

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 23/48

H01L 21/44



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03806916.4

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643683A

[22] 申请日 2003.1.24 [21] 申请号 03806916.4

[30] 优先权

[32] 2002.1.24 [33] US [31] 60/351,644

[86] 国际申请 PCT/US2003/002106 2003.1.24

[87] 国际公布 WO2003/063243 英 2003.7.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.24

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 E·H·李 M·E·托马斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 王景朝

权利要求书 6 页 说明书 15 页 附图 7 页

[54] 发明名称 薄膜、具有薄膜的结构以及形成薄膜的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种新的含钛材料，其可被用来形成用于铜的钛合金阻挡层。在一种含氮溅射气氛中可反应性溅射钛合金溅射靶以形成钛合金氮化物膜，或者作为选择，在一种含氮和含氧气氛中形成钛合金氧氮薄膜。根据本发明形成的薄膜可包括非柱状晶粒结构、低电阻率、高化学稳定性以及可与 TaN 相比或比其优越的阻挡性能。

ISSN 1008-4274

1. 一种含 Zr 和 N 的薄膜, 所述薄膜的至少一部分具有非柱状晶粒结构。

2. 权利要求 1 的薄膜, 其具有小于或等于约 10nm 的厚度。

5 3. 权利要求 1 的薄膜, 其具有一定的厚度, 其中, 所述厚度的第一部分包括所述非柱状晶粒结构, 以及其中所述厚度的第二部分包括柱状晶粒。

4. 权利要求 3 的薄膜, 其中所述柱状晶粒具有约 10nm - 约 20nm 的直径。

10 5. 权利要求 3 的薄膜, 其中所述薄膜沉积于二氧化硅表面上, 并且其中将所述厚度的第一部分比所述第二部分沉积得更靠近所述二氧化硅表面。

6. 权利要求 3 的薄膜, 其还含 Ti。

7. 权利要求 6 的薄膜, 其 Ti 与 Zr 的原子比率大于或等于 1.0。

15 8. 权利要求 7 的薄膜, 其基本上由 Ti, Zr 和 N 组成。

9. 权利要求 1 的薄膜, 其中 N 以约 40 原子% - 约 60 原子% 存在于所述薄膜中。

10. 权利要求 1 的薄膜, 其具有约 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ - 约 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

20 11. 一种含 Ti、Zr 的阻挡层, 所述阻挡层的至少一部分包括非柱状晶粒结构。

12. 权利要求 11 的阻挡层, 其还含一种或多种选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 的元素。

13. 权利要求 11 的阻挡层, 其沉积在金属材料和非金属材料之间。

14. 权利要求 13 的阻挡层, 其中所述非金属材料包括 SiO_2 和低 k 介电材料中的一种。

30 15. 权利要求 13 的阻挡层, 其中所述金属层含铜。

16. 权利要求 13 的阻挡层, 其具有约 10nm - 约 20nm 的厚度, 其中所述厚度的第一部分包括非柱状晶粒结构, 并且其中所述厚度的第

二部分包括柱状晶粒结构, 该层的第一部分比第二部分更靠近所述非金属材料。

17. 一种金属扩散阻挡层, 其包括:

5 含 Ti 和 Q 并基本上不含氮的第一层, 其中 Q 包括一种或多种选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、W、Zr、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 的元素; 以及

含 $(\text{TiQ})_x\text{N}_z$ 的第二层。

18. 权利要求 17 的金属扩散阻挡层, 其中 Q 包括 Zr。

10 19. 权利要求 17 的金属扩散阻挡层, 其中该第二层在第一层上, 以及在第二层上还包括第三层, 所述第三层含 Ti 和 Zr 并基本上不含氮。

20. 权利要求 17 的金属扩散阻挡层, 其中第一层在第二层上, 以及在第一层上还包括第三层, 所述第三层含 $(\text{TiQ})_x\text{N}_z$ 。

15 21. 权利要求 17 的金属扩散阻挡层, 其沉积在金属材料和非金属材料之间。

22. 一种包括双层的铜扩散阻挡层, 所述双层的第一部分含 TiZr, 以及所述双层的第二部分含 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 。

20 23. 权利要求 22 的铜扩散阻挡层, 其中所述第二部分包括非柱状晶粒结构。

24. 权利要求 22 的铜扩散阻挡层, 其中所述第二部分邻近二氧化硅层, 且所述第一部分邻近铜基材料。

25. 一种含钛材料, 其具有约 $69\mu\Omega\cdot\text{cm}$ - 约 $106\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率, 且具有基本均匀的厚度。

25 26. 权利要求 25 的含钛材料, 其还含 Zr。

27. 权利要求 26 的含钛材料, 其中 Ti 与 Zr 的原子比率大于或等于 1, 并且还含约 40 原子% - 约 60 原子% 的 N。

28. 权利要求 25 的含钛材料, 其还含 N。

30 29. 一种铜阻挡膜, 其具有包括非柱状晶粒结构的第一部分, 以及包括柱状晶粒结构的第二部分, 所述膜基本上不含非晶相材料。

30. 权利要求 29 的膜, 其含 Ti。

31. 权利要求 29 的膜, 其含 Zr。

32. 权利要求 29 的膜, 其含 Ti、Zr 和 N.
33. 权利要求 29 的膜, 其基本上由 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 组成, 其中 $x = 0.40 - 0.60$, 并且 $z = 0.40 - 0.60$.
34. 权利要求 18 的膜, 其具有约 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ - 约 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。
35. 权利要求 29 的膜, 其具有小于 20nm 的厚度。
36. 一种扩散保护表面, 其包括:
一种具有表面的材料; 以及
在所述表面上含 Zr 和 N 的薄膜, 所述薄膜的至少一部分具有非柱状晶粒结构。
37. 权利要求 36 的扩散保护表面, 其中所述薄膜还含 Ti。
38. 权利要求 36 的扩散保护表面, 其中具有所述表面的材料包括非金属材料。
39. 权利要求 36 的扩散保护表面, 其中具有所述表面的材料包括 SiO_2 。
40. 权利要求 36 的扩散保护表面, 其中所述薄膜被沉积在所述表面和金属材料之间, 所述金属材料含 Cu、Ag、Sn、Mg 和 Al 中的一种或多种。
41. 一种结构, 其包括:
硅基底;
在所述基底上的绝缘材料;
在所述绝缘材料上含 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 的阻挡层, 所述阻挡层基本上没有非晶结构, 所述阻挡层的至少一部分包括非柱状晶粒结构; 以及
在所述阻挡层上的含金属层。
42. 权利要求 41 的结构, 其中所述阻挡层基本上由 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 组成。
43. 权利要求 41 的结构, 其中 $x = 0.44 - 0.60$ 以及 $z = 0.40 - 0.60$ 。
44. 权利要求 41 的结构, 其中所述金属包括铜。
45. 权利要求 41 的结构, 其中所述金属包括铜, 其中所述绝缘材料包括 SiO_2 ; 其中所述阻挡层具有小于或等于约 5nm 的厚度; 以及其中在大约 650℃ 的温度下对所述结构进行约 1 小时的热处理期间,

所述阻挡层基本上阻止了铜从所述含金属层扩散到 SiO_2 中。

46. 权利要求 41 的结构，其中所述金属包括铜，其中所述绝缘材料包括 SiO_2 ；其中所述阻挡层具有小于或等于约 20nm 的厚度；以及其中在大约 700℃ 的温度下对所述结构进行约 5 小时的热处理期间，
5 所述阻挡层基本上阻止了铜从所述含金属层扩散到 SiO_2 中。

47. 一种微电子装置，其包括：

一种绝缘材料，其包括一个具有底表面和侧壁表面的开口；

在所述底表面上的阻挡层，所述阻挡层含 Ti 和 Zr，且具有低于或等于约 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ - 约 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率；以及

- 10 一种沉积在所述阻挡层上的含铜材料。

48. 权利要求 47 的微电子装置，其中所述开口具有小于或等于约 350nm 的宽度。

49. 权利要求 47 的微电子装置，其中所述开口具有小于或等于约 100nm 的宽度。

- 15 50. 权利要求 47 的微电子装置，其中所述阻挡层沉积在所述侧壁表面上。

51. 权利要求 50 的微电子装置，其中所述阻挡层在所述底表面和所述侧壁表面上具有基本均匀的厚度。

- 20 52. 权利要求 51 的微电子装置，其中所述开口的高与宽的纵横比大于或等于 1。

53. 权利要求 52 的微电子装置，其中所述纵横比大于 2。

54. 权利要求 51 的微电子装置，其中所述厚度小于或等于约 20nm。

55. 权利要求 51 的微电子装置，其中所述厚度小于或等于约 5nm。

- 25 56. 权利要求 47 的微电子装置，其中所述阻挡层含原子比率大于或等于 1.0 的 Ti 与 Zr。

57. 权利要求 47 的微电子装置，其中所述阻挡层还含 N。

58. 权利要求 57 的微电子装置，其中所述阻挡层含约 40 原子% - 约 60 原子% 的 N。

- 30 59. 权利要求 57 的微电子装置，其中所述阻挡层基本上由 Ti、Zr 和 N 组成。

60. 权利要求 57 的微电子装置，其中所述阻挡层由 Ti、Zr 和 N

组成。

61. 权利要求 47 的微电子装置, 其中所述含铜材料基本上由铜组成。

62. 一种形成阻挡层的方法, 其包括:

5 提供包括待保护材料的基底;

提供含 Ti 的靶; 以及

在 Ar/N₂ 等离子体的存在下, 以约 2kW - 约 9kW 的沉积功率将材料从所述靶烧蚀到所述基底上, 所述烧蚀形成含 Ti 和 N、且在待保护材料的至少一部分上具有基本均匀的厚度的阻挡层。

10 63. 权利要求 62 的方法, 其中所述靶还含 Zr。

64. 权利要求 62 的方法, 其中所述阻挡层还含 Zr, 所述阻挡层具有原子比率大于或等于约 1 的 Ti 与 Zr。

65. 权利要求 62 的方法, 其中所述阻挡层具有约 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ - 约 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。

15 66. 权利要求 62 的方法, 其还包括在所述阻挡层上沉积一种导电材料, 所述导电材料包括金属。

67. 一种形成微电子装置的方法, 其包括:

提供一个基底, 该基底具有一个或多个在绝缘材料中形成的缝隙结构;

20 用含 Ti 层衬垫所述缝隙结构, 所述层具有基本均匀的厚度, 且具有约 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ - 约 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率;

将铜材料沉积在该层上。

68. 权利要求 67 的方法, 其中所述层还含 N 和一种或多种选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、
25 Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 的元素。

69. 权利要求 68 的方法, 其中所述层基本上由 Ti、Zr 和 N 组成。

70. 权利要求 67 的方法, 其中所述一个或多个缝隙结构包括高与宽的纵横比大于或等于 4 的开口。

30 71. 权利要求 70 的方法, 其中所述开口具有小于或等于约 350nm 的宽度。

72. 权利要求 70 的方法, 其中所述开口具有小于或等于约 200nm

的宽度。

73. 权利要求 70 的方法，其中所述开口具有小于或等于约 100nm 的宽度。

74. 权利要求 67 的方法，其中所述绝缘材料包括 SiO_2 。

5 75. 一种形成被保护表面的方法，其包括：

将一个具有表面的基底提供到反应室中；

在所述反应室中提供靶，所述靶基本上由 Ti 和 Zr 组成；

在氮存在下，从所述靶将材料烧蚀到所述表面上以在该表面上沉积第一层；以及

10 在不加入氮时，从所述靶烧蚀材料以在第一层上形成第二层。

76. 权利要求 75 的方法，其中所述表面包括二氧化硅。

77. 权利要求 75 的方法，其中所述第一层具有小于或等于约 10nm 的厚度，且具有基本上由非柱状晶粒组成的微观结构。

15 78. 权利要求 75 的方法，其中所述第一层具有大于约 10nm 的厚度，且包括具有非柱状晶粒结构的第一部分和具有柱状晶粒结构的第二部分。

薄膜、具有薄膜的结构以及形成薄膜的方法

技术领域

5 本发明涉及具有改进的阻挡铜扩散的性能的钛合金薄膜。本发明还涉及包含钛合金薄膜的扩散保护表面 (diffusion protected surface) 和结构。本发明另外还涉及形成阻挡层的方法以及形成含阻挡层的结构的方法。

发明背景

10 集成电路互连技术正从铝质蚀刻法 (aluminum subtractive process) 转变为铜双重镶嵌工艺 (copper dual damascene process)。从铝及其合金到铜及其合金的转变正在导致对新阻挡层材料, 特别是 TaN 的研究。用于铝技术的 TiN 膜可以通过例如在一种含氮溅射气氛
15 中反应溅射钛靶来形成。据报道, 对铜而言, TiN 膜与 TaN 相比是很差的阻挡层。

参考图 1 和 2 说明关于 TiN 阻挡层的问题。特别地, 图 1 图了解说明了一种优选的阻挡层结构, 图 2 图了解说明了关于 TiN 阻挡层的问题。

首先参考图 1, 图了解说明了一种半导体晶片片段 10。晶片片段 10
20 包括一基底 12, 所述基底可包括例如单晶硅。为了帮助解释下面的权利要求, 将术语“半导体基底”和“半导体基底”定义为包括半导体材料的任何结构, 包括但不限于为大块半导体材料例如半导体晶片 (或者单独使用或者同其上的其它材料组合), 以及半导体材料层 (或者单独使用或者同其它材料组合)。术语“基底”指任何支承结构, 包
25 括但不限于为上述半导体基底。

在基底 12 上形成一层绝缘层 14。绝缘层 14 可包括, 例如二氧化硅或者硼磷硅酸盐玻璃 (BPSG)。作为选择, 层 14 可包括介电常数低于或者等于 3.7 的氟化二氧化硅, 或者一种所谓的“低 K”介电材料。在特殊实施方案中, 层 14 可包括一种介电常数低于或者等于 3.0 的
30 绝缘材料。

形成的阻挡层 16 在绝缘材料 14 中的槽内延伸, 并且含铜晶种层 18 在阻挡层 16 上形成。可通过例如由高纯铜靶溅射沉积来形成含铜

晶种层 18, 术语“高纯”是指一种具有至少 99.995% 纯度 (即 4N5 纯度) 的靶。在含铜晶种层 18 上形成含铜材料 20, 并且含铜材料 20 可通过例如电化学沉积形成在晶种层 18 上。含铜材料 20 和晶种层 18 可一起被称作铜基层或者铜基块。

- 5 提供阻挡层 16 以阻止铜从材料 18 和 20 扩散到绝缘材料 14 中。据报道, 现有技术钛材料不适宜用作阻止铜扩散的阻挡层。参考图 2 说明关于现有技术含钛材料的问题, 图 2 显示了图 1 的结构 10, 但对之进行了修改以图解说明如果纯钛或者氮化钛被用作阻挡层 16 可产生的特殊问题。特别地, 图 2 显示了延伸通过阻挡层 16 的通道 22。
- 10 通道 22 可由与阻挡层 16 的钛材料有关的柱状晶粒生长产生。通道 22 为铜通过含钛阻挡层 16 扩散进入绝缘材料 14 有效地提供了途径。在形成 Ti 或者 TiN 层 16 期间, 或者在沉积后的高温处理期间可能出现柱状晶粒生长。特别地, 发现即使当沉积现有技术的钛材料而没有柱状晶粒时, 所述材料也会在超过 450℃ 的温度失去作用。

- 15 在努力避免参考图 2 说明的问题中, 研究了非钛阻挡材料用作扩散层 16。在已被研究材料中有氮化钽 (TaN)。已发现作为用于阻止铜扩散的阻挡层, TaN 具有近于纳米大小的晶粒结构并具有良好的化学稳定性。然而, 关于 TaN 的一个难点是钽的高成本使得很难经济地将 TaN 层加入到半导体制造工艺中。作为选择, 已经发现同钽相比, 许多钛合金在溅射靶和溅射膜中都具有更好的机械性能, 因此, 使得它们适宜于高功率应用。
- 20

- 同钽相比, 钛合金是一种低成本材料。因此, 对利用铜互连技术的微电子工业而言, 如果利用含钛材料替代含钽材料作为阻止铜扩散的阻挡层的工艺能被发展的话, 降低材料成本是可能的。因此希望发
- 25 展新的、适宜用作阻碍或者阻止铜扩散的阻挡层的含钛材料。该含钛材料可为任何纯度, 但优选高纯度, 术语“高纯度”是指具有至少 99.95% 纯度 (即 3N5 纯度) 的靶。

发明概述

- 30 本发明涉及新的、可被用于形成钛合金溅射靶的含钛材料。由于其高强度和所得膜的性能, 所述溅射靶可被用于替代含钽靶。特别地, 在某些实施方案中, 钛合金溅射靶可被用于形成铜的阻挡层。在含氮

溅射气氛中，可反应性地溅射所述钛合金溅射靶以形成钛合金氮化物膜，或者作为选择，在含氮和含氧气氛中形成钛合金氧氮薄膜。根据本发明形成的薄膜可包括一种非柱状晶粒结构、低电阻率、高化学稳定性以及可与 TaN 的阻挡层性能相比或者比其优越的阻挡层性能。此外，同高纯钽材料相比，用于制备根据本发明的薄膜的钛合金溅射靶材料在制备半导体的应用中更有成本效率。

在一方面，本发明包括一种包含锆和氮的薄膜。所述薄膜的至少一部分具有非柱状晶粒结构。

在另一方面，本发明包括一种具有第一部分和第二部分的铜阻挡薄膜，所述第一部分包含非柱状晶粒结构，所述第二部分包含柱状晶粒结构。所述膜基本上不具有非晶相材料。

在又另一方面，本发明包括一种包含硅基底的结构。该结构在基底上具有绝缘材料，并在所述绝缘材料上具有包含 $(\text{TiZr})_x\text{N}_2$ 的阻挡层。所述阻挡层基本上不具有非晶结构，且所述阻挡层的至少一部分包含非柱状晶粒结构。所述结构在阻挡层上还具有一个包含一种金属的层。

在又另一方面，本发明包括一种形成一种阻挡层的方法，该方法包括提供一种包含待保护材料的基底。提供一种钛材料靶，并在 Ar/N_2 等离子体存在下，以约 1kw - 约 9kw 的沉积功率，将来自于靶的材料烧蚀到所述基底上。被烧蚀的材料形成一含有钛和氮的阻挡层，该阻挡层在待保护材料的至少一部分上具有基本均匀的厚度。

在又另一方面，本发明包括一种抑制铜扩散到基底中的方法。在所述基底上形成一包含钛和一种或多种合金元素的第一层。一组适宜的合金元素包括 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta。然后在第一层上形成一铜基层，通过所述第一层同基底隔离。所述第一层抑制铜从铜基层扩散到所述基底。

为了解释下述公开内容和权利要求，将“钛基”材料定义为一种以钛为主要元素的材料，将“合金元素”定义为在特定材料中不是主要元素的元素。将“主要元素”定义为以比材料中任何其它元素更大浓度存在的元素。主要元素可是材料中占优势的元素，但也可以低于

材料的 50% 的量存在。例如，钛可为一种材料的主要元素，在该材料中，钛仅以 30% 存在，假设该材料中没有其它元素以大于或等于 30% 存在。以低于或等于 30% 的浓度存在的其它元素将为“合金元素”。通常，此处所述钛基材料以 0.001 原子% - 50 原子% 的浓度包含合金元素。此处所指百分比和浓度为原子百分比和浓度，当然，不包括任何特别标明不是原子百分比和浓度的百分比和浓度。

此外，为了解释下述公开内容和权利要求，将“铜基”材料定义为铜为主要元素的材料。

附图简要说明

参考下述附图，将在下面说明本发明的优选实施方案。

图 1 为现有技术半导体晶片片段的示意剖面图，其图解说明了一种通过阻挡层同绝缘材料隔离的导电铜材料。

图 2 为图 1 现有技术晶片片段的视图，其图解说明了当利用现有技术含 Ti 材料作为阻挡层时可能产生的问题。

图 3 为在本发明方法初步步骤中的半导体晶片片段的示意剖面图。

图 4 为显示在图 3 步骤之后的处理步骤中的图 3 片断的视图。

图 5 显示 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 衬里 (照片 A) 的阶梯状式覆盖，以及 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 衬里加铜晶种层 (照片 B) 的阶梯状式覆盖。

图 6 为显示在图 4 处理步骤之后的处理步骤中的图 3 片断的视图。

图 7 为显示在图 6 处理步骤之后的处理步骤中的图 3 片断的视图。

图 8 为显示同现有技术 Ta 相比，Ti-Zr 合金在机械性能上的增强的图。

图 9 为图解说明所沉积的 $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.024}\text{N}_{0.52}$ 的卢瑟福背散射能谱 (RBS) 图。

图 10 为图解说明在 $450^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ 真空退火 1 小时之后的 $\text{Ti}_{0.45}\text{Zr}_{0.024}\text{N}_{0.52}$ 的卢瑟福背散射能谱图。

图 11 为图解说明在从晶片剥离铜层之后，TiZrN 薄膜的卢瑟福背散射能谱图。所述 TiZrN 薄膜和铜层为根据本发明示例性方法形成的结构的最初部分。图上数据显示在 700°C 达 5 小时之后，没有铜明显扩散到 TiZrN 层。

图 12 显示在 Ar/N₂ 等离子体中, 以 6.5kW 的功率, 在 400℃ 沉积的 TaN 膜 (照片 A) 和 (TiZr)_xN_z 膜的 SEM 显微镜图像。

图 13 显示在 650℃ 退火 1 小时之后, 5nm (TiZr)_xN_z 阻挡层的截面 TEM 图像。

5 图 14 为图解说明电阻率作为在 400℃ 沉积 TaN 和 (TiZr)_xN_z 膜的沉积功率的函数的曲线图。

优选实施方案详述

10 参考图 3-7 说明本发明的示例性实施方案。首先参考图 3, 图解说明了一种半导体晶片片段 50。片断 50 包括半导体材料基底 52, 例如单晶硅。在基底 52 上形成绝缘材料 54, 并在绝缘材料 54 中形成开口 56。材料 52 和 54 可分别包括与现有技术所述的材料 12 和 14 相同的材料。在特定应用中, 材料 54 可包括一种有机或无机的低 k 介电材料, 其 k 值低于或等于约 2.6。这种 k 值低于或等于约 2.6 的材料
15 实例包括 GX-3、HOSP 以及 NANOGLASS® E (Honeywell International Inc., Morristown, NJ), 尽管本发明包括使用 k 值在此范围内的其它介电材料。

所述开口 56 可包括, 例如为在双重金属镶嵌过程中用于形成铜的槽。开口 56 可包括一侧壁表面 55 以及底表面 57。开口 56 的尺寸
20 不被局限为特定值。在特定应用中, 开口 56 的宽度可低于或等于约 350nm, 且在某些实例中, 可低于或等于约 200nm, 或低于或等于约 100nm。此外, 开口 56 的纵横比 (高度与宽度的比率) 不被局限为特定值, 可为例如大于约 1。在某些实例中, 所述纵横比可大于或等于约 4。

25 参考图 4, 在绝缘层 54 上, 且在开口 56 内形成阻挡层 58, 并在绝缘层 54 和阻挡层 58 之间形成界面 59。根据本发明, 阻挡层 58 包括钛并被成形以阻碍从随后形成的铜基层到绝缘层 54 中的扩散。在本发明的一个方面, 阻挡层 58 包括钛和一种或多种选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、
30 B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 的元素。此外, 阻挡层 58 基本上由钛和一种或多种元素组成。此外, 除了钛和一种或多种元素外, 阻挡层 58 还可包括氮和氧中的

一种或两种。层 58 可被认为是形成在基底 54 上的膜，在特定实施方案中，层 58 可被认为是开口 56 的衬里。层 58 具有约 2 纳米 - 约 500 纳米的厚度，特别地，可具有约 2 纳米 - 约 50 纳米的厚度，或者特别地，可具有约 2 纳米 - 约 20 纳米的厚度。

5 在确定形成本发明钛合金材料的适宜元素以及元素的原子比率中的重要因素包括：1) 相对于 Ti 的原子大小的不同；2) 所述元素的标准电极电位；以及 3) 所述元素的熔融温度。例如，在原子大小上的不同可破坏钛的晶格结构，因此阻止在晶格内的晶粒生长。结合到阻挡层 58 中的钛和其它元素之间晶粒大小不同的量值可影响被破坏晶格的量，因此可影响在不同温度下产生的晶粒生长的量。因此，在
10 某些实例中，同大小相对于钛具有较小不同的原子相比，优选利用大小相对于钛具有较大不同的元素。

 在本发明的特定方面，利用一种或多种标准电极电位低于-1.0V 的元素是有利的。当被进行热加工时，这种元素倾向朝着阻挡层的界面区域扩散，因此增强了该层抑制或阻止元素扩散到阻挡层的能力。
15 此外，标准电极电位低于-1.0V 的元素朝着阻挡层的界面区域的扩散可增强阻挡层粘附于绝缘材料的能力。在某些实例中，向合金提供一种或多种熔融温度比约 2400℃更高的元素是有利的。由于熔融温度比约 2400℃更高的元素的耐熔特性，含有这些元素可稳定所述钛合金。

20 在某些应用中，层 58 可作为用于抑制或阻止从金属材料到非金属材料扩散的阻挡层。在一个示例性过程中，层 58 为用于阻止从导电的铜基材料向绝缘材料 54 扩散的阻挡层。在这种实施方案中，优选阻挡层 58 是导电的，以提供由导电铜基层提供的电子流动以外其它的电子流动。在这种实施方案中，优选阻挡层 58 的电阻率等于或
25 低于 300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

 形成阻挡层 58 的示例性方法为由包含钛和一种或多种元素的靶溅射沉积层 58。所述一种或多种元素可选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta。
30 本发明包括从一种基本上由钛和一种或多种元素组成的靶的沉积。本发明还包括靶由钛和所述一种或多种元素组成的实施方案。

 一种示例性靶可包含至少 50 原子%的钛，和 0.001 原子% - 50

原子%的一种或多种元素，所述元素选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta。在其它实施方案中，靶可包含至少 90 原子%的钛，和 0.001 原子% - 10 原子%的一种或多种元素。本发明还包括利用 Ti 与所述一种或多种元素的原子比率低于 1 的靶。

在本发明的特定方面，用于形成阻挡层 58 的靶包括锆。靶所包含的钛和锆的比率不被局限为任何特定值。因此，Zr 可以大于 0 原子% - 小于 100 原子%的量存在于所述靶中。在特定应用中，含 TiZr 的靶还可包含一种或多种其它元素，所述元素选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta。在其它实施方案中，TiZr 靶可基本上由 Ti 和 Zr 组成。本发明还包括使用由 Ti 和 Zr 组成的 TiZr 靶。

可在一种气氛中溅射用于本发明工艺中的靶，使得只有靶材料被沉积在膜 58 中，或者作为选择，可在一种气氛中溅射所述靶，使得来自气氛中的材料同来自靶的材料一起沉积在阻挡层 58 中。例如可在一种包含含氮成分的气氛中溅射所述靶以形成阻挡层 58，该层 58 除包含来自靶的材料之外还包含氮。一种示例性的含氮成分为双原子氮 (N_2)。在某些实例中，所述沉积气氛可另外包含 Ar。按化学计量法，所沉积的薄膜可被表示为 $(TiQ)_xN_z$ ，其中“Q”表示一种或多种被结合到所述靶中的选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 的元素。在特定处理中，所述材料 $(TiQ)_xN_z$ 包括 $x = 0.40 - 0.60$ ，以及 $z = 0.40 - 0.60$ 。例如在一种含氮气氛中利用基本上由钛和锆组成的靶溅射，所得薄膜可为 $(TiZr)_{0.40-0.60}N_{0.40-0.60}$ ，且在特定实施方案中为 $(TiZr)_{0.47-0.6}N_{0.4-0.53}$ 。

另一种形成阻挡层 58 的示例性方法为在含氮成分和含氧成分都存在时，从一种包含钛和一种或多种其它元素的靶溅射沉积所述层，从而将氮和氧都结合到阻挡层 58 中。这种处理可形成一种化学计量为 $Ti_xQ_yN_zO_w$ 的阻挡层，用 Q 还是表示选自 Al、Ba、Be、Ca、Ce、Cs、

Hf、La、Mg、Nd、Sc、Sr、Y、Mn、V、Si、Fe、Co、Ni、B、C、La、Pr、P、S、Sm、Gd、Dy、Zr、Ho、Er、Yb、W、Cr、Mo、Nb 以及 Ta 元素。化合物 $Ti_xQ_yN_zO_w$ 可包括, 例如 $x = 0.1 - 0.7$, $y = 0.001 - 0.3$, $z = 0.1 - 0.6$ 以及 $w = 0.0001 - 0.0010$ 。用于形成 $Ti_xQ_yN_zO_w$ 的含氧成分可为, 例如 O_2 。

将氮和/或氧加入到阻挡层 58 中是有利的, 因为相对于其在高温下排斥铜扩散的能力, 这种加入可增强所述阻挡层的高温稳定性。所述氮和/或氧例如可扰乱 Ti 柱状晶粒结构, 从而形成更多等轴晶粒结构。

将材料从靶烧蚀到绝缘材料 54 上期间的沉积条件可影响阻挡层 58 的电阻率。适宜的沉积功率可取决于层 58 中期望的电阻率、沉积靶的特定组成以及沉积方法和所用条件。层 58 包含 $(TiZr)_xN_z$ 时, 示例性沉积功率可为约 1kW - 约 9kW。例如, 在利用约 2kW 的沉积功率形成含有 $(TiZr)_xN_z$ 的层 58 的应用中, 层 58 的电阻率可为约 $69\mu\Omega\cdot cm$ 。作为选择, 当以约 8.6kW 的沉积功率形成所述 $(TiZr)_xN_z$ 层时, 其包括约 $106\mu\Omega\cdot cm$ 的电阻率。

根据本发明形成的阻挡层 58 可包括小于或等于 100 纳米的平均晶粒大小, 且在特定处理中, 可优选包括小于或等于 10 纳米的平均晶粒大小。更优选地, 阻挡层可包括小于 1 纳米的平均晶粒大小。此外, 所述阻挡层材料可具有足够的稳定性以使平均晶粒大小保持小于或等于 100 纳米, 且在特定实施方案中, 在所述膜在 500℃ 进行 30 分钟的真空退火之后, 小于或等于 10 纳米或 1 纳米。

本发明膜 58 的较小平均晶粒大小使得所述膜同现有技术含钛膜相比能更好地阻止铜扩散。特别地, 现有技术含钛膜通常在高于 450℃ 的处理中会形成大晶粒大小, 因此, 将具有如上参考图 2 所述的柱状类型缺陷。本发明的处理可避免形成这种缺陷, 因此同现有技术的处理相比, 能形成更好的含钛扩散层。

在根据本发明, 由包含钛和锆的靶沉积阻挡层 58 时, 层 58 可包含与所述靶相同的钛与锆的原子比率。此外, 在所述靶包含其它的金属时, 层 58 可具有与存在于所述靶中相同的其它元素相对于钛和锆的原子比率。作为选择, 阻挡层 58 可具有可根据相应靶变化而变化的钛与一种或多种其它元素的原子比率。在本发明特定的方面, 阻挡

层 58 可基本上由钛、锆和氮组成。在其它实施方案中，阻挡层 58 由钛、锆和氮组成。

根据本发明形成的阻挡层 58 可包括非柱状晶粒，或者既有非柱状晶粒又有柱状晶粒。在特定实例中，非柱状晶粒可大体上是等轴的。
5 在特定实例中，阻挡层 58 可基本上没有非晶相材料。在阻挡层 58 既包括非柱状晶粒又包括柱状晶粒时，所述阻挡层可被描述为具有一种厚度，所述厚度的第一部分具有非柱状晶粒，所述厚度的第二部分具有柱状晶粒微观结构。在非柱状和柱状结构都存在于阻挡层 58 中时，包含非柱状晶粒的第一部分比含有柱状晶粒结构的第二部分通常更靠近界面 59。层 58 的第一部分和第二部分的相对厚度不被局限为特定
10 值。此外，应当理解的是，在特定实例中，在第二部分内可存在既具有柱状又具有非柱状晶粒结构的过渡区域。

一种包括 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 并具有大于约 5nm 厚度的示例性层 58 可具有未生长柱状晶粒的第一部分和可包括具有柱状晶粒的第二部分，所述第一部分在界面 59 的第一个 5nm 之内，所述第二部分包括从第一部分向外延伸的、阻挡层 58 的剩余部分。在另一实例中，当层 58 具有大于约 10nm 的厚度时，未生长柱状晶粒的第一部分可在界面 59 的第一个 10nm 之内，而从所述第一部分向外延伸的剩余部分可包括柱状晶粒。在另一实施方案中，当具有小于或等于约 10nm 厚度的阻挡
15 层 58 包括 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ ，所述阻挡层 58 的整个厚度可由非柱状晶粒结构组成。

仍参考图 4，在阻挡层 58 上形成含铜晶种层 60。含铜晶种层 60 可包括，例如高纯铜（即至少为 99.995% 纯度的铜），且该含铜晶种层 60 通过例如由一种高纯铜靶溅射沉积而得以沉积。

25 本发明的钛材料可提供基本上均匀的、适于衬里缝隙结构例如用于铜双重金属镶嵌集成化中的结构的阶梯状覆盖。因此，当开口 56 具有高纵横比时，可利用根据本发明的钛材料，所述纵横比是指开口高度（侧壁 55 的长度）与开口宽度（底表面 57 的长度）的比率。图 5 图解说明了用于纵横比为 4:1（200nm 宽×800nm 高）的开口的阶梯状覆盖。该图显示了一种在沉积铜晶种层之前（照片 A）和之后（照片 B）的 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 阻挡衬里。用于形成如图 5 所示结构的基底包含
30 在 SiO_2 中蚀刻的 200nm 宽的缝隙结构。所得阻挡层和铜晶种层中的每

一个均被观察到是光滑的，且具有均匀的厚度。

图 6 图解说明了晶片片段 50，该晶片片段 50 被进行了化学-机械抛光 (CMP)，从而从绝缘材料 54 的上表面上去除层 58 和 60，而在槽 56 内保留材料 58 和 60。对 SiO_2 涂层上的 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 层的 CMP 导致一种镜面质量的表面抛光，当通过 SEM 检测时，显示其在所述膜的整个表面上没有可辨认的划痕(未示出)。此外，在 CMP 期间，无 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 膜的剥离发生。

在形成晶种层 60 之后进行的其它处理包括热处理。所述热处理可包括，例如在约 100°C - 约 300°C 的温度下，在真空中退火约 30 分钟。所述钛合金包括一种或多种标准电极电位低于 -1.0V 的元素，如上所述，为了将标准电极电位低于 -1.0V 的元素扩散到阻挡界面中，将层 58 进行热处理是有利的。

图 7 图解说明了在图 6 处理步骤之后的处理步骤中的晶片片段 50，特别显示了一种在槽 56 (图 6) 中形成的铜基材料 70。可通过例如在晶种层 60 上电沉积铜来形成铜基材料 70。具有导电阻挡层 58 的优点在图 7 中得以证明。特别地，当槽变的越来越小时，相对于被铜材料 70 消耗的槽的量，被阻挡层 58 变小的槽的量会增加。因此，当槽的尺寸变得更小时，随着层 58 具有越来越大的代表体积，可认为层 58、60 和 70 是导电组分。层 58 可具有越来越大的体积的一个原因是对层 58 要求的厚度具有限制，以保持适宜的铜扩散阻挡特性。由于在包括层 58、60 以及材料 70 的导电组分中，层 58 的相对体积增加，可期望在材料 58 中具有有良好的导电特性，从而在所述导电组分中保持良好的导电特性。

相对于传统 TaN 阻挡层，根据本发明利用钛材料形成的阻挡层 58 允许阻挡层 58 的电阻贡献低。例如，在一个填满铜、具有 $100\text{nm} \times 100\text{nm}$ 尺寸的通孔中，以 8kW 沉积的、TaN 的 10nm 厚底部阻挡层/衬里具有的来自于 TaN 阻挡层/衬里的通孔电阻贡献为约 2.54Ω 。与 TaN 衬里具有相同尺寸的相应 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 衬里具有的通孔电阻贡献为约 0.69Ω 。以 2kW 沉积的相应衬里中，TaN 衬里具有的通孔电阻贡献为 22.8Ω ，而 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 衬里具有的为约 1.06Ω 。

根据本发明形成的材料可具有适宜用作阻挡层的机械性能。图 8 显示根据本发明形成的材料可具有与 3N5 钽相等的，或比之更好的机

械性能，以单位 Ksi（即 1000lbs/in²）公开图 8 的机械性能。

实施例

通过但不局限于下述实施例来说明本发明。所述实施例说明了本
5 发明所包括的、用于形成包括各种材料的薄膜的示例性工艺。

实施例 1

在 N₂/Ar 气氛中反应溅射包含 5.0at% Zr 的 TiZr 靶。所得 TiZrN
薄膜具有大约 20nm 的厚度和大约 125 μΩ · cm 的电阻率。TiZrN 膜的
10 透射电子显微镜（TEM）检测显示了不能由 X 射线检测出来的极小微
晶（在 SiO₂ 界面上<5nm），且所述微晶在 700℃真空退火 5 小时之后
是稳定的。然后，在所述 TiZrN 膜上沉积 150nm 铜膜以便能够测试到
高温退火后 TiZrN 膜的扩散性能。结果显示所述 TiZrN 膜对金属间介
电材料具有良好的粘附力和对铜具有良好的润湿特性。所述薄膜具有
15 适宜常规 Cu/低 k 介电工艺的综合性能。图 9 显示了所沉积的
Ti_{0.45}Zr_{0.024}N_{0.52} 的卢瑟福背散射能谱（RBS）图，表 1 列出了图 9 的各
方面数据。图 10 说明在约 450℃ - 700℃退火真空 1 小时之后，Cu 没
有明显地扩散到 TiZrN 层。图 11 显示在将 Cu 层从晶片剥离之后，TiZrN
膜的 RBS 图。该图再一次显示在 700℃达 5 小时之后，Cu 没有明显地
20 扩散到 TiZrN 层。

在 TiZr 层（在不添加氮时沉积的）上进行的类似研究显示在 550
℃进行 1 小时的热处理之后，也类似地没有铜扩散。

表 1: 以原子百分比计，RBS 确定的膜组成

膜	厚度 (nm)	Si	O	Ti	N	Zr
TiZrN	20	0	0	0.45	0.526	0.024
SiO ₂	300	0.334	0.666	0	0	0
Si	晶片	1	0	0	0	0

25

实施例 2

在约 5 毫托的 Ar/N₂ 等离子体中，在约 10⁻⁸ 托的基础室压下，在
涂覆有 SiO₂ 的硅片上，通过反应性物理汽相沉积（PVD）技术沉积

(TiZr)_xN_z膜。以约 6.5kW 的功率, 在约 400℃ 的温度下沉积膜。RBS 分析显示所得层的 Zr 与 Ti 的比率与沉积靶的 Zr 与 Ti 的比率匹配, 并显示了金属 (TiZr) 与氮的比率为 (TiZr)_{0.47-0.6}N_{0.53-0.04}。所测得的 (TiZr)_xN_z 层中 N 含量的变化可能是由于沉积期间 N₂ 压力的波动造成的, 且还反映了 RBS 分析的分辨极限 (对 N 为 ±5%)。

为了对比, 用上述形成 (TiZr)_xN_z 层的沉积条件制备 TaN 膜。发现相对于 (TiZr)_xN_z 层而言, 加入到 TaN 层中的 N 量的变化更大, 用 RBS 分析显示其中 Ta 与 N 的比率为 Ta_{0.6-0.4}N_{0.4-0.6}。加入到 TaN 膜中 N 量的更大变化可能是由于在所述 TaN 膜中既存在非晶相, 又存在结晶相。

图 12 显示 TaN 膜 (照片 A) 与 (TiZr)_xN_z 膜 (照片 B) 的微观结构的透射电子显微镜 (TEM) 对比。(TiZr)_xN_z 层的 TEM 图像显示自 SiO₂ 起的第一个 10nm 范围内为非柱状微观结构, 在自 SiO₂ 起超过第一个 10nm 的层区域观察到柱状晶粒。所述非柱状微观结构包括细小的等轴晶粒。所述柱状微观结构的柱状直径在约 10nm - 约 20nm 的范围内。所述 (TiZr)_xN_z 柱 (照片 B; 插图) 的选定区衍射 (SAD) 图显示结晶材料具有 NaCl (B1) 类型的 f.c.c 结构。

作为对比, TaN 层的 TEM 图像显示较小的晶粒, 所述晶粒看起来好像作为非晶相和晶相材料混合物的一部分嵌入在 SiO₂ 界面附近。(以不同的沉积功率形成的其它 TaN 层 (未示出) 显示非晶材料的分数随着沉积功率的降低而增加)。随着距 SiO₂ 界面距离的增加, 相对于在 (TiZr)_xN_z 层中观察到的直径, TaN 层包含的柱状结构具有更大的柱状直径。TaN 层 (照片 A; 插图) 的 SAD 图显示一种被较差确定的环, 所述环表现出 h.c.p 晶体结构。

25

实施例 3

分析薄至 5nm 的 (TiZr)_xN_z 层的阻挡强度和膜稳定性。利用上述实施例 2 中的沉积条件形成 5nm 的 (TiZr)_xN_z 膜。在沉积膜层后, 在阻挡膜上沉积铜。在 Ar 气存在时, 在约 350℃ 的温度, 以 2kW 的功率沉积铜。利用化学汽相沉积在铜上沉积 Si₃N₄ 覆盖层。RBS (未示出) 以及 TEM 分析显示在 650℃ 达 1 小时之后没有任何铜扩散通过所述 5nm 层。图 13 显示在 650℃ 达 1 小时之后, 所述 5nm (TiZr)_xN_z 膜的截面

30

微观结构的 TEM 图像。图像未显示任何铜的扩散或者由铜形成的第二相。

实施例 4

5 还分析了 (TiZr)_xN_z 层的粘附力，并同 TaN 层进行了比较。利用上述实施例 2 和 3 中的条件形成 Si/SiO₂/(TiZr)_xN_z/Cu/Si₃N₄ 叠层和 Si/SiO₂/TaN/Cu/Si₃N₄ 叠层，并利用所述叠层进行双头螺栓拉伸试验 (stud-pull test)。(TiZr)_xN_z 和 TaN 都获得了约 900MPa 的平均双头螺栓拉伸强度。

10 利用 Standard Tape Test Method (标准带试验方法) 进行剥离粘附力试验以确定 (TiZr)_xN_z 对低 k 介电材料的粘附力。除了用大约 600nm 厚的低 k 介电材料层取代所述 SiO₂ 层以外，如上所述形成叠层，所述低 k 介电材料的 k 值低于或等于约 2.6。该分析包括比较具有沉积在铜和所述介电材料之间的 (TiZr)_xN_z 的叠层和没有介于铜和所述介电材料之间的层的叠层。利用三种不同低 k 介电材料的剥离试验结果归纳在表 2 中。

 当在沉积 (TiZr)_xN_z 层之前进行脱气时，观察到 (TiZr)_xN_z 对所述介电材料的粘附力最大。如表 2 所示，(TiZr)_xN_z 很好地粘附到所述被测试的介电材料。

表 2: 剥离粘附力测试

介电材料	介电材料类型	K 值	介电材料/(TiZr) _x N _z 界面	介电材料/铜界面
GX-3	有机	2.6	通过	通过
HOSP	无机	2.5	无数据	通过
NANOGLASS® E	无机	2.2	通过	未通过

实施例 5

25 分析以一定范围的沉积功率沉积的 (TiZr)_xN_z 膜的电阻率，并将其同 TaN 膜的电阻率性能进行比较。TaN 膜和 (TiZr)_xN_z 膜都是在大约 400℃ 的沉积温度，在 Ar/N₂ 等离子体中，在大约 2-5mTorr 的沉积气压下沉积的。通过 4 点探测法测量薄膜电阻率(R_s)。通过使用 SEM、

TEM 以及表面光度仪测量膜厚 (t) 来确定体积电阻率 ($\rho = R_s t$)。由所述膜的重量和厚度确定沉积膜的比重。

图 14 描述了在约 2kW - 约 8.6kW 功率范围内, 作为沉积功率函数的膜的电阻率值。TaN 膜和 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 膜都随着沉积功率的增加呈现电阻率的下降。然而, $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 膜的电阻率始终比在相应沉积功率下沉积的 TaN 膜的电阻率低。此外, 相对于 TaN, $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 的电阻率变化程度小得多, 其在大约 2kW 的沉积功率时, 电阻率大约为 $106 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 对于以大约 8.6kW 沉积的膜而言, 电阻率大约为 $69 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。随着沉积功率的增加, 所述 TaN 膜的膜密度增加, 但在所述沉积功率范围的较低一端时, 包含大比例的非晶微观结构。相反, 在所有的沉积功率时, 所述 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 膜具有明显的结晶结构和致密的原子堆积。

除了具有仅包括 TiQ 或者 $(\text{TiQ})_x\text{N}_z$ 材料的阻挡层的上述实施方案以外, 根据本发明的阻挡层还可包括组合材料。例如, 对于具有一定厚度的一种阻挡层而言, 所述厚度的第一部分可包括一种第一材料, 所述厚度的第二部分可包括一种第二材料。在一些应用中, 所述第一部分可包括第一原子百分比的氮, 而所述第二部分包含不同原子百分比的氮, 或者基本上不含氮。本发明还包括具有所述层厚的第三部分的阻挡层, 其包括一区别于所述第一和第二材料中的至少一种的第三材料。通过在沉积阻挡层期间, 适宜地改变氮气气氛, 可将不同浓度、一定浓度范围或者一定浓度梯度的氮加入到所述阻挡层中。利用未加氮的沉积气氛可沉积基本上不含氮的材料。

再次参考图 7, 示例性阻挡层 58 可为具有包括 TiZr 的第一部分和包括 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 的第二部分的双层, 所述 x 和 y 具有如上所述的值。在特定应用中, 为增强或者最大化所述阻挡层与相邻界面材料, 例如下面的非金属材料 54 和上面的金属材料 60 的粘附力, 将阻挡层 58 提供为双层是有利的。同 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 相比, TiZr 增强了与材料例如铜材料的粘附力。然而, 与 TiZr 相比, $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 与 SiO_2 粘附的更好。因此, 提供具有邻近 SiO_2 界面 59 的 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 部分和邻近阻挡层 58 和铜材料 60 之间界面的 TiZr 部分的双层阻挡层是有利的。

不将所述双层阻挡层的 TiZr 部分与 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 部分的相对厚度限定为任何特定值或者任何范围的值。因此, 本发明预期一种 TiZr/ $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 双层, 其中 TiZr 部分的厚度为阻挡层的从大于 0% 到小

于 100%。类似地,本发明预期所有比例范围的 $\text{TiZr}/(\text{TiZr})_x\text{N}_z/\text{TiZr}$ 阻挡层和 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z/\text{TiZr}/(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 层。当将供替换的材料用作材料 54 和 60 时,通过结合考虑界面材料的粘附性能、期望用于特定阻挡应用的电阻率和强度性能可确定适宜的阻挡层材料。

- 5 应当理解本发明还预期包括其它 Ti 合金组合的阻挡层。作为选择,阻挡层 58 可包括上述任何 TiQ 、 $(\text{TiQ})_x\text{N}_z$ 以及 $\text{Ti}_x\text{Q}_y\text{N}_z\text{O}_w$ 材料的各种组合和厚度。

10 本文实施方案为示例性实施方案,应当理解本发明包括那些特别说明的实施方案之外的实施方案。例如,可在图 7 所示的铜材料 70 的电沉积之后进行在图 4 和图 6 的步骤之间进行的化学-机械抛光。而且,可在图 7 的处理之后进行图 6 所述的退火。

15 本发明的钛合金可被用来保护例如微电子装置的材料和表面。在 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 上进行的研究结果显示,在金属互连技术中, $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 可被有效地用作一种铜阻挡层。由于相对于 TaN 材料, $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 的可比较的或更优越的性能,本发明的 $(\text{TiZr})_x\text{N}_z$ 材料和膜也可能特别适宜用于取代其它微电子应用以及其它技术中的 TaN。此外,尽管参考制备阻挡层以减轻铜扩散说明了本发明的多个方面,应当理解此处描述的方法可被用来制备可抑制或阻止其它非铜金属例如 Ag、Al、Sn 以及 Mg 的扩散的阻挡层。

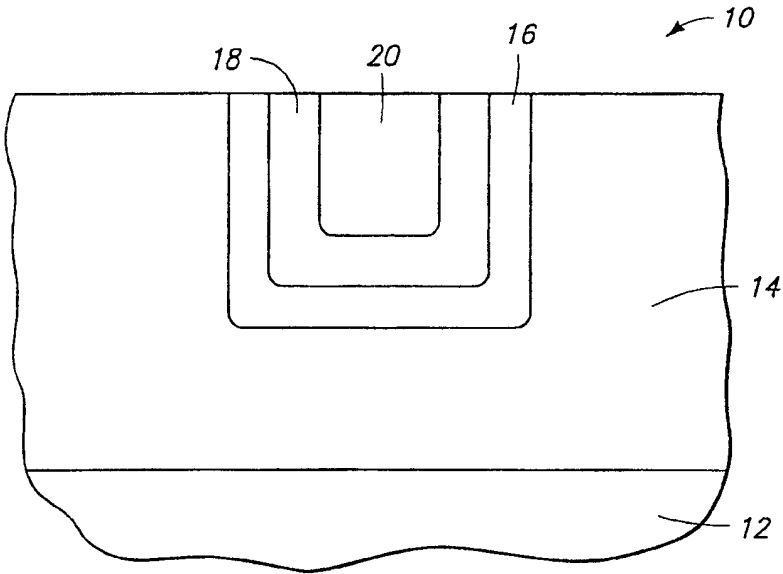


图 1
现有技术

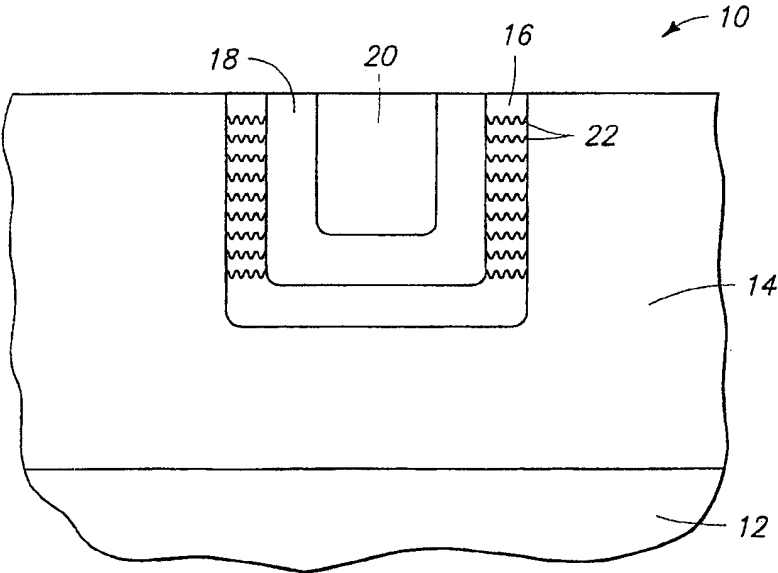


图 2
现有技术

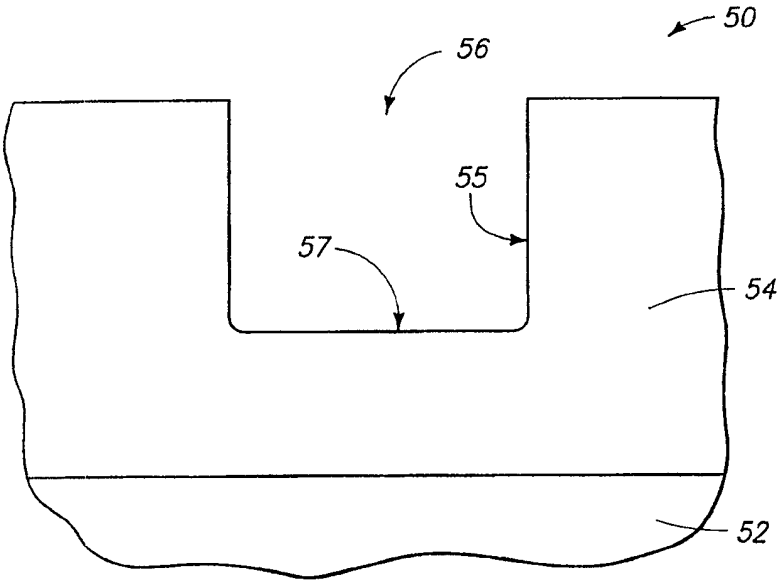


图 3

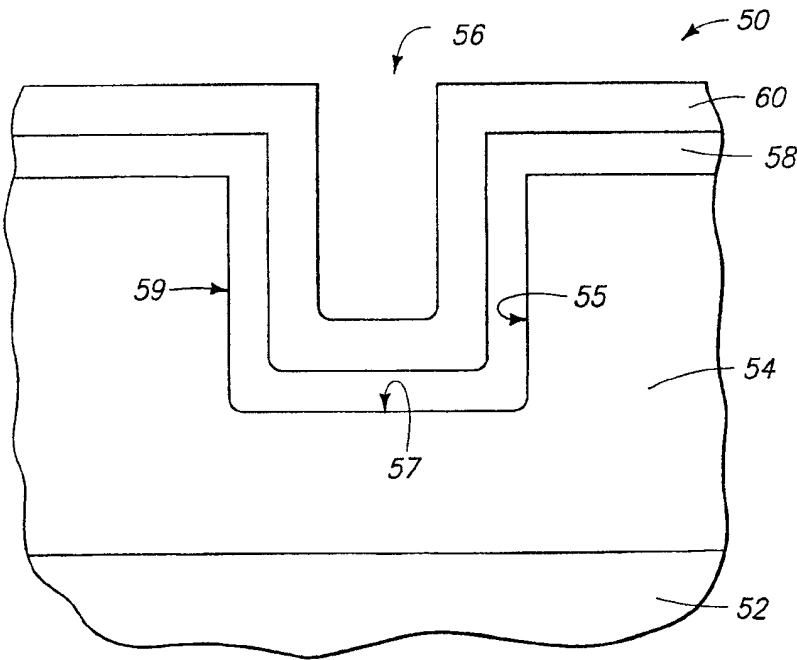


图 4

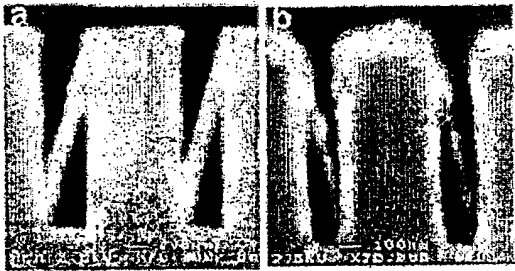


图 5

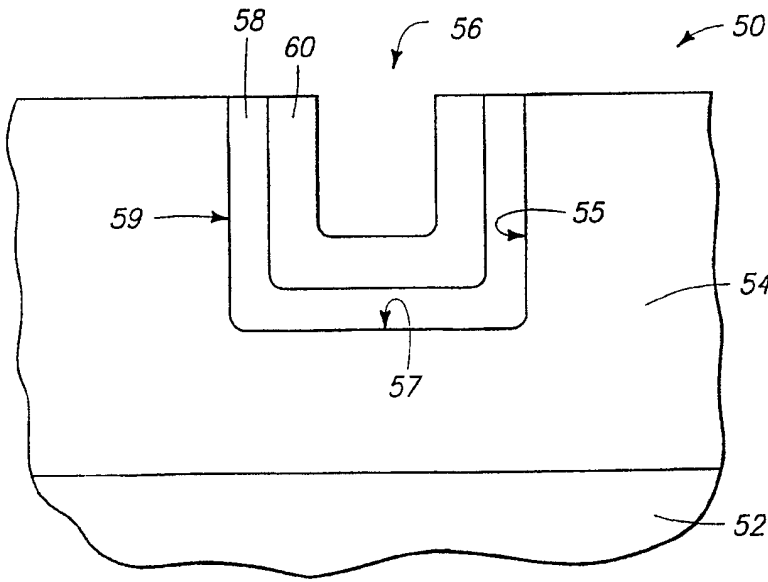


图 6

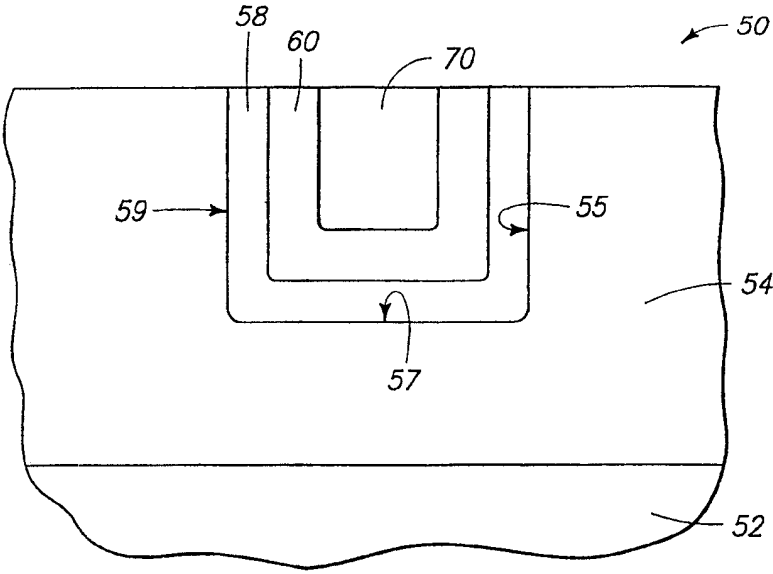


图 7

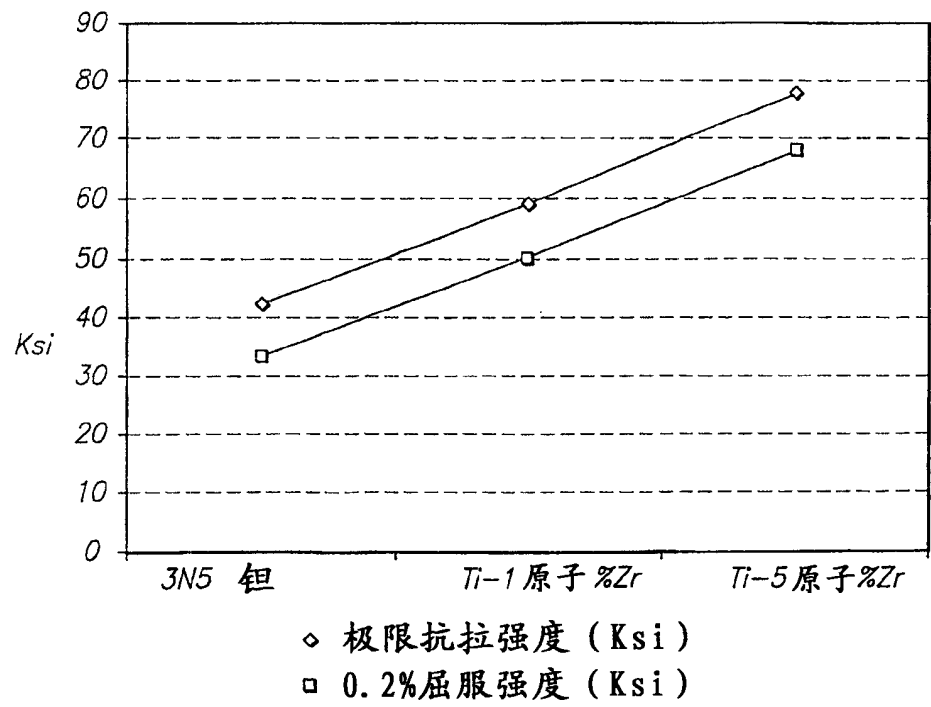


图 8

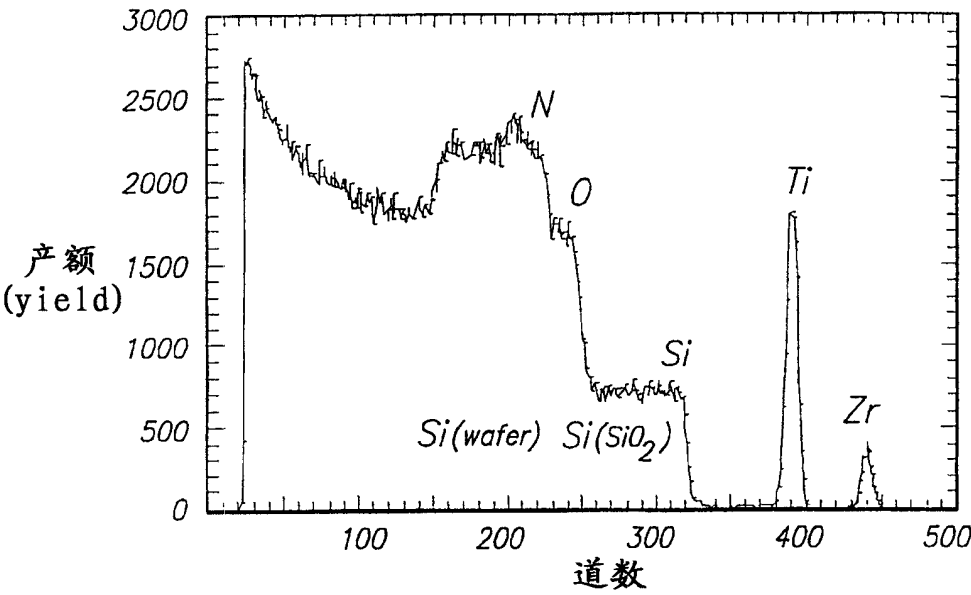


图 9

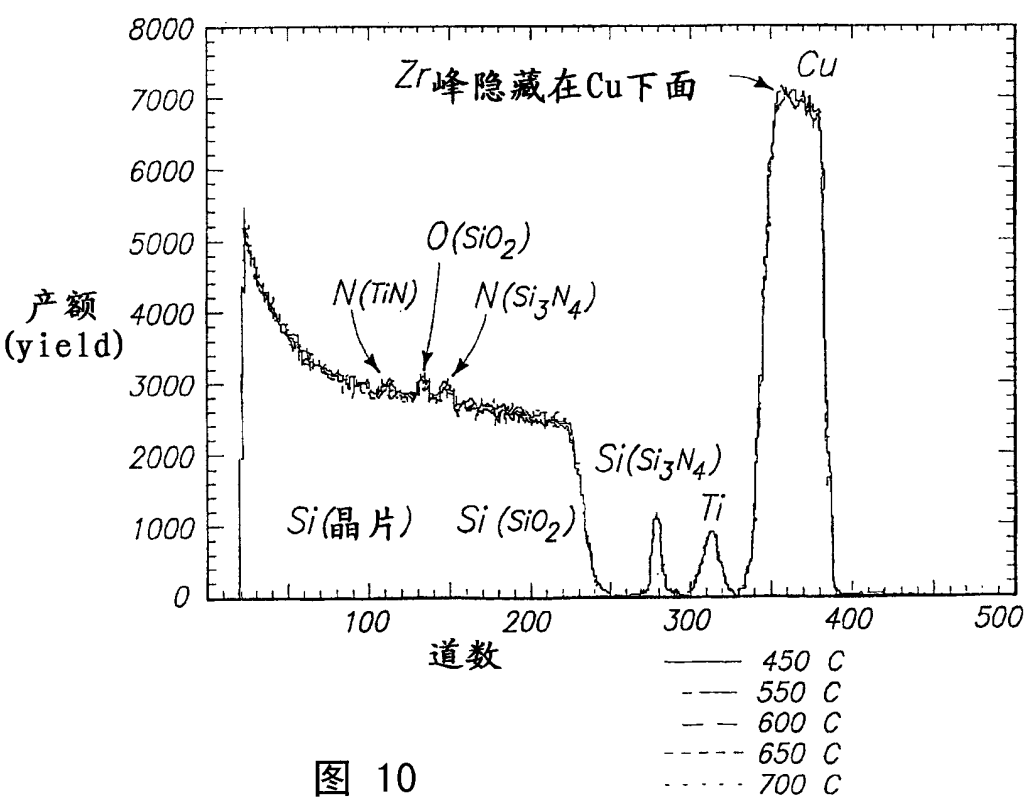


图 10

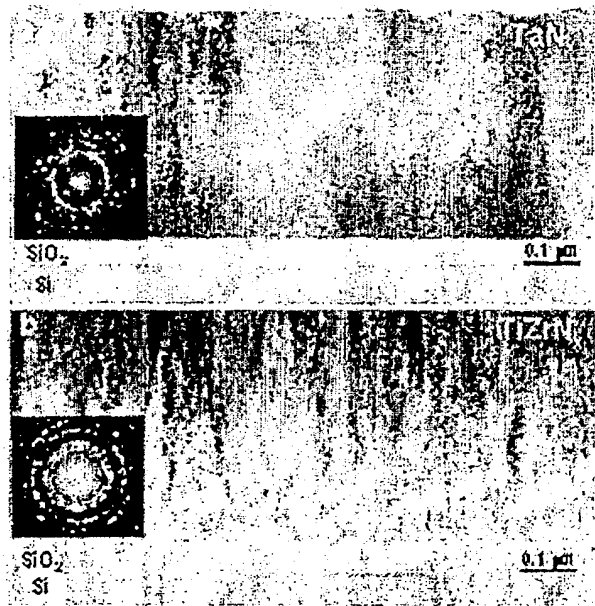
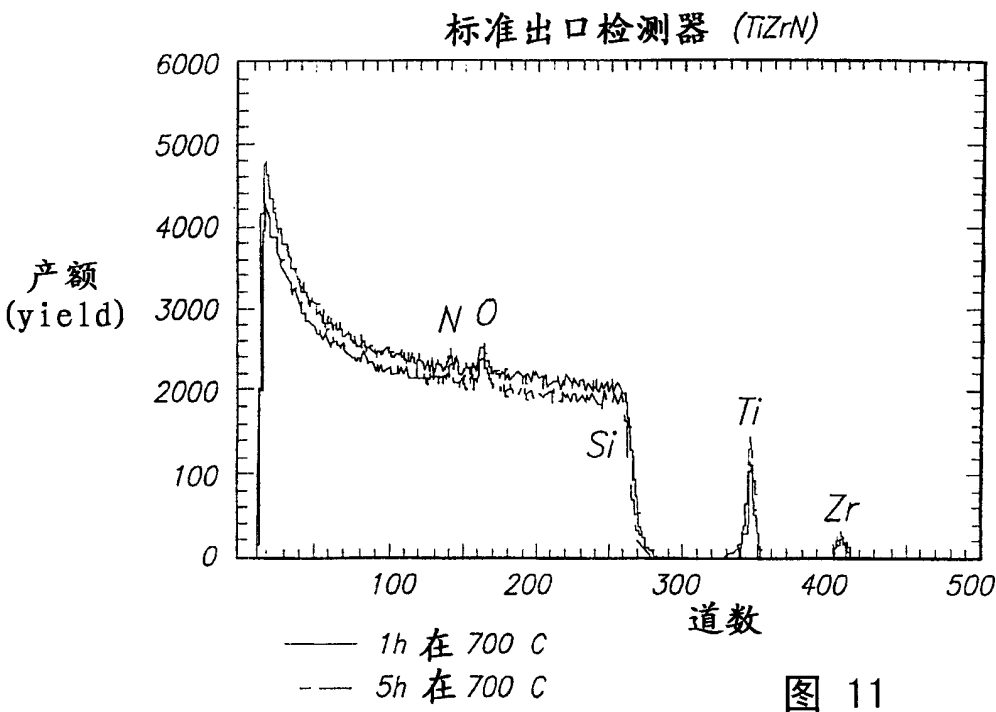


图 12



图 13

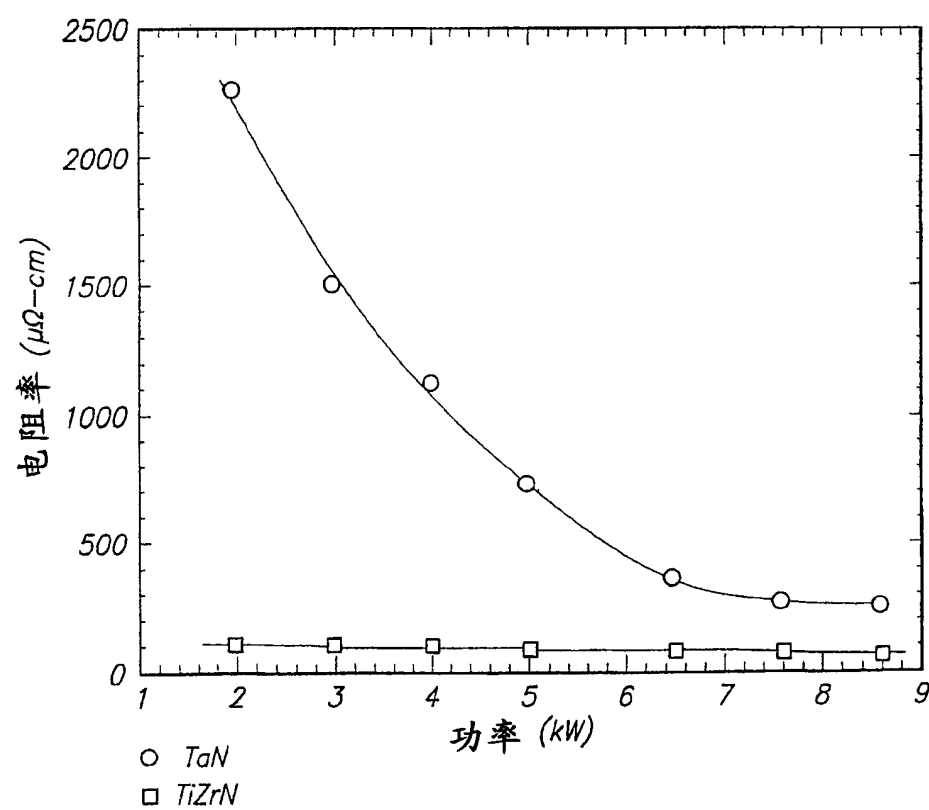


图 14