測定。

【0067】 在本發明之一些實施例中，形成一半導體裝置結構，諸如半導體裝置結構，可包括形成包含鉬膜之閘電極結構，該閘電極結構具有大於約4.9 eV，或大於約5.0 eV，或大於約5.1 eV，或大於約5.2 eV，或大於約5.3 eV，或甚至大於約5.4 eV之有效功函數。在一些實施例中，以上提供之有效功函數值可由包含厚度小於約100埃，或小於約50埃，或小於約40埃，或甚至小於約30埃之鉬膜的電極結構展示。

【0068】 熟習此項技術者將理解，在不偏離本發明之範疇情況下，可對上述程序以及結構進行各種省略、添加以及修改。預期可進行實施例之特定特

徵及態樣的各種組合或子組合且仍在說明內容之範疇內。所揭示實施例之各種特徵及態樣可以任何順序組合或予以取代。所有該等修改及變化意欲歸屬於如由隨附申請專利範圍所界定之發明範疇內。

【符號說明】**【0069】**

A:間隙

B:間隙

C:間隙

1:循環

2:循環

3:步驟

5:步驟

7:步驟

11:步驟

13:步驟

15:步驟

17:步驟

18:結構之截面

19:側壁

20:孔洞

25:選擇性金屬

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種在基板上選擇性沈積材料之方法，其包括：

提供具有第一表面及第二表面的基板，該第一表面及該第二表面係一間隙的不同表面；

藉由下列步驟在該基板上沈積材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物；以及

供應包含氫（H₂）的反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料，

其中該主體前驅物包含二氯二氧化鉬(VI)(MoO₂Cl₂)。

【請求項2】如請求項1之方法，其中該反應物包含矽烷。

【請求項3】一種在基板上選擇性沈積材料之方法，其包括：

提供具有第一表面及第二表面的基板，該第一表面及該第二表面係一間隙的不同表面；

藉由下列步驟在該基板上沈積材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物；以及

供應反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料，

其中該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面反應，以在該第一表面上比在該第二表面上形成超過2倍的更多材料，且

其中該反應物包含氫（H₂）。

【請求項4】如請求項3之方法，其中該第一表面包含金屬。

【請求項5】如請求項4之方法，其中該金屬包含過渡金屬。

【請求項6】一種在基板上選擇性沈積材料之方法，其包括：

提供具有第一表面及第二表面的基板，該第一表面與該第二表面包含不同材料；

藉由下列步驟在該基板上沈積材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物；以及

供應包含氫（H₂）的反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料，

其中該第一表面包含選自由以下者組成之群的過渡金屬：鈦（Ti）、鉭（Ta）、錳（Mn）、鎢（W）、鈳（Ru）、鈷（Co）和銅（Cu）。

【請求項7】一種在基板上選擇性沈積材料之方法，其包括：

提供具有第一表面及第二表面的基板，該第一表面與該第二表面包含不同材料；

藉由下列步驟在該基板上沈積材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物；以及

供應包含氫（H₂）的反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料，

其中該第一表面包含過渡金屬氮化物。

【請求項8】如請求項7之方法，其中該第二表面包含氧化物、氮化物或其

組合。

【請求項9】如請求項7之方法，其中該第二表面為電介質表面。

【請求項10】如請求項1之方法，其中在供應該主體前驅物之前，該方法包含供應製備前驅物至該基板。

【請求項11】如請求項10之方法，其中該製備前驅物包含金屬和鹵素原子。

【請求項12】如請求項10之方法，其中該製備前驅物包含與該主體前驅物相同之金屬原子。

【請求項13】如請求項10之方法，其中該製備前驅物包含與該主體前驅物相同之鹵素原子。

【請求項14】如請求項10之方法，其中該製備前驅物作為蝕刻劑。

【請求項15】一種在基板上選擇性沈積材料之方法，其包括：
提供具有第一表面及第二表面的基板，該第一表面與該第二表面包含不同材料；

藉由下列步驟在該基板上沈積材料：

供應包含金屬原子、鹵素原子及至少一種非金屬或鹵素原子的額外的原子之主體前驅物；以及

供應包含氫（H₂）的反應物至該基板，藉此該主體前驅物及該反應物相對於該第二表面與該第一表面起反應，以在該第一表面上比該第二表面形成更多的材料，

其中在供應該主體前驅物之前，該方法包含供應製備前驅物至該基板，且

其中該製備前驅物包含五氯化鉬（MoCl₅）。

【發明圖式】

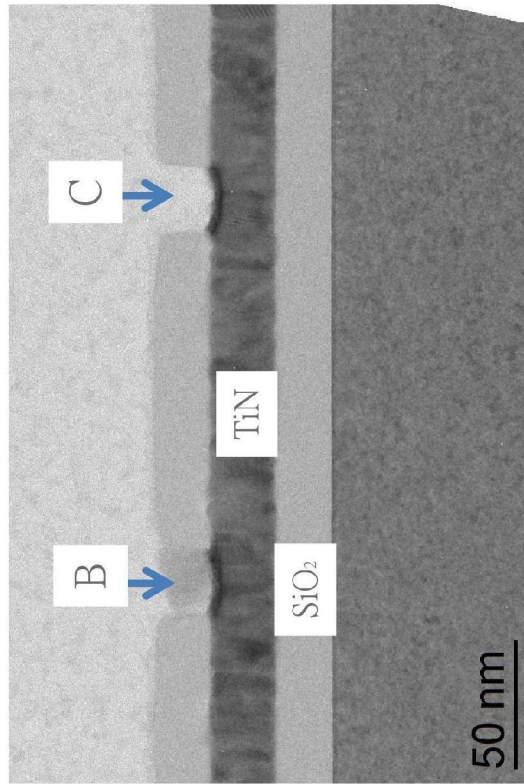


圖1b

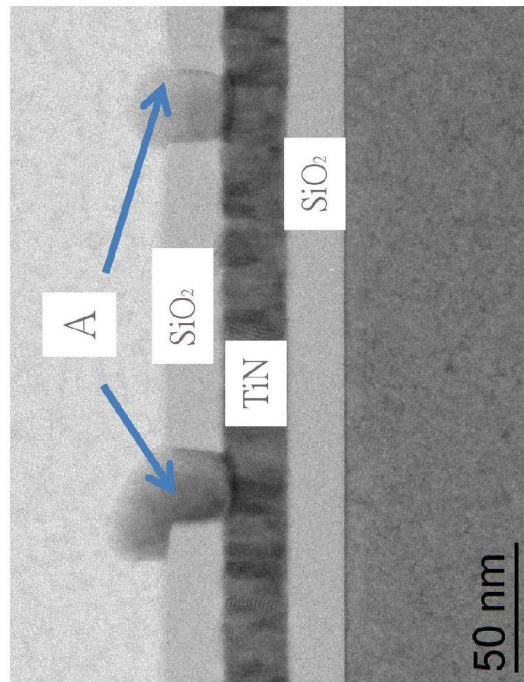


圖1a

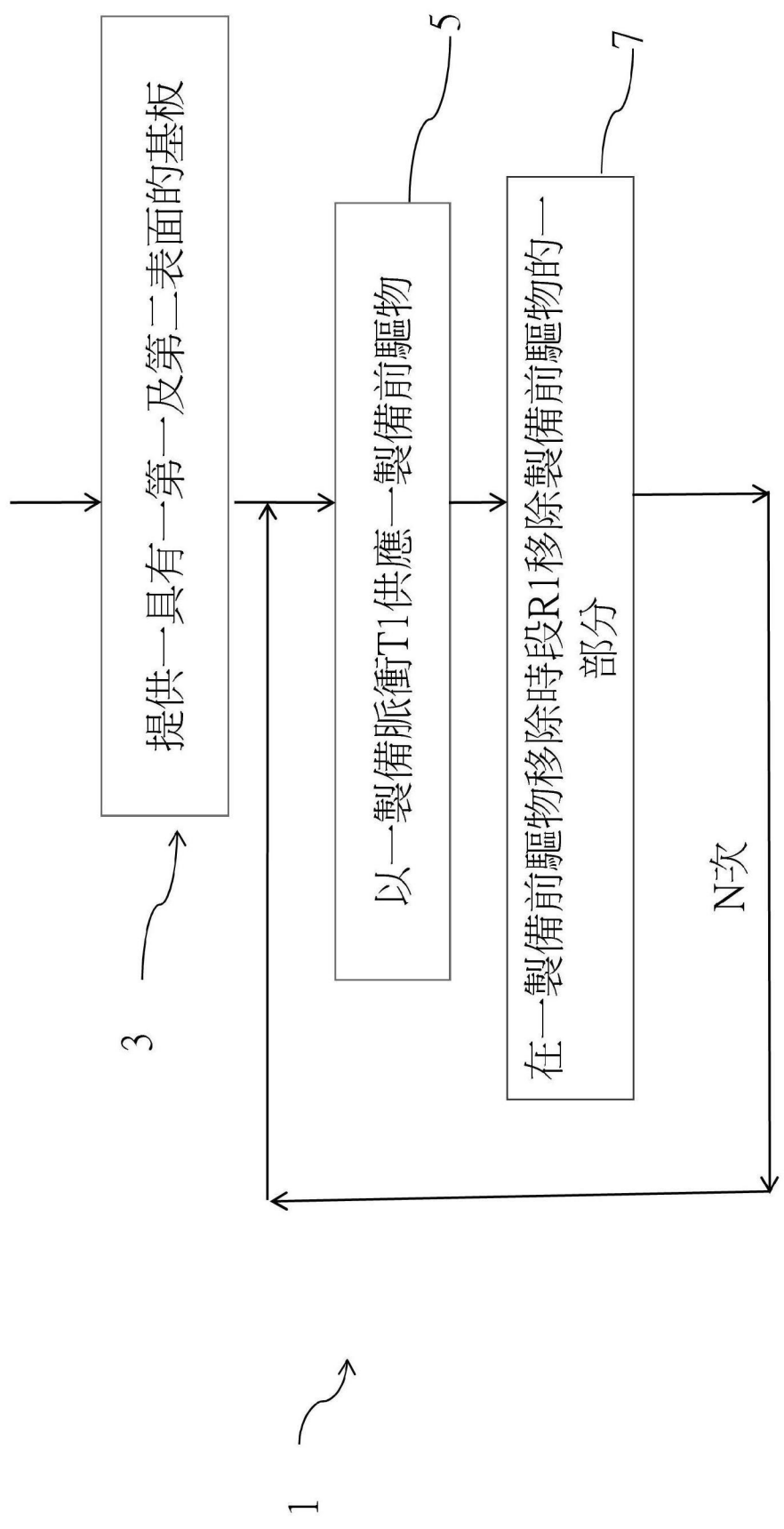


圖2a

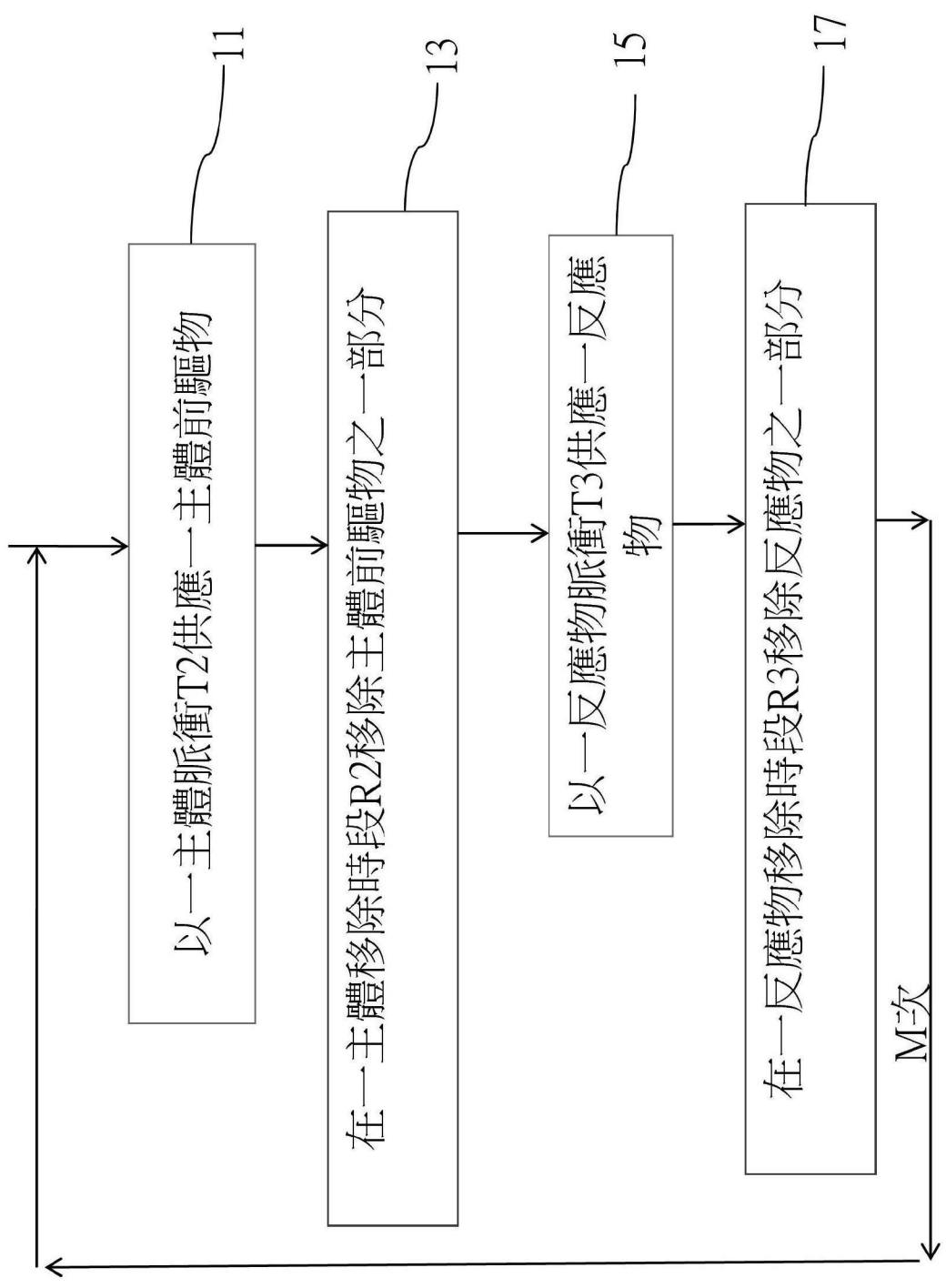


圖2b

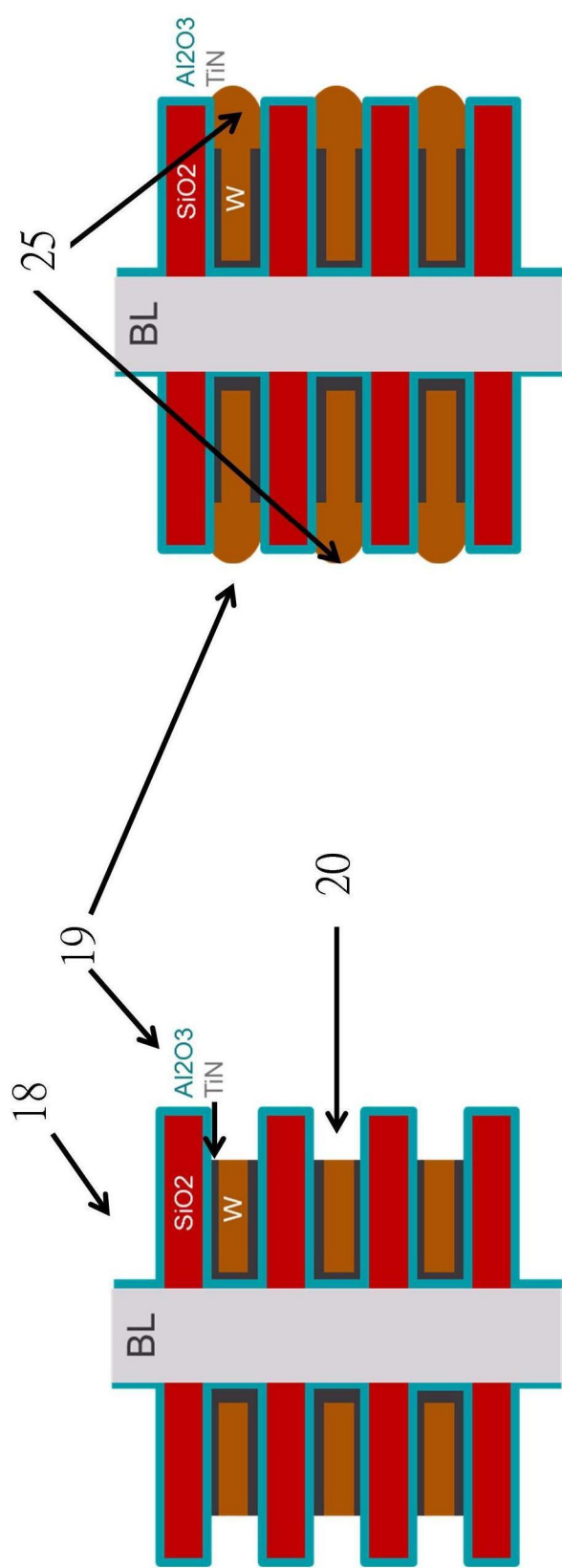


圖3b

圖3a