



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687896 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200880016689. X

H01L 23/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 04. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/922, 485 2007. 04. 09 US

60/998, 023 2007. 10. 05 US

CN 1726303 A, 2006. 01. 25,

CN 1867404 A, 2006. 11. 22,

US 20060240187 A1, 2006. 10. 26,

CN 1293265 A, 2001. 05. 02,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 11. 19

审查员 李哲

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/059797 2008. 04. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/088522 EN 2009. 07. 16

(73) 专利权人 哈佛学院院长等

地址 美国马萨诸塞

(72) 发明人 R·G·高登 H·伯罕达里 金勋

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

C07F 15/06 (2006. 01)

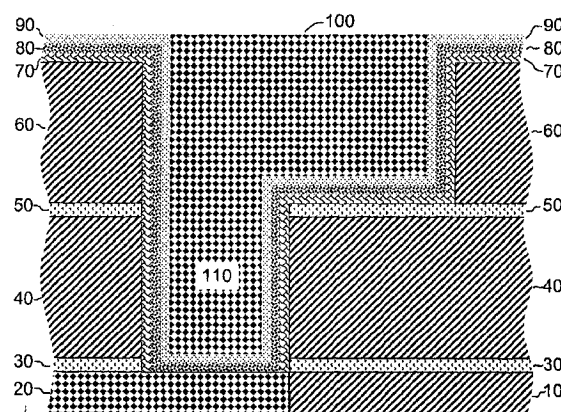
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于铜互连的氮化钴层及它们的形成方法

(57) 摘要

用于集成电路的互连结构,其包括有助于铜线的成核、生长和附着的氮化钴层。可将氮化钴沉积在难熔金属氮化物或碳化物例如氮化钨或氮化钽的层上,所述层充当铜的扩散阻挡层并且还提高氮化钴和下方的绝缘体之间的附着。可以由新型胺基钴前体通过化学气相沉积形成氮化钴。沉积在氮化钴上的铜层显示出高的电导率并且可充当微电子用铜导体的电化学沉积的籽晶层。



1. 在衬底上形成的集成电路互连结构的制造方法,包括:

通过化学气相沉积由包含双(N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基)钴(II)蒸气的气体混合物在限定集成电路结构的互连结构的衬底上沉积保形氮化钴层;和在氮化钴层上方沉积含铜导电层。

2. 权利要求1的方法,其中气体混合物还包含还原剂。

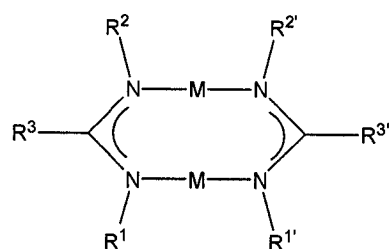
3. 权利要求2的方法,其中还原剂是二氢。

4. 权利要求1的方法,其中含铜导电层的至少一部分是通过化学气相沉积进行沉积的。

5. 权利要求4的方法,其中含铜导电层的至少一部分是通过电化学沉积进行沉积的。

6. 权利要求1的方法,其中含铜导电层的至少一部分是由包含脒基铜的蒸气的气体混合物进行沉积的。

7. 权利要求6的方法,其中脒基铜具有如下结构:



其中M是铜, R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 可以独立地选自氢、烷基、芳基、烯基、炔基、三烷基甲硅烷基或氟烷基、或者其它非金属原子或基团。

8. 权利要求6的方法,其中气体混合物包含含氧化合物并且在第一沉积步骤中沉积氧化铜。

9. 权利要求6的方法,其中气体混合物包含含氧化合物和含氮化合物,并且在第一沉积步骤中沉积氧氮化铜。

10. 权利要求9的方法,还包括将氧氮化铜暴露于还原剂。

11. 权利要求8的方法,还包括将氧化铜暴露于还原剂。

12. 通过化学气相沉积形成含金属层的方法,该方法包括:

将衬底暴露于包含双(N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基)钴(II)的蒸气的气体混合物。

13. 权利要求12的方法,其中气体混合物还包含含氮气体。

14. 权利要求13的方法,其中含氮气体是氨或肼。

15. 权利要求14的方法,其中气体混合物还包含还原剂。

16. 权利要求15的方法,其中还原剂是二氢气体。

17. 权利要求16的方法,其中所述含金属层包含氮化钴。

18. 权利要求12的方法,其中气体混合物还包含还原剂。

19. 权利要求18的方法,其中还原剂是二氢。

20. 权利要求19的方法,其中所述含金属层基本上由钴金属构成。

21. 权利要求12的方法,其中气体混合物还包含含氧气体。

22. 权利要求21的方法,其中含氧气体包含二氧、水蒸气、臭氧或过氧化物。

23. 权利要求22的方法,其中含金属层包含氧化钴。

24. 用于气相沉积工艺的组合物,该组合物包含双(N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基)钴(II)。

用于铜互连的氮化钴层及它们的形成方法

相关申请

[0001] 本申请按照 35U. S. C. § 119(e) 要求 2007 年 4 月 9 日提交的共同待审美国申请 No. 60/922, 485 的优先权, 通过引用将该申请以其全文并入本文。

[0002] 本申请按照 35U. S. C. § 119(e) 要求 2007 年 10 月 5 日提交的共同待审美国申请 No. 60/998, 023 的优先权, 通过引用将该申请以其全文并入本文。

背景技术

[0003] 本发明涉及用于微电子的铜互连和沉积含金属层的方法。

[0004] 铜替代铝作为微电子器件例如微处理器和存储器的布线所选用的材料。一般通过电镀法将铜置于绝缘体例如二氧化硅的孔洞和沟槽内。然后抛去器件表面的多余铜。用绝缘材料封盖其中刻蚀有孔洞和沟槽的结构以便开始下一级 (level) 布线。

[0005] 为了使细铜线经受得住抛磨处理, 铜必须强有力地附着于绝缘体。在制造的剩余部分和器件使用中还必须维持附着。在目前使用的技术中, 使用溅射氮化钽 (TaN) 和钽金属 (Ta) 的双层结构来提供这种附着。TaN 提供了对绝缘体的强有力附着, 而 Ta 强有力地附着至铜的溅射籽晶层, 另外的铜电镀到该层上。Ta 还防止氧和水侵蚀铜线。

[0006] 半导体例如硅中存在铜导致了可阻碍半导体中形成的晶体管正常工作的缺陷。铜还提高通过置于铜线之间的绝缘体例如二氧化硅的电流泄露。因此, 铜布线的使用需要包围铜线的有效扩散阻挡层, 以保持铜限定在其合适的位置。在目前的技术中, 溅射的 TaN 充当扩散阻挡层。

[0007] 铜还具有沿电子在电路中流动的方向移动的倾向。如果在铜互连中形成足够大的空隙, 则该电迁移过程可导致提高的电阻或甚至开路。大多数这种不希望的移动沿铜的表面发生。可通过用抑制电迁移的材料包围铜互连来维持长的寿命。钽金属 (Ta) 在目前使用的铜互连的底部和侧部起到这种作用。铜布线的顶部 (未连接到上级的那些部分) 典型地被氮化硅或碳化硅覆盖, 尽管这些材料在降低铜的电迁移方面不如 Ta 有效。

[0008] 如国际半导体技术蓝图 (ITRS) 每年所公布的, 在将来的微电子器件、工业设计中, 需要基于较薄的阻挡层、附着层和籽晶层的较窄布线。ITRS 预测, 目前使用的溅射 Cu/TaN/Ta 将不能够满足这些预计需要。溅射涂层的不良保形性意味着在接近孔洞和沟槽的顶部需要比必要层更厚, 以便在这些结构的下部提供足够的厚度。在要件 (feature) 顶部附近产生的“突出物 (overhang)”使得电镀的铜难以填充孔洞和沟槽而不留下空隙, 这提高了电阻并且加剧了电迁移诱发的不稳定性。

[0009] 已建议将钴 (Co) 金属作为互连中 Ta 附着层的替代。Co 膜可为气相沉积 (CVD 或 ALD) 的, 比溅射的 Ta 具有更好的保形性。然而, 当将铜气相沉积到钴表面上时, 铜倾向于聚集成多个分离的核, 从而形成具有低电导率的相对粗糙的膜。

[0010] 还建议将钌 (Ru) 金属作为互连中 Ta 附着层的替代。Ru 膜可为气相沉积 (CVD 或 ALD) 的, 比溅射的 Ta 具有更好的保形性。当将铜气相沉积到 Ru 上时, 在合适的条件下制备时铜层可为平滑且高度导电的。然而, Ru 是昂贵的金属, 并且对于大规模互连应用 Ru 不可

按足够的量获得。另外, Ru 不是氧的良好扩散阻挡体。

[0011] 因此, 目前的互连技术缺乏其上可以沉积平滑且高度导电的铜层的保形、廉价的附着层和氧扩散阻挡层。

概述

[0012] 公开了这样的材料和技术, 该材料和技术确保铜和周围材料之间的牢固附着, 提供阻挡层以防止铜从布线扩散出以及氧或水扩散到布线内, 并且保持铜线不受它们所承载的电流损害。

[0013] 描述了保形、廉价的氮化钴 (Co_xN) 层, 可以将平滑且高度导电的铜层沉积到其上。 Co_xN 的组成典型地为约 $x = 1$ 至约 $x = 10$, 可例如为约 3 至 6。在一个实施方案中, x 为约 4, 对应于化合物 Co_4N 。不要求 x 是整数。

[0014] 可以通过包括物理气相沉积 (PVD) 和化学气相沉积 (CVD) 方法的任何方便的方法沉积 Co_xN 层。可在提供保形涂层的沉积条件下进行 CVD。

[0015] 在一个实施方案中, 通过 CVD 由脒基 (amidinate) 钴的蒸气、氮源例如氨和还原性源例如氢气来沉积 Co_xN 层。

[0016] 任选地, 在沉积含钴层之前可以沉积铜扩散阻挡层例如非晶态 TaN、TaC、WN、WC 或 MoN、或者它们的混合物。

[0017] 可以通过任何方便的方法例如 CVD、PVD、化学还原或电化学沉积在 Co_xN 层上沉积铜层。在一个实施方案中, 首先通过 CVD 沉积薄铜层, 接着电化学沉积较厚的铜层。

[0018] 在另一个实施方案中, 通过首先沉积氧氮化铜层的平滑层、接着将氧氮化铜还原为铜金属来制备铜层。该金属层具有低的表面粗糙度并且可具有例如小于 5nm 或小于 1nm 的 RMS 粗糙度。

[0019] Co_xN 层的使用提供了平滑的附着层并且提供了用于形成高度导电且强有力附着的铜层的衬底, 用以例如制造电子元件、电路、器件和系统。由下文的描述和附图以及由权利要求书, 将清楚本发明的其它特征和优点。

[0020] 在另一方面, 可以通过将衬底暴露于包含一种或多种脒基金属的蒸气的气态混合物由化学气相沉积形成包含金属的层, 所述金属选自金属锂、钠、钾、铍、钙、锶、钡、铊、铋、镧和其它镧系金属、钛、锆、钪、钒、铌、钽、钨、锰、铈、铁、钨、钴、铈、镍、钨、银、锌、镉、锡、铅、铟和铋。

[0021] 在一个或多个实施方案中, 气体混合物包含另外的反应物例如还原剂、或者含氧或含氮气体。

[0022] 在一个或多个实施方案中, 气体混合物包含脒基钴和气态的氮源以及氢还原剂。可获得氮化钴层。可使用其它脒基金属源。

[0023] 在一个或多个实施方案中, 气体混合物包含脒基铜。该气体混合物可以包含气态的氧源并且可获得氧化铜层。可使用其它脒基金属源。

[0024] 在一个或多个实施方案中, 气体混合物包含脒基铜, 并且气体混合物可以包含气态的氧源和气态的氮源。可获得氧氮化铜层。可使用其它脒基金属源。

[0025] 在其它实施方案中, 在沉积含铜膜期间或之后提供还原性源例如氢来形成铜金属层。

附图简述

[0026] 图 1 是根据本发明构建的互连沟槽和过孔的示意性横截面。

[0027] 图 2 是 Co_4N 膜的电子衍射图案。

[0028] 图 3 是包含该图 3 的右半部 (框图 3) 所描绘的 Co_xN 层和 Cu 层的双层膜的电子衍射图案, 以及单独 Co_4N 膜 (1, 图 3 的左上象限) 和还包含 Cu_2O 层的铜金属膜 (2, 图 3 的左下象限) 的对比电子衍射图案。

详细说明

[0029] 在图 1 中以示意性横截面示出了包括传导沟槽 100 和过孔 (孔洞) 110 的电子器件例如集成电路。可根据本领域公知的方法通过常规光刻并在复合绝缘层 30、40、50 和 60 中刻蚀沟槽 100 和过孔 (孔洞) 110 制得该结构。

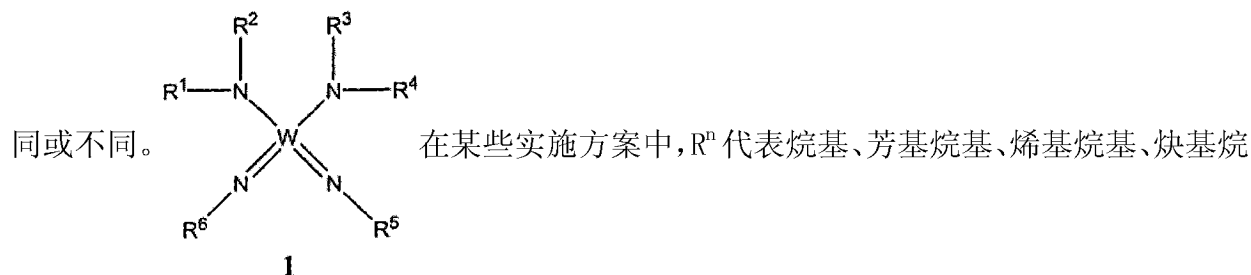
[0030] 该结构构建在平坦表面之上, 该平坦表面包含绝缘区域 10 和形成下一较低级布线的导电区域 20。封盖层 30 (典型地是氮化硅或碳化硅) 位于由绝缘区域 10 和导电区域 20 限定的表面上方, 接着是绝缘层 40、止蚀 (etch-stop) 层 50 和另一个绝缘层 60。本领域已知的绝缘材料包括二氧化硅、氟化二氧化硅 (fluorinated silicon dioxide) 和碳氧化硅 (silicon oxide carbide), 其典型地通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 制得。典型的止蚀材料包括 PECVD 氮化硅、碳化硅和碳氮化硅。然后通过光刻法贯穿绝缘层刻蚀沟槽 100 和孔洞 (过孔) 110。一旦形成, 用铜填充沟槽和孔洞以形成下一较高级的导电布线。

[0031] 任选地, 在氮化钴或者铜沉积之前可以使器件经受另外的处理步骤。例如, 如果一个或多个绝缘层 40、60 含有孔隙, 则通过 Electrochemical and Solid State Letters, volume 7, G306-G-308 页 (2004) 中描述的方法将这些孔隙的开口密封, 该文献通过引用以其全文并入本文。在一个实施方案中, 首先将层表面暴露于与绝缘表面选择性地相互作用的催化剂, 以在至少部分绝缘表面上形成催化表面。示例性的催化剂是金属或准金属化合物, 包括金属或准金属的氨基化物 (amide)、腈基化物、烷基化物、醇化物和卤化物。所述金属或准金属可以是铝、硼、镁、铈、镧、钕、钽、钨或钼。对金属或准金属化合物的暴露时间和 / 或反应性进行选择使得在暴露时间期间介电体内部较深的孔隙不暴露于它和 / 或不与它反应。接下来将该表面暴露于一种或多种硅烷醇化合物, 优选在高于室温的温度下进行, 从而仅在衬底的催化表面上形成氧化硅层。本文中使用的“硅烷醇”是指具有键合至一个或多个羟基 (OH) 的硅原子的一类化合物; 硅烷醇包括烷氧基硅烷醇、烷氧基烷基硅烷醇和烷氧基硅烷二醇以及它们的取代衍生物。在表面上的酸位点催化硅烷醇聚合成氧化硅层, 该层沉积到绝缘材料的暴露表面上。当暴露的绝缘材料包括孔隙内部或周围的表面时, 氧化硅在外部孔隙上方桥接并将其密封。这种封孔处理产生平滑和洁净的氧化硅层, 可将抵抗铜扩散的阻挡层沉积到该氧化硅层上。

[0032] 扩散阻挡层 70 可以包括非晶态材料例如氮化钽 (TaN_y)、氮化钨 (WN_y)、碳化钽、碳化钨 (WC_y) 或氮化钼 (MoN) 的薄层。典型地, y 是约 1。扩散阻挡层的一个非限制性目的是防止使用期间铜从结构脱离 (escape)。扩散阻挡层的另一个非限制性目的是促进随后沉积的 Co_xN 层与下方的绝缘体之间的附着。可以通过任何有效的方法例如溅射或 CVD 来沉积扩散阻挡层。

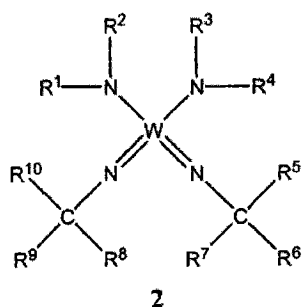
[0033] CVD 可以是优选的方法,这是因为 CVD 扩散阻挡层的较好保形性。举例如下,在衬底的加热的表面上使双(烷基-亚氨基)双(二烷基氨基)钨(VI)的蒸气与氨气 NH_3 反应以形成氮化钨涂层。在一些实施方案中,可以在可包含孔洞或沟槽的衬底上以形成膜的方式进行反应。

[0034] 钨化合物可以具有通式 1,其中 R^n 表示烷基、氟烷基、或者用优选地经过选择以提高化合物挥发性的其它原子或基团取代的烷基,其中 R^n 是 R^1 至 R^6 之任一。 R^n 可以彼此相



基、氟烷基、或者用经选择以提高化合物挥发性的其它原子或基团取代的烷基,其中 R^n 是 R^1 至 R^6 之任一,且其中 R^n 可以彼此相同或不同。

[0035] 如总体结构 2 的化合物所示,合适的双(烷基-亚氨基)双(二烷基氨基)钨(VI)化合物包括其中结构 1 中的烷基 R^5 和 R^6 具有连接至亚氨基氮的叔碳的那些:



[0036] 对于上面给出的通式 2 中的所有 R^n ,可选择甲基。在一个或多个实施方案中,该钨化合物是双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(VI);即 $(^t\text{BuN})_2(\text{Me}_2\text{N})_2\text{W}$ 。

[0037] 其它合适的化合物包括:通过选择式 2 的 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 是甲基而 R^2 和 R^3 是乙基所获得的化合物,即双(乙基甲基氨基)双(叔丁基亚氨基)钨(VI),以及通过选择式 1 的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 基团是甲基而 R^5 和 R^6 是异丙基所获得的化合物,例如双(二甲基氨基)双(异丙基亚氨基)钨(VI)。两个或更多个烷基可以连接形成环状化合物,并且所述基团可以包含一些不饱和度例如芳基、烯基或炔基。另外,该化合物可包含中性或阴离子配位体。许多中性配位体是已知的。示例性的中性配位体包括例如烯、炔、膦和 CO 。许多阴离子配位体是已知的。示例性的阴离子配位体包括甲基、甲氧基和二甲基氨基。认为这些结构促进具有低碳含量的膜的沉积,这是因为对于具有叔碳的烷基容易发生 β 氢消除反应。在其它实施方案中,钨金属可以被钼替代。双(烷基-亚氨基)双(二烷基氨基)钨(VI)和钼(IV)化合物可商购或者可通过任何常规方法制得。见例如国际申请 WO 2004/007796,通过引用将其并入本文。

[0038] 在如下的条件下沉积氮化钨膜,即该条件在所沉积的氮化钨膜和将该膜沉积到其上的衬底之间产生良好的附着。在一个或多个实施方案中,在一系列条件中实现了高度均匀氮化钨膜的气相沉积,所述条件例如反应物浓度和衬底在反应器内的位置。在一个或多个实施方案中,于约 200°C - 500°C 的相对低的温度下涂覆衬底。在一些实施方案中,在维持

处于约 300℃ - 约 500℃ 温度的衬底上制备 WN 膜。

[0039] 在其它实施方案中,使用原子层沉积 (ALD) 形成氮化钨层。ALD 方法包括将衬底暴露于双(烷基-亚氨基)双(二烷基氨基)钨(VI)化合物的蒸气一个或多个周期,其中至少部分蒸气通过自限制 (self-limiting) 过程吸附在衬底表面上;然后将衬底暴露于活化表面的氨蒸气中使得该表面准备与另外量的双(烷基-亚氨基)双(二烷基氨基)钨(VI)化合物反应。在国际申请 WO 2004/007796 中可找到示例性 ALD 方法的另外细节,该申请通过引用以其全文并入本文。

[0040] 任选地,在过孔的底部,可以使用定向离子刻蚀来除去覆盖在导电材料 20 例如铜上的一些或全部阻挡材料。该步骤允许过孔和下方的铜层 20 之间以较低的电阻连接。图 1 说明了其中在铜层 20 上方除去了扩散阻挡层的器件。

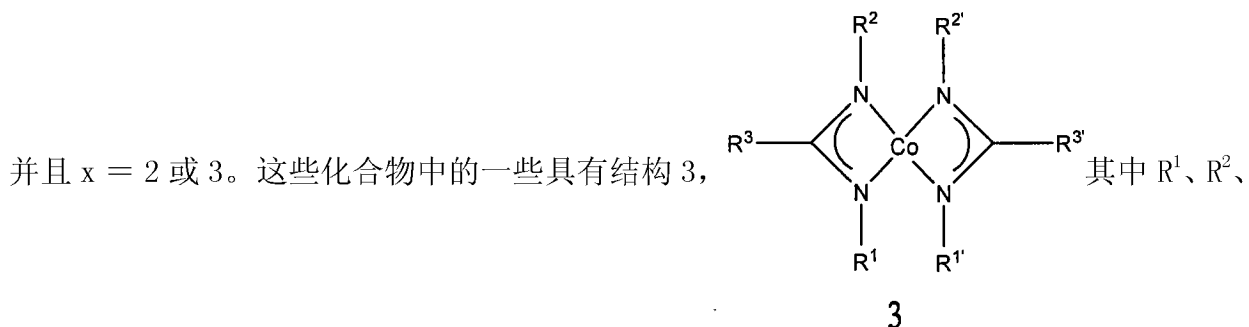
[0041] 接着,将氮化钴 (Co_xN) 层 80 沉积到阻挡层上。可以使用任何方便的方法施加氮化钴层 80。 Co_xN 层通常具有约 1-10 例如约 2-6 或约 3-5 的 x 值。在一个或多个实施方案中,氮化钴层中的化合物为 Co_4N 。x 不需要是整数。

[0042] 在一些实施方案中, Cu_4N 层是多晶态的。这种结构促进铜晶粒以相同的取向向外生长。认为这些外延取向的铜晶粒和氮化钴之间的强有力附着提高了互连结构的稳定性和寿命。

[0043] 在一个或多个实施方案中,使用 CVD 沉积 Co_xN 层,然而还可考虑其它方法例如溅射。层 90 是铜籽晶层,其可以通过本领域已知的任何方便方法沉积,所述方法包括化学方法例如 CVD 或者物理方法例如溅射或 PVD。然后使用常规方法例如本领域公知的电镀或无电沉积用铜填充沟槽 100 和过孔 110。

[0044] 在某些实施方案中,通过 CVD 沉积 Co_xN 扩散阻挡层。在一种 CVD 方法中,将脒基钴与氮的气态源和氢混合并且暴露于加热的衬底以沉积保形氮化钴层。可通过改变 CVD 气体混合物的组成来调节 Co_xN 层的组成 x。CVD 气体混合物中 H_2 与 NH_3 之比的提高增大 x 值。还可通过在沉积后于 180-400℃ 下对所述层进行退火来调节组成。退火气氛中 H_2 与 NH_3 之比的提高也增大 x 值。

[0045] 在一个或多个实施方案中,脒基钴具有结构 $[\text{M}(\text{AMD})_x]$, 其中 M 是 Co, AMD 是脒基



位体。许多中性配位体是已知的。示例性的中性配位体包括例如烯、炔、膦和 CO。许多阴离子配位体是已知的。示例性的阴离子配位体包括甲基、甲氧基和二甲基氨基。

[0046] 在示例性的 CVD 方法中,在约 80℃ 的温度下将双(N, N' - 二异丙基乙脒基) 钴(II) 蒸气与氨(NH₃) 气和氢气(H₂) 混合,并且使该蒸气混物流经已加热至 100-300℃,优选 150-250℃ 且最优选 170-200℃ 温度的部分完成的互连结构。在扩散阻挡层上形成 Co_xN 层。在一些实施方案中,Co_xN 层具有约 1-4nm 的厚度或约 2-3nm 的厚度。

[0047] 用于制备氮化钴的替代性 CVD 前体是双(N-叔丁基-N' - 乙基-丙脒基) 钴(II), 对应于 R¹ 和 R^{1'} 是叔丁基, R²、R^{2'}、R³ 和 R^{3'} 是乙基,其在室温下为液体。液体前体比固体前体更易于纯化、处理和蒸发。脒基铜可商购或者可通过任何常规方法制得。见例如国际申请 W02004/046417,通过引用将其并入本文。

[0048] 可使用沉积 Co_xN 层的其它方法。例如,可使用其中将加热的衬底暴露于交替的脒基金属蒸气和还原性气体/含氮化合物的 ALD 方法来制备 Co_xN 化合物。对于另外信息,见例如国际申请 W02004/046417,该申请通过引用以其全文并入本文。

[0049] 可通过任何方便的方法将铜导体置于氮化钴层上,所述方法包括物理方法例如溅射、和化学方法例如 CVD 或无电沉积。化学方法典型地提供较好的保形性。

[0050] 可通过本领域已知的既定方法进行铜的 CVD。例如,1,1,1,5,5,5- 六氟乙酰丙酮三甲基乙烯基硅烷铜(I) (Cupraselect™) 是用于铜的 CVD 的源,其应用例如描述于 Journal of the Electrochemical Society, volume 145, 4226-4233 页(1998) 中,通过引用将其并入本文。在 W0 2004/046417 中描述了使用 N, N' - 二-仲丁基乙脒基铜(I) 的铜的 CVD,通过引用将其全文并入本文。在还原性气体例如氢存在下于低温(小于 200℃) 下的短反应时间(小于几分钟) 产生相对平滑的铜金属膜(均方根粗糙度小于几纳米)。

[0051] 在再一个实施方案中,可以通过沉积氧氮化铜层并将所得层还原为铜金属来形成铜层。氧化铜或氮化铜具有比金属铜更好的可润湿性,这产生较高的成核密度和比金属铜具有更平滑且更为连续形貌的连续薄层。当在不增加铜的聚结的条件下将氧氮化铜转化为金属铜时,可将前体层的平滑形貌转印到铜金属层。在低温下进行所沉积薄膜的还原以避免或减少可导致粗糙或不连续膜的铜聚结。

[0052] 例如,可使用(N, N' - 二-仲丁基-乙脒基) 铜(I) 作为上述用于铜的 CVD 的源,并与氮源例如氨或肼以及氧源例如 O₂、水蒸气、臭氧或过氧化物(如过氧化氢) 组合使用。当使用氨和水蒸气的混合物作为沉积期间的反应物气体时,氧和氮均纳入到膜中。在低温下(小于 200℃) 短反应时间(小于几分钟) 产生非常平滑的氧氮化铜层(均方根粗糙度为 0.4-0.6 纳米)。例如,通过在 < 50℃ 下暴露于氢等离子体将该膜还原为铜金属并且产生非常平滑的膜。使用强还原剂降低反应温度并促进平滑金属层的形成。小于约 1nm 和甚至 0.5nm-0.8 的均方根粗糙度是可能的。还可以通过在溶液中化学还原或者通过电化学还原进行还原。例如,可以通过在中性或碱性电解质溶液中电解来还原氧氮化铜。

[0053] 一旦通过这些方法之一在氮化钴上形成铜的保形籽晶层,则可使用电化学沉积使沟槽和过孔填充有铜。电化学沉积具有的优点是其能够以成本有效的方法提供没有空隙或缝痕的纯铜。使用沉积铜的常规方法。

[0054] 在另一方面,可通过混有合适反应性气体的脒基金属蒸气的 CVD 制备含金属膜。可以通过将衬底暴露于包含一种或多种脒基金属的蒸气的气体混合物由化学气相沉积形

成包含金属的层,所述金属选自金属锂、钠、钾、铍、钙、锶、钡、铟、铊及其它镧系金属、钛、锆、钪、钒、铌、钽、钨、锰、铈、铁、钨、钴、铈、镍、钨、银、锌、镉、锡、铅、铋和铟。

[0055] 在一方面,通过将加热的衬底暴露于包含一种或多种挥发性脒基金属化合物的蒸气和还原性气体或蒸气的气体混合物以便在衬底的表面上形成金属涂层来制备含金属的薄膜。在一个或多个实施方案中,所述还原性气体包括氢气或甲酸。

[0056] 在一方面,通过将加热的衬底暴露于包含一种或多种挥发性脒基金属化合物的蒸气和含氮气体或蒸气的气体混合物以便在衬底的表面上形成金属氮化物涂层来制备含金属氮化物的薄膜。在一个或多个实施方案中,所述含氮气体包含氨或肼。

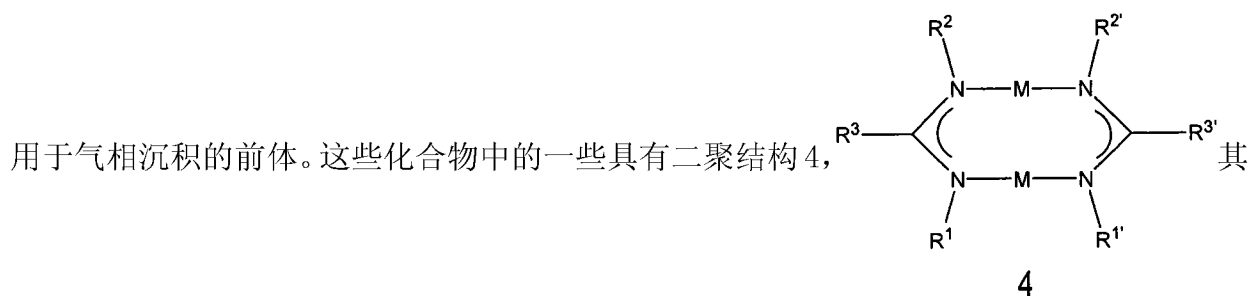
[0057] 在另一方面,通过将加热的衬底暴露于包含一种或多种挥发性脒基金属化合物的蒸气和含氧气体或蒸气的气体混合物以便在衬底的表面上形成金属氧化物涂层来制备含金属氧化物的薄膜。在一个或多个实施方案中,所述含氧气体包括水、氧气、臭氧或过氧化氢。

[0058] 在一些实施方案中,金属氧化物是氧化铜,并且通过将加热的衬底暴露于包含一种或多种挥发性脒基铜化合物的蒸气和含氧气体或蒸气的气体混合物来制备薄氧化铜膜。例如,所述脒基金属前体是(N,N' -二 - 仲丁基 - 乙脒基)铜(I)二聚体。

[0059] 在一些实施方案中,金属氧化物是氧氮化铜,并且通过将加热的衬底暴露于包含一种或多种挥发性脒基铜化合物的蒸气与含氧气体或蒸气及含氮蒸气例如氨或肼的气体混合物来制备薄的氧氮化铜膜。例如,所述脒基金属前体是(N,N' -二 - 仲丁基 - 乙脒基)铜(I)二聚体。

[0060] 在一个或多个实施方案中,通过将形成状态的金属氧化物或氧氮化物薄膜还原来制备金属薄膜。例如,可以用还原剂例如氢等离子体、二氢(dihydrogen)气体或甲酸蒸气还原氧化铜或氧氮化铜薄膜来获得铜金属薄膜。

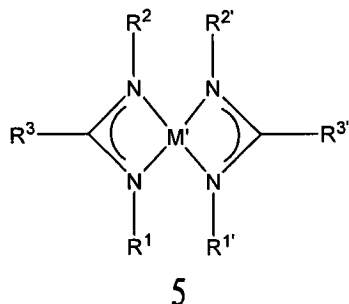
[0061] 在一个或多个实施方案中,挥发性脒基金属(I) $[M(I)(AMD)]_x$ (其中 $x = 2, 3$) 是



中 $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 是由一个或多个非金属原子构成的基团。在一些实施方案中, $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 可以不同并且可以独立地选自氢、烷基、芳基、烯基、炔基、三烷基甲硅烷基或氟烷基。在一些实施方案中, $R^1, R^2, R^3, R^{1'}, R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 各自独立地是含有 1-4 个碳原子的甲硅烷基烷基或烷基或氟烷基。一价金属的非限制性例子包括铜(I)、银(I)、金(I)和铟(I)。在一个或多个实施方案中,脒基金属是脒基铜,脒基铜包括 N,N' -二异丙基乙脒基铜(I),其对应于通式 1 中取 $R^1, R^2, R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 为异丙基,取 R^3 和 $R^{3'}$ 为甲基。在一个或多个实施方案中,脒基金属(I)是具有通式 $[M(I)(AMD)]_3$ 的三聚体。另外,该化合物可包含中性配位体。许多中性配位体是已知的。示例性的中性配位体包括例如烯、炔、膦和 CO。

[0062] 在一个或多个实施方案中,用于气相沉积的二价金属前体包括挥发性双

脒基金属 (II) 即 $[M(II)(AMD)_2]_x$, 其中 $x = 1, 2$ 。这些化合物可具有单体结构 5,

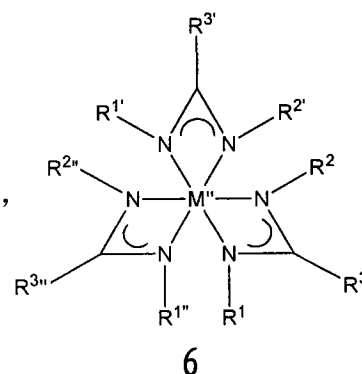


其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 是由一个或多个非金属原子构成

的基团。在一个或多个实施方案中,还可以使用这种结构的二聚体例如 $[M(II)(AMD)_2]_2$ 。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 可以独立地选自氢、烷基、芳基、烯基、炔基、三烷基甲硅烷基或氟烷基。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 各自独立地是含有 1-4 个碳原子的甲硅烷基烷基或烷基或氟烷基。二价金属的非限制性例子包括钴、铁、镍、锰、钆、锌、钛、钒、铈、钙、锶、钡、锡和铅。在一个或多个实施方案中,脒基金属 (II) 是脒基钴,并且该脒基钴包括双 (N, N' - 二异丙基乙脒基) 钴 (II),其对应于通式 2 中取 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 和 $R^{2'}$ 为异丙基,和取 R^3 和 $R^{3'}$ 为甲基。另外,该前体可包含中性配位体。许多中性配位体是已知的。示例性的中性配位体包括例如烯、炔、膦和 CO。

[0063] 在一个或多个实施方案中,用于三价金属的气相沉积的前体包括挥发性三脒基金

属 (III) 即 $M(III)(AMD)_3$ 。典型地,这些化合物具有单体结构 6,



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 是由一个或多个非金属原子构成的基团。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 可以独立地选自氢、烷基、芳基、烯基、炔基、三烷基甲硅烷基、卤素或部分氟化的烷基。在一些实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 和 $R^{3''}$ 各自独立地是含有 1-4 个碳原子的烷基。三价金属的非限制性例子包括镧、镨及其它镧系金属、钪、铈、钛、钒、铌、钽、铁、钆、钴、铈、铈、铈和铈。在一个或多个实施方案中,脒基金属 (III) 是脒基镧,并且该脒基镧包括三 (N, N' - 二叔丁基乙脒基) 镧 (III),其对应于通式 6 中取 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{1''}$ 和 $R^{2''}$ 为叔丁基而取 R^3 、 $R^{3'}$ 和 $R^{3''}$ 为甲基。另外,该前体可含有中性配位体。许多中性配位体是已知的。示例性的中性配位体包括例如烯、炔、膦和 CO。

[0064] 如本文中所使用的,具有相同的金属与脒基之比的脒基金属称作单体,而化合物中金属 / 脒基单元总数发生变化的脒基金属称作单体化合物的“低聚体”。因此,单体化合物 $M(II)AMD_2$ 的低聚体包括 $[M(II)(AMD)_2]_x$, 其中 x 为 2、3 等。类似地,单体化合物 $M(I)AMD$ 的低聚体包括 $[M(I)AMD]_x$, 其中 x 为 2、3 等。实施例 1WN、 Co_4N 和 Cu 的 CVD

[0065] 使用顶部具有 SiO_2 绝缘层的硅晶片作为衬底。在 SiO_2 层的一些区域中刻蚀出沟槽和孔洞。

[0066] 通过将约 0.05 托的双(叔丁基亚氨基)双(二甲基氨基)钨(VI)、0.5 托的氨和 0.5 托的氮的蒸气混合物暴露于 390°C 的衬底温度 1 分钟由 CVD 沉积氮化钨。沉积约 2nm 厚的 WN 扩散阻挡层。

[0067] 通过将约 0.03 托的双(N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基)钴(II)、0.2 托的氨、0.3 托的氢和 0.5 托的氮的蒸气混合物对 186°C 的衬底温度进行 CVD 4 分钟来沉积氮化钴。沉积约 2nm 厚的包含 Co_xN 的层。为分析该 Co_xN 材料,将较厚的层沉积到玻璃状碳衬底上并然后对其进行卢瑟福背散射分析(RBS)。检测到膜中钴和氮具有 $x \sim 4$ 的原子比,以及少量来自沉积后暴露于大气的氧。将类似沉积的约 20nm 厚的 Co_4N 膜置于透射电子显微镜中,用其获得图 2 中所示的电子衍射图案。观测到的衍射环均可由密排面心立方结构来标定,该结构中钴原子与铜金属中的铜原子具有相同的位置,并且氮原子位于体心处。为证实 Co_4N 和 Cu 结构的符合性,还对 20nm Co_4N 和 20nm Cu 的双层膜进行电子衍射。在图 3 的右半部(框图 3)显示了所得电子衍射图案,以及单独 Co_4N 膜(1,图 3 的左上象限)和还含有 Cu_2O 层的铜金属膜(2,图 3 的左下象限)的对比电子衍射图案。所有这三个电子衍射图案之间的良好一致性证实了 Co_4N 和 Cu 的结构之间存在良好的符合性。

[0068] 通过在 186°C 的衬底温度下将约 0.4 托的(N,N'-二-仲丁基-乙脒基)铜(I)二聚体、0.8 托的氢和 0.8 托的氮的蒸气混合物暴露 2 分钟制得铜籽晶层。沉积了约 7nm 厚的铜层。

[0069] 在衬底的平坦区域上测得这些层的薄层电阻为 30 欧姆/平方。在这些籽晶层上,可使用已知技术在表面上和沟槽及孔洞内电化学沉积另外的铜。发现 Co_4N 层是抵抗氧和水的扩散的良好阻挡层。对比例 WN、Co 和 Cu 的 CVD

[0070] 重复实施例 1,不同之处在于沉积钴金属而不是氮化钴。按实施例 1 将钴金属沉积在先预形成的 WN 上。通过在 240°C 的衬底温度下由约 0.03 托的双(N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基)钴(II)、0.5 托的氢和 0.5 托的氮的蒸气混合物进行 CVD 20 分钟制得 Co。在 WN 上沉积约 2nm 厚的 Co 层。在沉积 Co 后,按实施例 1 沉积铜。

[0071] 这些层的薄层电阻是实施例 1 中所得层的约 10 倍。这种对比显示出在使更导电的铜籽晶层成核中 Co_xN 优于钴金属的出乎预料的优点。实施例 2WN、 $\text{Co}_4\text{N}+\text{Co}_3\text{N}$ 和 Cu 的 CVD

[0072] 重复实施例 1,但不同之处在于,在 Co_xN 沉积期间,使用 0.3 托的氨、0.2 托的氢。进行沉积 4 分钟,这对于产生约 2nm 厚的 Co_xN 层是足够长的。在相同条件下对制得的较厚膜进行的 RBS 分析确定钴与氮的比例 x 为 3-4。电子衍射证实该膜的主相是 Co_4N ,连同一些六方 Co_3N 。

[0073] 在铜籽晶层的沉积后,薄层电阻为实施例 1 中制备的层的约 2.4 倍。该实施例显示 $\text{Co}_3\text{N}+\text{Co}_4\text{N}$ 混合物产生比纯 Co 更导电的铜膜,但不如纯 Co_4N 导电。实施例 3WN、 Co_3N 和 Cu 的 CVD

[0074] 重复实施例 1,但不同之处在于,在 Co_xN 沉积期间,使用 0.5 托的氨并且不使用氢。进行沉积 4 分钟,这对于产生约 2nm 厚的 Co_xN 层是足够长的。在相同条件下对制得的较厚膜进行的 RBS 分析确定钴与氮的比例 x 为约 3。电子衍射证实该膜的结构是六方 Co_3N 。

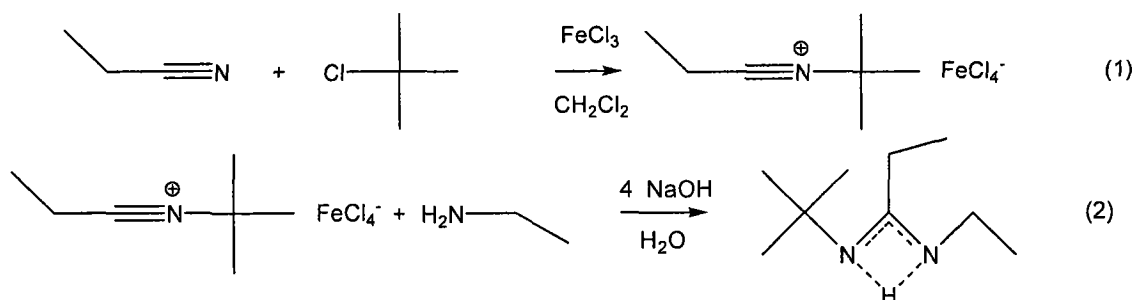
[0075] 在铜籽晶层的沉积后,薄层电阻为实施例 1 中制备的层的约 4 倍。该实施例显示 Co_3N 产生比纯 Co 更导电的膜,但不如 Co_4N 导电。实施例 4WN、 Co_4N 和 Cu 的 CVD

[0076] 重复实施例 1,但不同之处在于,由(1,1,1,5,5,5-六氟乙酰丙酮化)铜(I)三甲

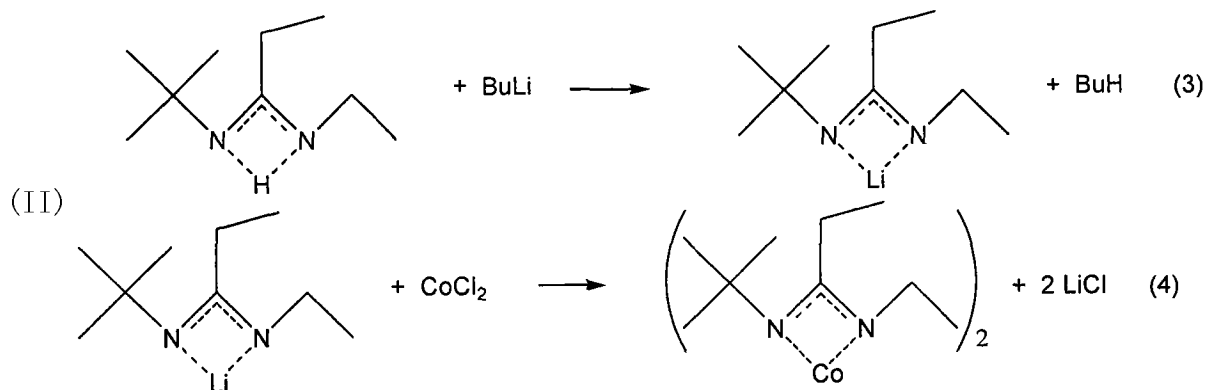
基乙烯基硅烷沉积铜层。在 100℃ 的衬底温度下通过由约 0.4 托的 (1,1,1,5,5,5- 六氟乙酰丙酮化) 铜 (I) 三甲基乙烯基硅烷、1 托的氢和 2 托的氮的蒸气混合物进行 CVD 30 秒制得铜籽晶层。沉积约 7nm 厚的铜层。

[0077] 这些实施例中沉积的铜层显示出对氮化钴的强有力的附着。可通过本领域已知的工序将另外的铜电镀到这些薄铜层上。可对电镀的结构进行抛磨以提供用于微电子器件的互连。实施例 5

[0078] 通过下面 4 个反应合成双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 钴 (II)。使用惰性气氛箱或标准 Schlenk 技术在纯氮气下进行所有反应和操作。使用 Innovative Technology 溶剂纯化系统干燥四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和戊烷并将其贮存在 4Å 分子筛上方。按收到状态使用丁基锂、叔丁基氯、乙胺、丙腈、 CoCl_2 和 FeCl_3 。



将 0.30mol (50g) 无水 FeCl_3 悬浮在 250mL 干燥 CH_2Cl_2 中。在 2 分钟后,将该溶液冷却至 -40°C ,并且随着电磁搅拌一次加入 21.4mL (0.30mol) 无水丙腈。氯化铁进入溶液中并且介质颜色变为暗红色。将该溶液冷却至 -78°C ;然后一次加入无水叔丁基氯 (33mL, 0.30mol)。在几分钟内形成褐赭色沉淀物;推测其为 N-叔丁基乙腈鎓四氯高铁酸盐。然后维持反应介质处于 -78°C 。将乙胺 (13.5g, 0.30mol) 冷凝到搅拌的反应混合物中;继而发生放热反应。保持搅拌的同时使其加温到环境温度。然后将其冷却至 -10°C 并注入 0.25L 的 5M NaOH 中,在冰浴中搅拌。用 CHCl_3 将所得混合物萃取两次。用 100mL 水洗涤有机相两次。将有机溶液在 MgSO_4 上干燥,然后进行蒸发从而产生浅黄色液体。然后通过蒸馏 ($40^\circ\text{C}/0.06$ 托) 纯化如此获得的粗脒从而产生无色液体。收率 38g, 81%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 25°C , ppm): 1.0-1.1 (2t, 6H, CH_2CH_3), 1.30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (q, 2H, CCH_2CH_3), 3.16 (q, 4H, NCH_2CH_3)。 (b) 通过 N-叔丁基-N'-乙基-丙脒与丁基锂和氯化钴 (II) 反应而合成双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 钴



[0079] 将丁基锂溶液 (在己烷中为 1.6M, 81mL, 0.13 摩尔) 逐滴加入到 -78°C 下的在 0.2L

THF 中的 N-叔丁基-N'-乙基-丙脒 (20.3g, 0.13 摩尔) 溶液中。将该混合物加温至室温并搅拌 4 小时。然后在室温下将该所得溶液加入到氯化钴 (II) CoCl_2 (8.44g, 0.065 摩尔) 在 0.1L THF 中的溶液中。在氮气氛下搅拌反应混合物 12 小时。然后在减压下除去所有挥发物, 用戊烷萃取所得固体。通过玻璃料上的 Celite 垫过滤戊烷萃取物。在减压下除去戊烷以得到深绿色的油。在 90°C 下通过蒸馏 (30 毫托) 获得纯的深绿色液体化合物。收率, 34g, 71%。熔点 (mp): -17°C。1H NMR (C_6D_6 , 25°C, ppm): -100.7 (br, 3H), -30.6 (br, 9H), 86.7 (br, 3H), 248.5 (br, 2H), 268.8 (br, 2H)。 $\text{CoC}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_4$ 的分析计算值: C, 58.52; H, 10.37; N, 15.16。测得值: C, 58.36; H, 10.66; N, 14.87。实施例 6 氧化钴的 CVD

[0080] 在 200°C 的衬底温度下, 由双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 钴 (II)、水蒸气和氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生氧化钴 (II) (CoO) 膜。实施例 7 氧化铜的 CVD 和 Cu 籽晶层的形成

[0081] 在 140°C 的衬底温度下由 0.4 托的 (N,N'-二-仲丁基-乙脒基) 铜 (I) 二聚体、4 托的水蒸气和 4 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生氧化铜 (I) (Cu_2O) 膜。在还原处理期间, 用强度足以将膜和衬底的温度提高至约 50°C 的氢等离子体还原 1 分钟, 可将 Cu_2O 转化为铜金属。实施例 8 氧氮化铜的 CVD 和 Cu 籽晶层的形成

[0082] 在 160°C 的衬底温度下由 0.4 托的 (N,N'-二-仲丁基-乙脒基) 铜 (I) 二聚体蒸气、3 托的水蒸气、1 托的氨气和 4 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 从而产生氧氮化铜 (I) 膜。RBS 分析给出的组成近似为 $\text{Cu}_{0.7}\text{O}_{0.2}\text{N}_{0.1}$ 。在还原处理期间, 用强度足以将膜和衬底的温度提高至约 50°C 的氢等离子体还原 1 分钟, 可将氧氮化铜膜转化为铜金属膜。该铜金属膜非常平滑, 具有约 0.5nm 的 RMS 粗糙度。实施例 9 铁的 CVD

[0083] 在 230°C 的衬底温度下由双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 铁 (II)、氢气和氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生金属铁膜。实施例 10 氮化铁的 CVD

[0084] 在 180°C 的衬底温度下由双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 铁 (II)、氨和氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生导电的氮化铁 Fe_3N 膜。实施例 11 氧化铁的 CVD

[0085] 在 150°C 的衬底温度下由约 0.03 托的双 (N-叔丁基-N'-乙基-丙脒基) 铁 (II)、0.5 托的水蒸气和 1.5 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生氧化铁 (II) FeO 膜。实施例 12 锰的 CVD

[0086] 在 400°C 的衬底温度下由约 0.03 托的双 (N,N'-二异丙基乙脒基) 锰 (II)、1 托的氢气和 1 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生导电锰金属膜。其电阻率为 $390 \mu \Omega\text{-cm}$ 。实施例 13 氧化锰的 CVD

[0087] 在 160°C 的衬底温度下由约 0.03 托的双 (N,N'-二异丙基乙脒基) 锰 (II)、0.5 托的水蒸气和 1.5 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生氧化锰 (II) MnO 膜。实施例 14 氮化锰的 CVD

[0088] 在 200°C 的衬底温度下由约 0.03 托的双 (N,N'-二异丙基乙脒基) 锰 (II)、0.5 托的氨和 1.5 托的氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生导电氮化锰 (II) Mn_3N_2 膜。实施例 15 氧化钒的 CVD

[0089] 在 250°C 的衬底温度下由三 (N,N'-二异丙基乙脒基) 钒 (III)、水蒸气和氮气的蒸气混合物进行 CVD 而产生导电氧化钒 (III) V_2O_3 膜。实施例 16 氧化钪的 CVD

[0090] 在 280°C 的衬底温度下由三 (N,N'-二异丙基乙脒基) 钪 (III)、水蒸气和氮气

的蒸气混合物进行 CVD 而产生电绝缘的氧化钇 (III) Y_2O_3 膜。实施例 17 氧氮化铜的沉积

[0091] 在具有 36mm 内径 (ID) 的管式炉型反应器中进行 CuON 的沉积。使用 N,N'-二-仲丁基-乙脒基铜 (I) ($[\text{Cu}(\text{}^i\text{Bu-Me-amd})]_2$) 作为 Cu 前体,其通过随 40sccm 的 N_2 载气鼓泡而输送。鼓泡器温度为 130°C,该温度维持 Cu 前体为液相,这是因为前体熔点为 77°C。气体管线、鼓泡器和阀均位于维持良好的温度均匀性的烘箱内。使用 H_2O 作为氧源,其从室温下的贮存器蒸发而不使用任何载气。通过针形阀控制水蒸气的流速,该针形阀通过用测得的 N_2 流速对比腔室的压力增加来校准。供给 NH_3 作为氮源,其流速通过质量流量控制器进行控制。反应物气体 (H_2O 和 NH_3) 的总流速维持在 40sccm,并且 H_2O 与 NH_3 之比设定为 40 : 0、30 : 10、20 : 20、10 : 30 或 0 : 40 的值。反应气体恰好在进入反应器管 (36mm ID) 之前在小管 (5mm ID) 中与 Cu 前体蒸气混合以确保充分混合。在 8 托的总腔室压力下于 140-220°C 的衬底温度下沉积膜。用 H_2 远程等离子体将该膜还原,其将衬底从室温加热到高至 50°C 的温度。以 180sccm 用于等离子体引发的 Ar 和在解离激发时充当还原剂的 200sccm H_2 来供给到环形等离子体发生器 (**ASTRON[®] i**型 AX7670, MKS)。还原时间为 30-180 秒不等。使用具有 100nm 热氧化物的 Si 晶片作为衬底。通过溅射将 Ru 沉积至 20nm 厚度并将其在 CVD 之前暴露于大气。

[0092] 通过原子力显微镜 (Asylum MFP-3D AFM) 评价沉积状态的 CuON 膜和经还原的膜的表面形貌。使用 2MeV He^+ 卢瑟福背散射光谱法 (RBS) 测量沉积的膜的厚度和组成。在通过光刻和在稀硝酸中刻蚀制作条形图案后,用 AFM 测量 CuON 膜和经还原的 Cu 膜的物理厚度。通过分别以 1(酸) : 40(水) 或 1 : 10 的体积比用去离子水稀释的硝酸刻蚀 CuON 膜和 Cu 膜。用四点探针 (Miller Design & Equipment FPP-5000) 评价经还原的 Cu 膜的电阻率。使用 50nm 厚的 Si_3N_4 膜 TEM 网格 (TEDPELLA, INC, Prod No. 21500-10) 作为衬底通过 TEM 衍射 (JEOL JEL2010TEM) 评价沉积状态的氧氮化铜膜和经还原的膜的相。

[0093] CuON 的形貌取决于沉积温度。该膜是平滑的,具有 < 1nm 的 RMS 粗糙度。在 160°C 下沉积了最平滑的膜,其表面粗糙度稍微大于 Si 衬底的粗糙度。一直到约 180°C 的沉积温度, CuON 的表面晶粒尺寸恒定在约 20nm。在 220°C 下,该膜仍具有平滑的表面形貌 (RMS 粗糙度 1.04nm) 和相当小的晶粒尺寸 (ca. 40nm), 尽管观测到一些较大颗粒。因此,可在约 140°C - 约 180°C 和甚至更高的温度范围中沉积具有良好表面形貌的 CuON 籽晶层。对比在 140、180 和 200°C 下沉积在非晶态碳衬底上的膜通过 RBS 测得的 Cu、O 和 N 的原子百分数。在该温度范围中组成没有发生显著改变,表示 CuON_x 在这些沉积条件下是稳定相。形成对比的是,铜化合物例如 Cu_2O 和 Cu_3N 的形貌对沉积温度较敏感。CuON 似乎较不受沉积温度影响,因此在宽的加工窗口中获得如此平滑的 CuON 膜从而得到均匀的组成和形貌。

[0094] 当然,应意识到,本领域技术人员可对本发明的方法作出各种修改和增加而不背离对现有技术做出的本贡献的精神和范围。因此应理解,试图由此给予的保护应被认为延伸到完全在本发明范围内的权利要求的主题及其所有等效物。

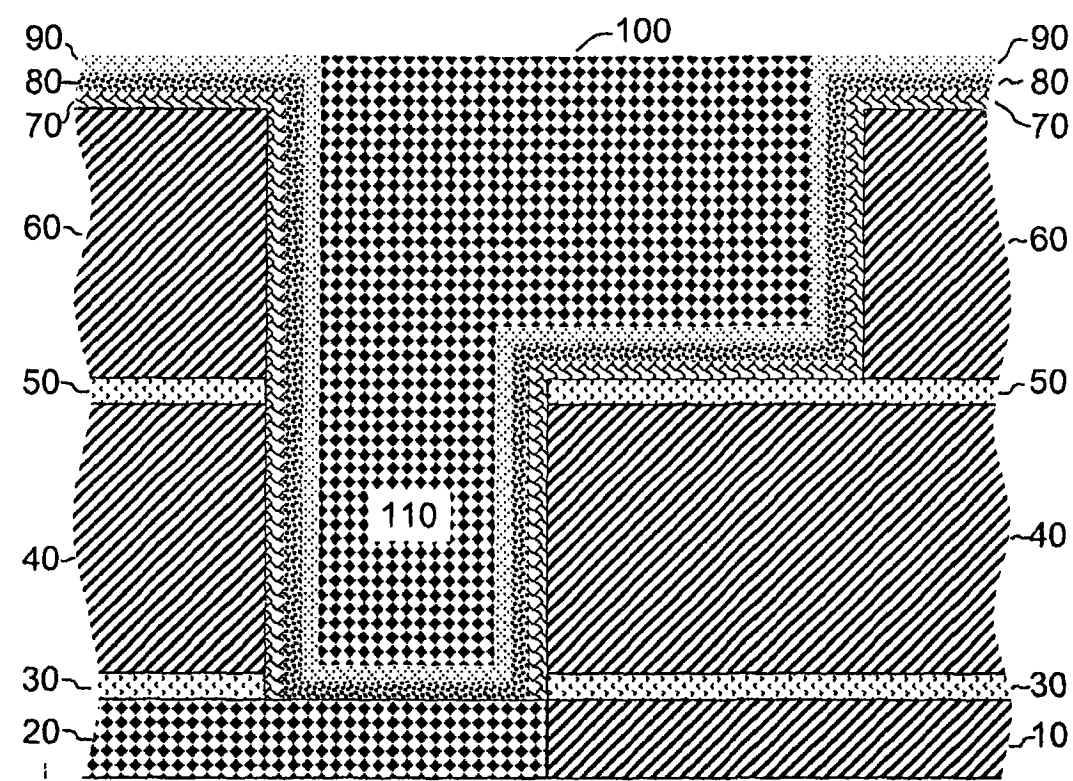


图 1

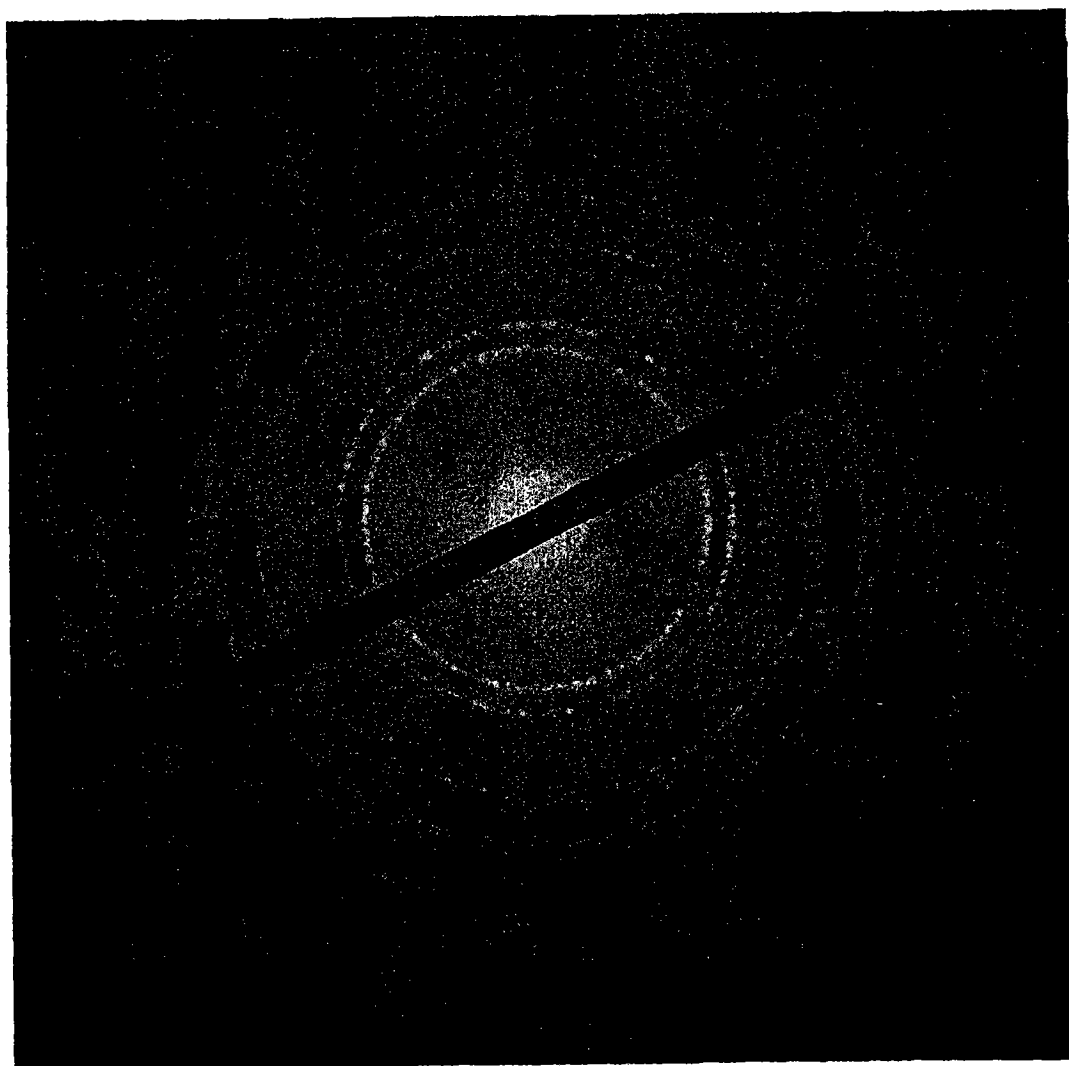


图 2

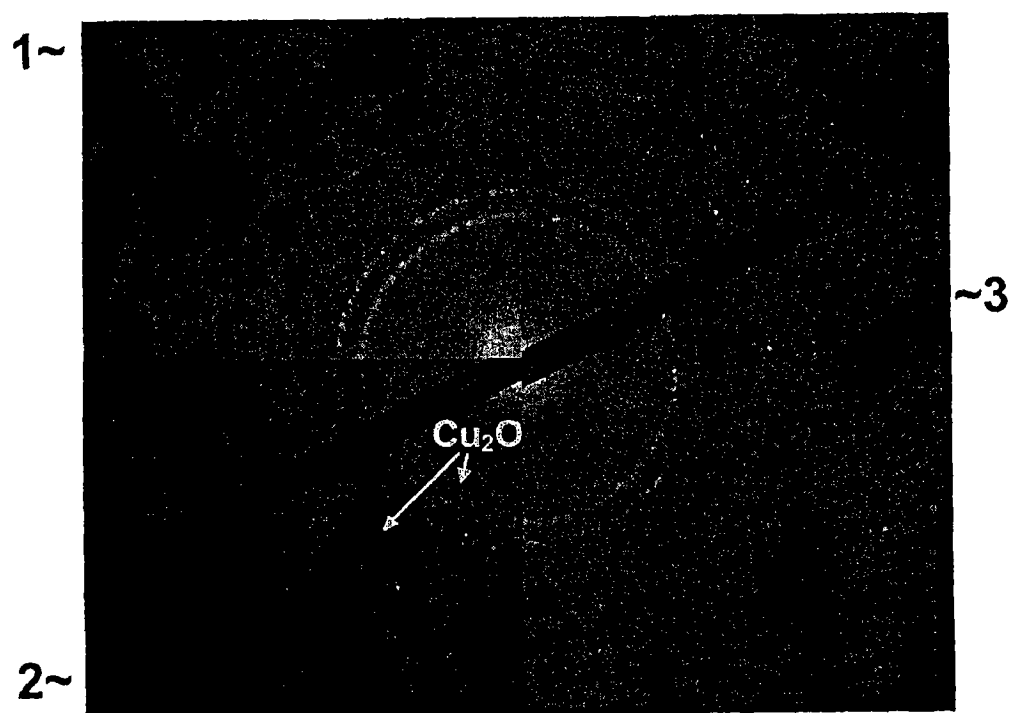


图 3