

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 2 月 2 日 (02.02.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/005677 A1

(51) 国际专利分类号:
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 14/18* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/105641

(22) 国际申请日: 2022 年 7 月 14 日 (14.07.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110845278.9 2021 年 7 月 26 日 (26.07.2021) CN

(71) 申请人: 北京北方华创微电子装备有限公司 (BEIJING NAURA MICROELECTRONICS EQUIPMENT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市北京经济技术开发区文昌大道 8 号, Beijing 100176 (CN)。

(72) 发明人: 郭宏瑞 (GUO, Hongrui); 中国北京市北京经济技术开发区文昌大道 8 号, Beijing 100176 (CN)。

(74) 代理人: 北京天昊联合知识产权代理有限公司 (TEE&HOWE INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 中国北京市东城区东长安街 1 号东方广场东方经贸城西一办公楼 5 层 1, 6-12 室彭瑞欣, Beijing 100738 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: PHYSICAL VAPOR DEPOSITION METHOD FOR PREPARING METAL THIN FILM

(54) 发明名称: 制备金属薄膜的物理气相沉积方法

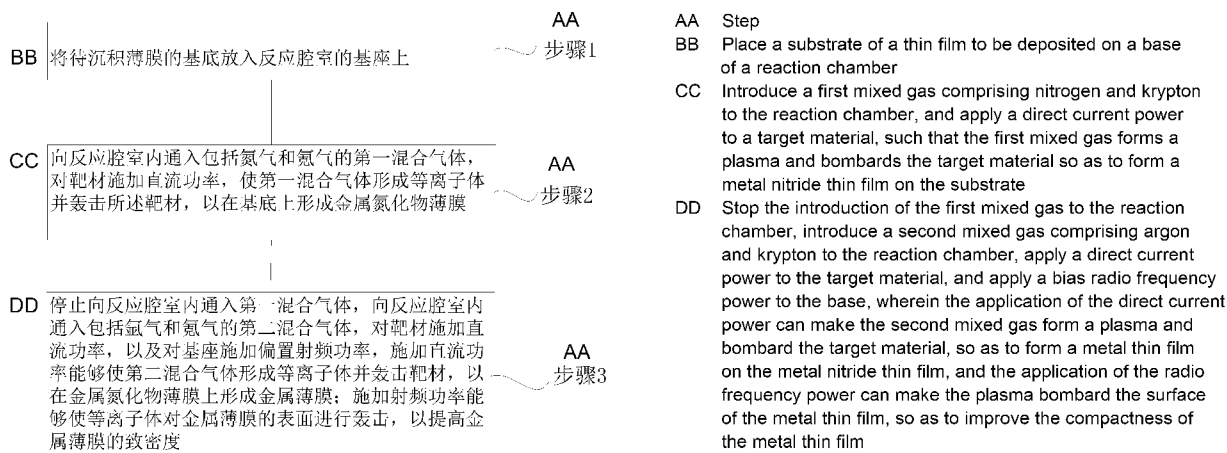


图 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a method for preparing a metal thin film by means of physical vapor deposition. The method comprises: step 1: placing a substrate of a thin film to be deposited on a base of a reaction chamber; step 2: introducing a first mixed gas comprising nitrogen and krypton to the reaction chamber, and applying a direct current power to a target material, such that the first mixed gas forms a plasma and bombards the target material so as to form a metal nitride thin film on the substrate; and step 3: stopping the introduction of the first mixed gas to the reaction chamber, introducing a second mixed gas comprising argon and krypton to the reaction chamber, and applying a direct current power to the target material, such that the second mixed gas forms a plasma to form a metal thin film on the metal nitride thin film; and applying a bias radio frequency power to the base to bombard the surface of the metal thin film, thereby improving the compactness of the metal film.



SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种物理气相沉积制备金属薄膜的方法, 包括: 步骤1: 将待沉积薄膜的基底放入反应腔室的基座上; 步骤2: 向反应腔室内通入包括氮气和氩气的第一混合气体, 对靶材施加直流功率, 使第一混合气体形成等离子体并轰击靶材, 以在基底上形成金属氮化物薄膜; 步骤3: 停止向反应腔室内通入第一混合气体, 向反应腔室内通入包括氙气和氩气的第二混合气体, 对靶材施加直流功率, 使第二混合气体形成等离子体, 以在金属氮化物薄膜上形成金属薄膜; 对基座施加偏置射频功率, 以对金属薄膜的表面进行轰击, 提高金属薄膜的致密度。

制备金属薄膜的物理气相沉积方法

技术领域

本发明涉及半导体技术领域，更具体地，涉及一种制备金属薄膜的物理气相沉积方法。

背景技术

近年来，随着动态随机存取存储器 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 及其关键部件尺寸的不断缩小，部件之间的金属互连及接触等关键尺寸也随之缩减，只有更低电阻率的器件尺寸，才能获得更紧凑、更快速响应的器件结构。DRAM 单元按照列（位线，Bit lines）和行（字线，Word lines）的阵列进行运作。位线在感应放大器之间传输电荷，从而编辑（写入）或获得（读取）特定单元的数据。数据写入或从 DRAM 单元读取数据的速度取决于位线的电阻；电阻越小，数据传输速度越快。导体的电阻取决于电子沿线路运动时遇到的散射点。薄膜中的杂质、颗粒边界和器件表面粗糙度会导致电子运动速度减慢，这些因素对运动速度影响的程度则与薄膜的厚度相关。

在集成电路制造中，常用 RC 迟滞(resistance-capacitance delay) 表示较高阻值带来的影响，器件密度不断增大，金属化互连所带来的 RC 迟滞会通过各种方式影响器件性能，已经成为阻碍超高密度集成电路效能及速度的关键因素。RC 迟滞将降低 DRAM 结构中位线读取或写入数据的速度，因此，减少 RC 互连延迟成为近年来半导体行业的主攻方向；随着半导体技术的进步，器件关键尺寸持续不断趋于小型化，尤其在 1xnm 技术节点的 DRAM 内存制造中，要求制备更纯净、更光滑、应力可控且高密度的金属薄膜，从而有效解决 DRAM 尺寸缩小所面临的位线电阻的挑战。

业界通常采用物理气相沉积（Physical Vapor Deposition, PVD）方法制备诸如钨（W）等的金属薄膜，但现有的 PVD 方法在制备金属薄膜时，存在获得的金属薄膜疏松不致密、电阻率偏高，而且薄膜应力大、膜基结合力差，导致薄膜容易剥落，从而无法满足先进制程的工艺要求。

发明内容

本发明的目的是提出一种制备金属薄膜的物理气相沉积方法，能够增加膜基结合力，防止金属膜剥落，并且薄膜致密度高、结晶好，电阻率低。

为了实现上述目的，本发明提供了一种制备金属薄膜的物理气相沉积方法，包括：

步骤 1：将待沉积薄膜的基底放入反应腔室的基座上；

步骤 2：向所述反应腔室内通入包括氮气和氩气的第二混合气体，对靶材施加直流功率，使所述第二混合气体形成等离子体并轰击所述靶材，以在所述基底上形成金属氮化物薄膜；

步骤 3：停止向所述反应腔室内通入所述第二混合气体，向所述反应腔室内通入包括氮气和氩气的第三混合气体，对所述靶材施加直流功率，以及对所述基座施加偏置射频功率，施加所述直流功率能够使所述第三混合气体形成等离子体并轰击所述靶材，以在所述金属氮化物薄膜上形成金属薄膜；施加所述射频功率能够使所述等离子体对所述金属薄膜的表面进行轰击，以提高所述金属薄膜的致密度。

可选方案中，所述步骤 2 还包括：对所述基座施加第一预设范围的偏置射频功率，并维持第一设定时长，以对所述基底表面进行刻蚀预处理。

可选方案中，所述步骤 2 包括：

向所述反应腔室内通入所述第二混合气体，并对所述靶材施加小于第一预设值的直流功率，使所述第二混合气体启辉产生等离子体，以及对所述基座施加所述第一预设范围的偏置射频功率，并维持所述第一设定时长，以对

所述基底表面进行刻蚀预处理；

对所述基底表面进行刻蚀预处理后，增加对所述靶材施加的直流功率，使所述等离子体轰击所述靶材，以在刻蚀预处理后的所述基底上形成所述金属氮化物薄膜。

可选方案中，所述步骤3包括：

对所述靶材施加小于第二预设值的直流功率，使所述第二混合气体启辉形成等离子体；

对所述基座施加小于第三预设值的射频功率，并维持第二设定时长，以对所述金属氮化物薄膜进行刻蚀处理；在所述第二设定时长后，增加对靶材施加的直流功率，使所述等离子体轰击所述靶材，以在所述金属氮化物薄膜上形成所述金属薄膜，同时对所述基座施加第二预设范围的偏置射频功率，以在形成所述金属薄膜的同时刻蚀所述金属薄膜，提高所述金属薄膜的致密度。

可选方案中，在所述步骤3中，所述氩气的流量小于等于100sccm，所述氮气的流量小于等于50sccm。

可选方案中，在所述步骤3中，所述氩气与所述氮气流量的比值小于等于0.45。

可选方案中，在所述步骤2中，所述氩气与所述氮气流量的比值大于等于0.15。

可选方案中，在所述步骤2中，所述氮气的流量小于等于50sccm，所述氩气的流量小于等于200sccm。

可选方案中，在所述步骤2和/或所述步骤3中，对所述靶材施加的直流功率小于等于20000W。

可选方案中，所述步骤1中的工艺条件为：所述反应腔室的真空度小于 5×10^{-6} Torr；所述基座的温度大于等于250℃，且小于等于350℃。

本发明具有以下有益效果：

本发明实施例提供的制备金属薄膜的物理气相沉积方法，通过步骤2先在基底表面形成金属氮化物薄膜，该金属氮化物薄膜不仅可以增加后续沉积的金属薄膜与基底的膜基结合力，避免直接在基底上沉积金属薄膜引起晶格失配，造成金属薄膜剥落，而且还可以使得后续形成的金属薄膜沿[110]晶向择优生长，在器件后段高温热处理工艺时，可以抑制金属薄膜与基底的互扩散现象，从而可以起到阻挡层作用，保证金属薄膜低电阻特性，维持器件性能稳定性并保证良率。同时，上述步骤2采用氮气和氪气（Kr）的第一混合气体形成等离子体，相对于现有技术中的Ar气体，Kr离子的质量较大，由于质量越大，动能越大，这使得靶材被Kr离子轰击后溅射出并沉积在基底上的原子能量越大，从而可以改变低能原子在基底表面的无序状态排布，提高原子在薄膜表面的迁移运动和扩散能力，进而可以提高薄膜致密度、结晶质量，而且提高原子能量还可以使晶粒不断长大，降低电子穿越晶界受到的势垒作用，从而可以显著降低薄膜的电阻率，提高导电性。此外，通过将氮气和氪气混合，不仅可以通过调节二者的比例来降低薄膜电阻率，提高工艺稳定性和灵活性，而且还可以降低使用成本。另外，步骤3中通过对基座施加偏置射频功率，能够使等离子体对金属薄膜的表面进行轰击，以提高金属薄膜的致密度，促进高质量、低电阻率的金属薄膜的沉积。

本发明具有其它的特性和优点，这些特性和优点从并入本文中的附图和随后的具体实施方式中将是显而易见的，或者将在并入本文中的附图和随后的具体实施方式中进行详细陈述，这些附图和具体实施方式共同用于解释本发明的特定原理。

附图说明

通过结合附图对本发明示例性实施例进行更详细的描述，本发明的上述以及其它目的、特征和优势将变得更加明显。

图1示出了根据本发明一实施例的物理气相沉积制备金属薄膜的方法的流程图。

图2示出了现有技术的方法与本发明一实施例的方法形成的金属薄膜电阻率的对比。

图3示出了根据本发明一实施例的金属薄膜的方阻及其均匀性分布图。

图4示出了根据本发明一实施例的金属薄膜的结晶 XRD 图谱。

具体实施方式

下面将更详细地描述本发明。虽然本发明提供了优选的实施例，然而应该理解，可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施例所限制。相反，提供这些实施例是为了使本发明更加透彻和完整，并且能够将本发明的范围完整地传达给本领域的技术人员。

在本发明的描述中，需要说明的是，术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

在本发明的描述中，需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

图1示出了本发明一实施例一种制备金属薄膜的物理气相沉积方法的流程图，请参照图1，该方法包括以下步骤：

步骤1：将待沉积薄膜的基底放入反应腔室的基座上；

步骤2：向反应腔室内通入包括氮气和氩气的第一混合气体，对靶材施

加直流功率，使第一混合气体形成等离子体并轰击靶材，以在基底上形成金属氮化物薄膜；

步骤3：停止向反应腔室内通入第一混合气体，向反应腔室内通入包括氩气和氮气的第二混合气体，对靶材施加直流功率，以及对基座施加偏置射频功率，施加上述直流功率能够使第二混合气体形成等离子体并轰击靶材，以在金属氮化物薄膜上形成金属薄膜；施加上述射频功率能够使等离子体对金属薄膜的表面进行轰击，以提高金属薄膜的致密度。

具体地，为了便于理解本方案，首先对用于制备薄膜的设备进行简单的介绍。薄膜的制备在半导体设备的反应腔室中进行，反应腔室中设有基座，用于承载待沉积薄膜的基底，基座中可以具备加热或冷却功能。反应腔室连接有真空系统，真空系统可对反应腔室进行抽气，使反应腔室达到较高的真空度，以满足工艺所需的真空条件。工艺所需的气体通过流量计连接到反应腔室，工艺所需要的靶材被密封在反应腔室的上方区域。沉积金属薄膜的靶材材料可以是纯金属，也可以是金属化合物。进行薄膜沉积时，激励电源会施加激励功率（例如直流功率、射频功率或者二者结合）至靶材，使其相对于接地的反应腔室为负偏压，结合腔室内的高压使气体电离放电而产生带正电的等离子体，带正电的等离子体被靶材吸引并轰击靶材。当等离子体的能量足够高时，会使靶材表面的原子逸出并沉积在基底上，以实现基底表面的薄膜沉积。

本实施例以在基底表面沉积钼（Mo）薄膜为例，对本发明实施例提供的制备金属薄膜的物理气相沉积方法进行详细说明。

具体地，执行步骤1，根据沉积的薄膜不同，对反应腔室设定适合的工艺条件，将待沉积薄膜的基底放入反应腔室的基座上，将基座温度调至工艺所需的温度。在本实施例中，可选的，基底为氧化硅，用于沉积钼薄膜，设定的工艺条件为，反应腔室的真空度小于 5×10^{-6} Torr；基座的温度大于等于

250°C，且小于等于 350°C，优选的，基座的温度为 300°C。

可选的，为了能够形成电阻率更低的钼薄膜，可以使用纯度 $\geq 99.999\text{wt}\%$ 的金属 Mo 靶材，该金属 Mo 靶材的杂质氧(O)含量 $\leq 100\text{wt ppm}$ 。

执行步骤 2，向反应腔室内通入包括氮气和氪气的第一混合气体，对靶材 (Mo) 施加直流功率，使第一混合气体形成等离子体并轰击靶材，以在基底上形成氮化钼薄膜。

在现有技术中，溅射气体为氩气 (Ar)，对靶材施加直流功率后在靶材上形成负电压，促进离化的 Ar 离子轰击靶材，Mo 原子在等离子体区经与 Ar 离子碰撞、散射，部分散逸到达了基底表面，在基底表面沉积形成 Mo 薄膜。但是，由 Ar 离子轰击靶材溅射出并沉积在基底上的 Mo 原子能量低，且呈无序状态排布，导致薄膜疏松不够致密，电子穿越晶界时受到的势垒作用较强，从而导致 Mo 薄膜电阻率偏高，无法满足先进制程的工艺要求。同时，现有技术是直接在基底上溅射 Mo 薄膜，这样会导致 Mo 薄膜应力大且膜基结合力差，容易剥落。

为了解决上述问题，本实施例中，在形成 Mo 薄膜之前，先在基底的表面形成氮化钼薄膜，该氮化钼薄膜不仅可以增加后续沉积的 Mo 薄膜与基底的膜基结合力，避免直接在基底上沉积 Mo 薄膜引起晶格失配，造成 Mo 薄膜剥落，而且还可以使得后续形成的 Mo 薄膜沿[110]晶向择优生长，在器件后段高温热处理工艺时，可以抑制 Mo 薄膜与基底的互扩散现象，从而可以起到阻挡层作用，保证 Mo 薄膜低电阻特性，维持器件性能稳定性并保证良率。

同时，上述氮化钼薄膜的制备采用氮气和氪气 (Kr) 的第一混合气体形成等离子体，相对于现有技术中的 Ar 气体，Kr 离子的质量较大，由于质量越大，动能越大，这使得靶材被 Kr 离子轰击后溅射出并沉积在基底上的 Mo 原子能量越大，从而可以改变低能 Mo 原子在基底表面的无序状态排布，提

高 Mo 原子在薄膜表面的迁移运动和扩散能力，进而可以提高薄膜致密度、结晶质量，而且提高 Mo 原子能量还可以使晶粒不断长大，降低电子穿越晶界受到的势垒作用，从而可以显著降低薄膜的电阻率，提高导电性。

此外，通过将氮气和氪气混合，不仅可以通过调节二者的比例（可依据电阻率需求灵活配比）来降低薄膜电阻率，提高工艺稳定性和灵活性，而且还可以节省氪气使用量，降低使用成本。

执行步骤 3，停止向反应腔室内通入第一混合气体，向反应腔室内通入包括氩气和氪气的第二混合气体，对靶材施加直流功率，以及对基座施加偏置射频功率，施加直流功率能够使第二混合气体形成等离子体并轰击靶材，以在氮化钼薄膜上形成 Mo 薄膜；施加射频功率能够使等离子体对 Mo 薄膜的表面进行轰击，以提高 Mo 薄膜的致密度。

与步骤 2 相类似的，上述 Mo 薄膜的制备采用氩气和氪气（Kr）的第二混合气体形成等离子体，同样可以提高薄膜致密度、结晶质量，并可以显著降低薄膜的电阻率，提高导电性。在步骤 2 中，通过对基座施加偏置射频功率，可以对形成的氮化钼薄膜以及形成的 Mo 薄膜表面进行一定的轰击刻蚀（刻蚀速度小于沉积速度），该刻蚀作用能够在减少薄膜表面缺陷的同时降低薄膜表面粗糙度，以提高金属薄膜的致密度，促进高质量、高致密性的低电阻率 Mo 薄膜沉积。此外，通过将氩气和氪气混合，不仅可以通过调节二者的比例（可依据电阻率需求灵活配比）来降低薄膜电阻率，提高工艺稳定性和灵活性，而且还可以节省氪气使用量，降低使用成本。

在本实施例中，在步骤 2 中，可选的，反应腔室的工艺压力维持在大于等于 10mTorr，且小于等于 25mTorr 的范围内，氪气（Kr）的流量范围为小于等于 50sccm，优选为小于等于 10sccm；氮气的流量范围小于等于 200sccm，优选为大于等于 10sccm，且小于等于 80sccm。

可选方案中，由于氮气比例过低易形成亚稳态 MoN 薄膜，较难维持工

艺稳定性，通过使氩气与氮气的比例大于等于 0.15，可以避免该问题。

本实施例中，生成的氮化钼薄膜的厚度大于等于 20 埃，且小于等于 60 埃。通过将氮化钼薄膜的厚度控制在上述范围内，可以减少基底表面缺陷和粗糙度，而且可以在沉积过程中使表面能起主要作用，促进 Mo 膜柱状大晶粒的成核及长大，有利于 Mo 薄膜更好的沿[110]晶向方向择优生长。

本实施例中，步骤 2 包括：

向反应腔室内通入第一混合气体，并对靶材施加小于第一预设值的直流功率，使第一混合气体启辉产生等离子体，以及对基座施加第一预设范围的偏置射频功率，并维持第一设定时长，以对基底表面进行刻蚀预处理；

对基底表面进行刻蚀预处理后，增加对靶材施加的直流功率，使等离子体轰击靶材，以在刻蚀预处理后的基底上形成金属氮化物薄膜（例如 MoN 薄膜）。

可选的，直流功率的上述第一预设值的范围为小于 800W，例如为 500W，该直流功率用于使第一混合气体启辉电离，产生等离子体。

上述步骤 2 中，通过对基座施加第一预设范围的偏置射频功率，可以通过荷能粒子对基底表面物质进行轰击，以对基底表面进行刻蚀预处理。该刻蚀预处理可以消除基底表面上的杂质，同时增强原子表面迁移率，从而提高基底表面的平整度，增加膜基结合力，减少接触电阻及应力，避免脱膜现象。可选的，上述第一预设范围为大于等于 500W，且小于等于 2500W；第一设定时长例如为 3s。

对基底表面进行上述预处理后（即，经过第一设定时长），停止对基座施加偏置射频功率，并增加对靶材施加的直流功率，例如增加至 3000W。该直流功率会在靶材上形成负电压，促进离化的第一混合气体轰击靶材，以在经刻蚀预处理后的基底上进行 MoN 薄膜的沉积。

在一个实施例中，在上述步骤 3 中，氩气的流量范围为小于等于

100sccm, 优选为小于等于 10sccm; 氮气的流量范围为小于等于 50sccm, 优选为大于等于 5sccm, 且小于等于 30sccm。在实际应用中, 可以通过调节氩气和氮气各自气路对应的气体流量计, 来分别调节二者的流量, 以实现氩气和氮气配比的合理设置, 本实施例中氩气与氮气流量的比值小于等于 0.45。氩气与氮气经混气室充分混匀后通入反应腔室, 且将反应腔室的工艺压力维持在大于等于 10mTorr, 且小于等于 25mTorr 范围内。

在一个实施例中, 上述步骤 3 包括:

对靶材施加小于第二预设值的直流功率, 使第二混合气体启辉形成等离子体;

对基座施加小于第三预设值的射频功率, 并维持第二设定时长, 以对 MoN 薄膜进行刻蚀处理; 在第二设定时长后, 增加对靶材施加的直流功率, 使等离子体轰击所述靶材, 以在金属氮化物薄膜上形成 Mo 薄膜, 同时对基座施加第二预设范围的偏置射频功率, 以在形成 Mo 薄膜的同时刻蚀 Mo 薄膜, 提高 Mo 薄膜的致密度。

可选的, 上述步骤 3 中, 上述第二预设值可以为 800W, 直流功率例如为 500W。

可选的, 上述第三预设值可以为 1200W, 射频功率例如为 850W; 上述第二设定时长例如为 5 秒。

通过对 MoN 薄膜进行刻蚀处理, 有利于降低 MoN 薄膜与 Mo 薄膜的欧姆接触, 降低界面能并形成较小的附加阻抗, 从而有利于低电阻率 Mo 薄膜的形成。

可选的, 上述步骤 3 中, 上述第二预设范围为大于等于 100W, 且小于等于 500W, 例如 240W。

可选的, 上述步骤 3 中, 增加对靶材施加的直流功率例如增加至 1000W。

在第二设定时长后, 通过增加对靶材施加的直流功率, 同时对基座施加

第二预设范围的偏置射频功率，可以对沉积的 Mo 薄膜表面进行一定轰击，增强 Mo 薄膜致密度，促进高质量、低电阻率的 Mo 薄膜沉积，其中，刻蚀 Mo 薄膜的速度小于沉积 Mo 薄膜的速度。

可选的，Mo 薄膜的厚度大于等于 150 埃，且小于等于 350 埃。通过将薄膜厚度控制在该范围内，更容易获得更致密、更纯净的低电阻率 Mo 薄膜。

参考图 2，图 2 为本实施例获得的 Mo 薄膜电阻率与现有技术获得的 Mo 薄膜电阻率的对比图，其中，Thickness 为 Mo 薄膜的厚度，单位为埃。Resistivity 为 Mo 薄膜的电阻率，单位为 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。在 Mo 薄膜的厚度 (Thickness) 为 300 埃的条件下，现有技术获得的 Mo 薄膜电阻率为 $13.2\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ；本实施例获得的 Mo 薄膜电阻率为 $10.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，本实施例获得的 Mo 薄膜电阻率与现有技术相比，下降 15%-25%，通过本实施例提供的制备金属薄膜的方法获得的 Mo 薄膜在 DRAM 位线中的应用范围有望扩展至 1xnm 技术节点。在 17nm 节点及以下的 DRAM 领域，本实施例提供的制备金属薄膜的方法获得的金属薄膜满足位线及栅极层对金属薄膜的低电阻率要求，薄膜性能的稳定性可进一步提高器件良率，为解决现有技术的瓶颈提供更多选择。

参考图 3，图 3 为本实施例低电阻率 Mo 薄膜的方阻及其均匀性示意图，图示为 12 寸基底的方块电阻 49 点量测分布结果。图示方块电阻值 $R_s=3.35\Omega/\text{sq}$ ，方阻均匀性 (1σ ;%) = 1.869%，可见，通过本实施例提供的制备金属薄膜的方法获得的 Mo 薄膜，可以达到半导体制造工艺对位线及栅极工艺均匀性的要求。

参考图 4，图 4 为通过本实施例提供的制备金属薄膜的方法获得的 Mo 薄膜的结晶 XRD 图谱，XRD 晶向峰位在 $2\theta \approx 40.6^\circ$ 、 73.5° 附近出现了属于体心立方金属 Mo[110]、[211] 晶向的衍射峰，说明制备得到的 Mo 薄膜呈现多晶相结构，同时呈现 [110] 择优取向生长，除氧化硅基底在 $\approx 70^\circ$ 左右出现大的

非晶包外，无其它物相的杂峰，这表明制备得到了高纯度的 Mo 薄膜。

本发明提供的制备金属薄膜的方法不仅适用于钼(Mo)薄膜的制备工艺，也适用于其它与采用 PVD 磁控溅射技术获得低电阻率的金属薄膜，如金属钌(Ru)等的先进存储器领域的可替代性材料。

以上已经描述了本发明的各实施例，上述说明是示例性的，并非穷尽性的，并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下，对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。

权 利 要 求 书

1、一种制备金属薄膜的物理气相沉积方法，其特征在于，所述方法包括：

5 步骤 1：将待沉积薄膜的基底放入反应腔室的基座上；

 步骤 2：向所述反应腔室内通入包括氮气和氩气的第一混合气体，对靶材施加直流功率，使所述第一混合气体形成等离子体并轰击所述靶材，以在所述基底上形成金属氮化物薄膜；

 步骤 3：停止向所述反应腔室内通入所述第一混合气体，向所述反应腔
10 室内通入包括氮气和氩气的第二混合气体，对所述靶材施加直流功率，以及对所述基座施加偏置射频功率，施加所述直流功率能够使所述第二混合气体形成等离子体并轰击所述靶材，以在所述金属氮化物薄膜上形成金属薄膜；施加所述射频功率能够使所述等离子体对所述金属薄膜的表面进行轰击，以提高所述金属薄膜的致密度。

15

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 2 还包括：对所述基座施加第一预设范围的偏置射频功率，并维持第一设定时长，以对所述基底表面进行刻蚀预处理。

20 3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 2 包括：

 向所述反应腔室内通入所述第一混合气体，并对所述靶材施加小于第一预设值的直流功率，使所述第一混合气体启辉产生等离子体，以及对所述基座施加所述第一预设范围的偏置射频功率，并维持所述第一设定时长，以对所述基底表面进行刻蚀预处理；

25 对所述基底表面进行刻蚀预处理后，增加对所述靶材施加的直流功率，使所述等离子体轰击所述靶材，以在刻蚀预处理后的所述基底上形成所述金属氮化物薄膜。

4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤3包括：

对所述靶材施加小于第二预设值的直流功率，使所述第二混合气体启辉形成等离子体；

5 对所述基座施加小于第三预设值的射频功率，并维持第二设定时长，以对所述金属氮化物薄膜进行刻蚀处理；在所述第二设定时长后，增加对靶材施加的直流功率，使所述等离子体轰击所述靶材，以在所述金属氮化物薄膜上形成所述金属薄膜，同时对所述基座施加第二预设范围的偏置射频功率，以在形成所述金属薄膜的同时刻蚀所述金属薄膜，提高所述金属薄膜的致密
10 度。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述步骤3中，所述氮气的流量小于等于100sccm，所述氩气的流量小于等于50sccm。

15 6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述步骤3中，所述氩气与所述氮气流量的比值小于等于0.45。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述步骤2中，所述氩气与所述氮气流量的比值大于等于0.15。

20

8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述步骤2中，所述氮气的流量小于等于50sccm，所述氩气的流量小于等于200sccm。

9、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述步骤2和/或所述
25 步骤3中，对所述靶材施加的直流功率小于等于20000W。

10、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤1中的工艺条

件为：所述反应腔室的真空度小于 5×10^{-6} Torr；所述基座的温度大于等于 250 °C，且小于等于 350 °C。

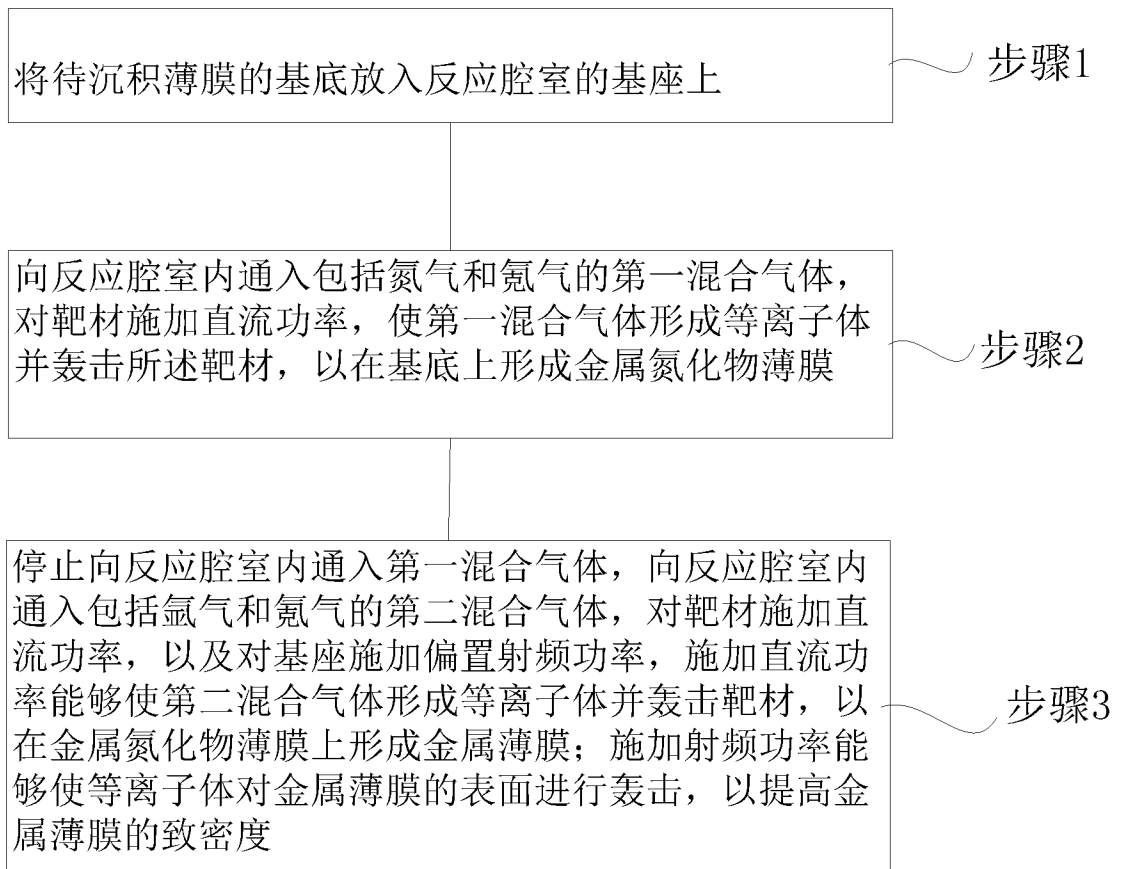


图 1

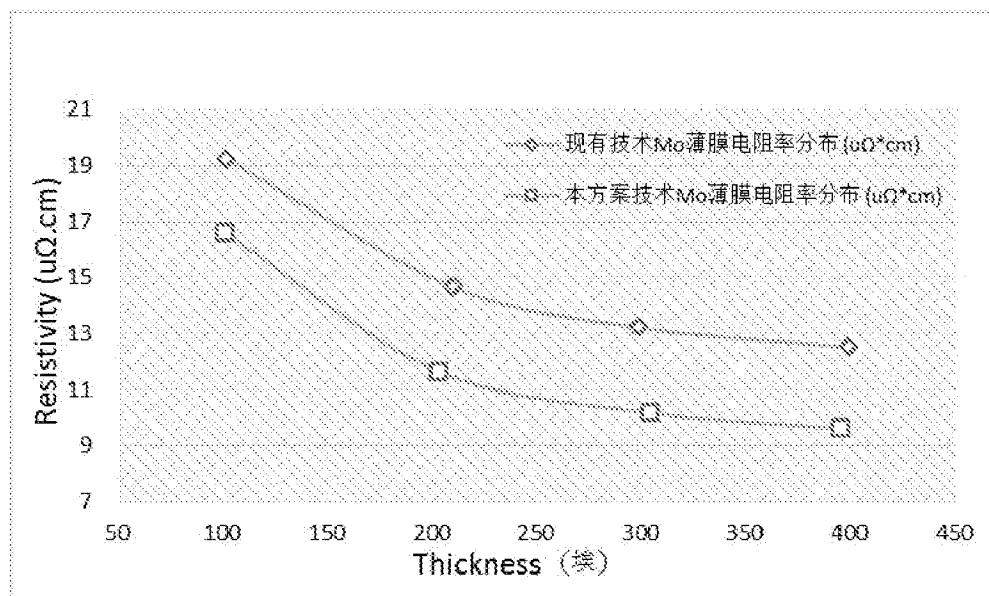


图 2

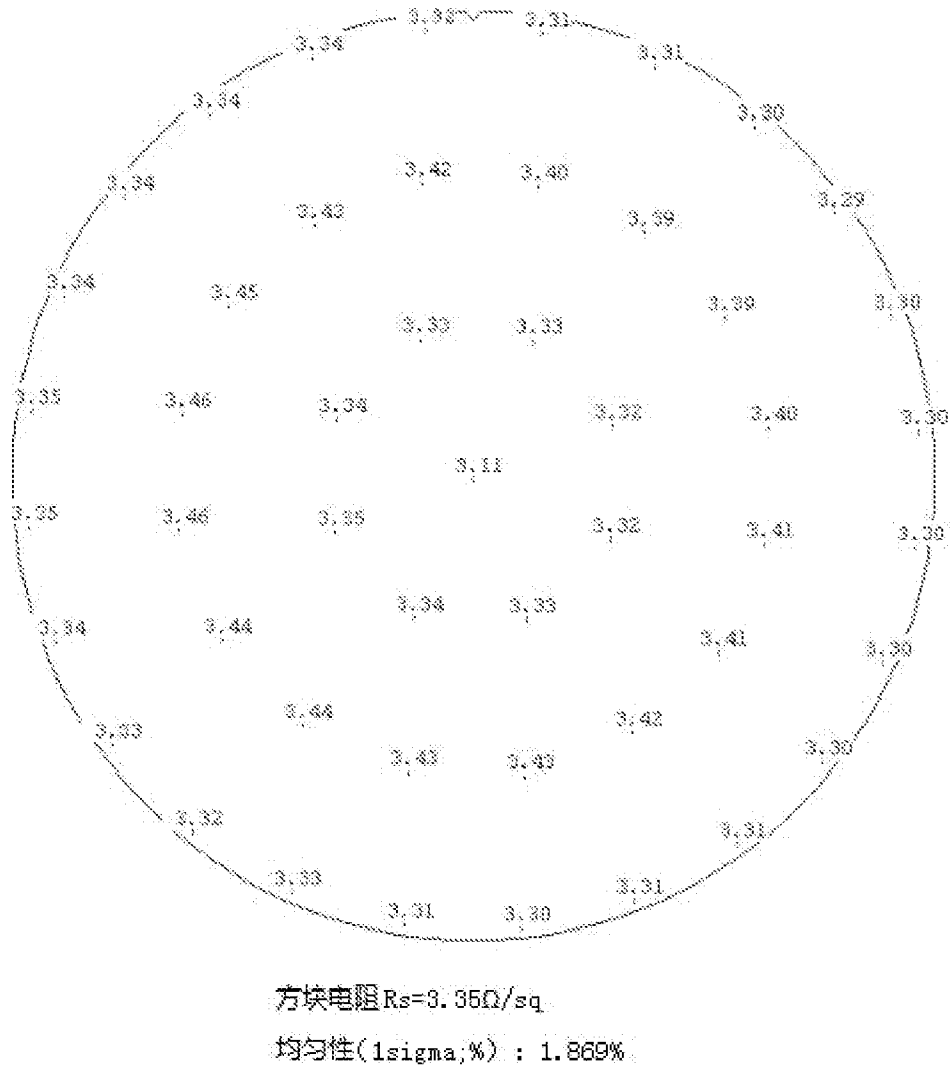


图 3

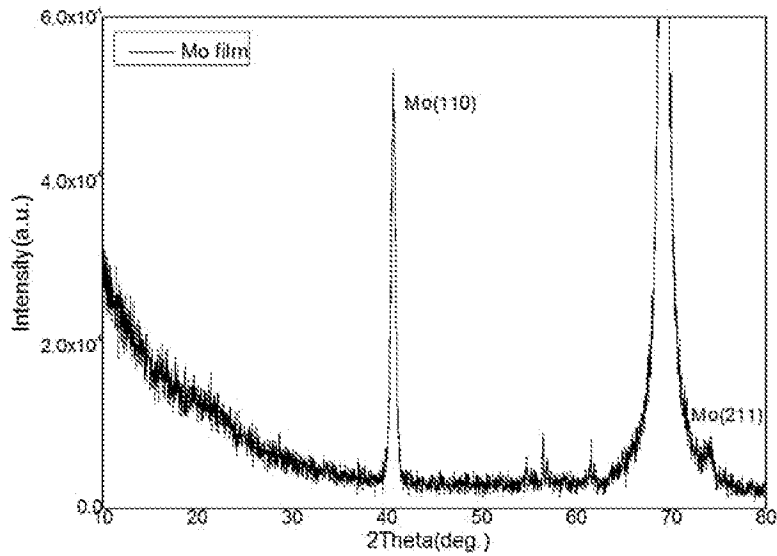


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/105641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/34(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CJFD; ENTXTC; VEN; DWPI; Elsevier; CNKI: 北方华创微电子, 郭宏瑞, 金属薄膜, 氮化物, nitride, N2, metal film, 氮气, Kr, 氮气, N2, 物理气相沉积, PVD, 溅射, 射频, 直流, 刻蚀, nitride, metal film, sputter, RF, DC, etch

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004214417 A1 (PAUL, R. et al.) 28 October 2004 (2004-10-28) description, paragraphs 4-14 and 24-35	1-10
X	US 2009053882 A1 (APPLIED MATERIAL INC.) 26 February 2009 (2009-02-26) description, paragraphs 21-27, and claims 1-14	1-10
A	JP H04171825 A (OKI ELECTRIC INDUSTRY CO., LTD.) 19 June 1992 (1992-06-19) entire document	1-10
A	CN 104818466 A (CSG SHENZHEN WELLIGHT CONDUCTIVE COATING CO., LTD.) 05 August 2015 (2015-08-05) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 August 2022

Date of mailing of the international search report

13 September 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/105641

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2004214417	A1	28 October 2004	GB	2399350	A	15 September 2004
				DE	102004010354	A1	23 September 2004
				JP	2004270035	A	30 September 2004
				GB	2399350	B	21 June 2006
US	2009053882	A1	26 February 2009	WO	2009025718	A1	26 February 2009
				TW	200926300	A	16 June 2009
				US	2010330795	A1	30 December 2010
				US	7790604	B2	07 September 2010
				US	8216933	B2	10 July 2012
JP	H04171825	A	19 June 1992	None			
CN	104818466	A	05 August 2015	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/105641

A. 主题的分类

C23C 14/34(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C23C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT;CJFD;ENTXTC;VEN;DWPI;Elsevier;CNKI:北方华创微电子, 郭宏瑞, 金属薄膜, 氮化物, nitride, N2, metal film, 氮气, Kr, 氦气, N2, 物理气相沉积, PVD, 溅射, 射频, 直流, 刻蚀, nitride, metal film, sputter, RF, DC, etch

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	US 2004214417 A1 (Paul Rich 等) 2004年10月28日 (2004 - 10 - 28) 说明书第4-14、24-35段	1-10
X	US 2009053882 A1 (APPLIED MATERIAL INC) 2009年2月26日 (2009 - 02 - 26) 说明书第21-27段, 权利要求1-14	1-10
A	JP H04171825 A (OKI ELECTRIC IND CO LTD) 1992年6月19日 (1992 - 06 - 19) 全文	1-10
A	CN 104818466 A (深圳南玻伟光导电膜有限公司) 2015年8月5日 (2015 - 08 - 05) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年8月2日

国际检索报告邮寄日期

2022年9月13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

彭春玉

电话号码 (86-20)-28950732

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/105641

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2004214417	A1	2004年10月28日	GB	2399350	A	2004年9月15日
				DE	102004010354	A1	2004年9月23日
				JP	2004270035	A	2004年9月30日
				GB	2399350	B	2006年6月21日
US	2009053882	A1	2009年2月26日	WO	2009025718	A1	2009年2月26日
				TW	200926300	A	2009年6月16日
				US	2010330795	A1	2010年12月30日
				US	7790604	B2	2010年9月7日
				US	8216933	B2	2012年7月10日
JP	H04171825	A	1992年6月19日	无			
CN	104818466	A	2015年8月5日	无			