

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680008623.7

[51] Int. Cl.

H01L 21/768 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

H01L 23/532 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01)

C23C 16/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100514599C

[22] 申请日 2006.2.21

[21] 申请号 200680008623.7

[30] 优先权

[32] 2005.3.16 [33] US [31] 10/907,022

[86] 国际申请 PCT/US2006/006031 2006.2.21

[87] 国际公布 WO2006/101646 英 2006.9.28

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.17

[73] 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 松田司

[56] 参考文献

US2004/0224475A1 2004.11.11

US6737313B1 2004.5.18

US2003/0109110A1 2003.6.12

US2002/0146513A1 2002.10.10

EP1130628A1 2001.9.5

WO2005/020317A2 2005.3.3

审查员 商纪楠

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司

代理人 李 剑

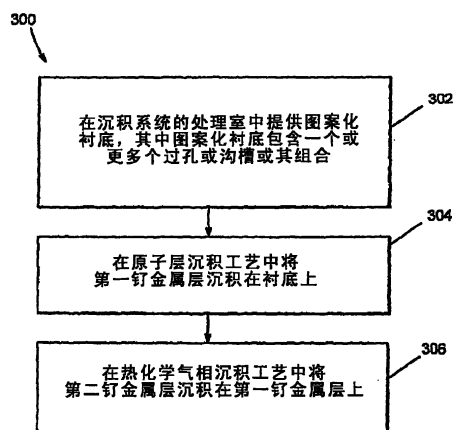
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 4 页

[54] 发明名称

在图案化衬底上形成钌金属层的方法

[57] 摘要

一种形成钌金属层(560)的方法(300)，包括：
在沉积系统(1, 100)的处理室(10, 110)中提供图案化衬底(25, 125, 500)，其中所述图案化衬底(25, 125, 500)包含一个或多个过孔或沟槽或其组合；在原子层沉积工艺中将第一钌金属层(540)沉积在所述衬底(25, 125, 500)上；在热化学气相沉积工艺中将第二钌金属层(550)沉积在所述第一钌金属层(540)上。经沉积的钌金属层(560)可以用作扩散阻挡层和/或电镀用种子层。



1. 一种形成钕金属层的方法，包括：

在沉积系统的处理室中提供图案化衬底，其中所述图案化衬底包含一个或多个过孔或沟槽或其组合；

将所述图案化衬底加热至第一温度，并在所述处理室中形成第一压力；

在原子层沉积工艺中，在所述图案化衬底上沉积第一钕金属层，同时保持所述第一温度和所述第一压力，所述原子层沉积工艺包括如下步骤：第一交替暴露步骤，将所述衬底暴露于钕有机金属前驱体，第二交替暴露步骤，将所述衬底暴露于 H_2 和/或 NH_3 气体；

将所述图案化衬底的温度从所述第一温度升至较高的第二温度，并将所述处理室压力从第一压力升至较高的第二压力；以及

在热化学气相沉积工艺中，在所述第一钕金属层上沉积第二钕金属层，同时保持所述第二温度和所述第二压力，所述热化学气相沉积工艺包括将所述图案化衬底同时暴露于钕有机金属前驱体和 H_2 和/或 NH_3 气体。

2. 如权利要求 1 的方法，其中所述沉积第一钕金属层包括等离子体增强原子层沉积工艺，在所述等离子体增强原子层沉积工艺中，所述第二交替暴露步骤包括将所述衬底暴露于 H_2 和/或 NH_3 气体的等离子体。

3. 如权利要求 1 的方法，还包括：

在所述交替暴露步骤之间用惰性气体吹扫所述处理室。

4. 如权利要求 1 的方法，其中所述第一和第二交替暴露步骤进行期望的次数，以将所述第一钕金属层沉积至 1-10 nm 的厚度。

5. 如权利要求 1 的方法，其中所述沉积第一钕金属层包括热原子层沉积工艺。

6. 如权利要求 1 的方法，其中所述第二钕金属层的厚度大于所述第一钕金属层的厚度。

7. 如权利要求 1 的方法，其中所述第一和第二钕金属层由钕有机金属前驱体沉积，所述钕有机金属前驱体包括(2,4-二甲基戊二烯基)(乙基环戊

二烯基)钌、二(2,4-二甲基戊二烯基)钌、(2,4-二甲基戊二烯基)(甲基环戊二烯基)钌或二(乙基环戊二烯基)钌中的至少一种或其组合。

8. 如权利要求 1 的方法，其中所述第一压力为 5- 500 mTorr，所述第二压力为 500 mTorr- 30 Torr。

9. 如权利要求 1 的方法，其中所述图案化衬底还包括形成于其上的阻挡层，所述第一钌金属层沉积在所述阻挡层上，其中所述阻挡层是 Ta、TaN、TaCN、W 或 WN 或其组合。

在图案化衬底上形成钌金属层的方法

技术领域

本发明涉及半导体处理，更具体地，本发明涉及在图案化衬底上形成钌金属薄层的方法。该钌金属层可用作扩散阻挡层和/或电镀用种子层。

背景技术

将铜（Cu）金属引入用于制造集成电路（IC）的多层金属化工艺中需要使用扩散阻挡层/衬里，以促进 Cu 层的粘附和生长，并防止 Cu 扩散进入电介质材料中。沉积到电介质材料上的阻挡层/衬里可以包括难熔材料，例如，钨（W）、钼（Mo）和钽（Ta），上述难熔材料与 Cu 不起反应且不能混溶（immiscible），并可以提供低电阻率。现有的集成 Cu 金属化和电介质材料的集成工艺需要在约 400℃-约 500℃或更低的衬底温度下进行阻挡层/衬里沉积工艺。

例如，用于技术节点小于或等于 130 nm 的 Cu 集成工艺可以使用低介电常数（低 k）的层间电介质，之后物理气相沉积（PVD）Ta 层或 TaN/Ta 层，然后物理气相沉积 Cu 种子层，并进行电化学沉积（ECD）Cu 填充。通常，选择 Ta 层是因其粘附性质（即，在低 k 膜上粘附的能力），选择 Ta/TaN 通常是由于其阻挡性质（即，防止 Cu 扩散进入低 k 膜的能力）。

如上所述，已经投入了大量努力来研究和实施过渡金属薄层（如 Cu 扩散阻挡层），包括诸如铬、钽、钼和钨之类的材料。这些材料在 Cu 中的混溶性低。最近，其它材料，例如钌（Ru）和铑（Rh），被认为是具有潜力的阻挡层，原因在于它们预期具有与常规难熔金属相似的性质。然而，相对于双阻挡层（例如 Ta/TaN），Ru 或 Rh 的使用可能允许仅使用一个阻挡层。而且，目前的研究发现，Ru 层可进一步取代 Cu 种子层，并且主体 Cu 填充可在 Ru 沉积后立即进行。

Ru 层可由含钌前驱体（例如，羰基钌前驱体或钌有机金属前驱体）沉

积。然而，由于许多钌前驱体的低蒸汽压以及与其相关的输送问题，致使 Ru 沉积工艺的沉积速率较低，从而使 Ru 层的沉积不切实际，即便沉积可在深宽比高的特征（feature）上提供良好的阶梯覆盖性。另一方面，具有对于制造来说足够高的沉积速率的 Ru 沉积工艺在深宽比高的特征上的阶梯覆盖性无法令人接受。综上所述，本发明人发现，需要可以提供高沉积速率和在深宽比高的特征上良好的阶梯覆盖性的新的 Ru 沉积工艺。

发明内容

本发明提供了一种结合了原子层沉积（ALD）处理的良好保形性和阶梯覆盖性和化学气相沉积（CVD）处理的高沉积速率的方法，用来在深宽比高的特征上沉积 Ru 金属层。本发明的实施方式容许沉积 Ru 金属层用于阻挡层和种子层，包括用于 Cu 金属化技术的 Ru 种子层和 Ru 扩散层。

因此，本方法包括：在沉积系统的处理室中提供图案化衬底，其中所述图案化衬底包含一个或更多个过孔或沟槽或其组合；在原子层沉积工艺中将第一钌金属层沉积在所述衬底上；在热化学气相沉积工艺中将第二钌金属层沉积在所述第一钌金属层上。

根据本发明的一种实施方式，本方法包括：在沉积系统的处理室中提供图案化衬底，其中所述图案化衬底包含一个或更多个过孔或沟槽或其组合；在等离子体增强的原子层沉积工艺中，通过将所述衬底交替暴露于 a) 钌有机金属前驱体和 b) 等离子体中的含氢气体，将第一钌金属层沉积在所述衬底上；在热化学气相沉积工艺中，通过将所述衬底暴露于钌有机金属前驱体和含氢气体，将第二钌金属层沉积在所述第一钌金属层上。

根据本发明的另一种实施方式，本方法包括：在沉积系统的处理室中提供图案化衬底，其中所述图案化衬底包含一个或更多个过孔或沟槽或其组合；在原子层沉积工艺中，通过将所述衬底交替暴露于 a) 钌有机金属前驱体和 b) 含氢气体，将第一钌金属层沉积在所述衬底上，其中所述原子层沉积工艺包括热原子层沉积工艺；在热化学气相沉积工艺中，通过将所述衬底暴露于钌有机金属前驱体和含氢气体，将第二钌金属层沉积在所述第一钌金属层上。

附图说明

图 1 示出了根据本发明的一种实施方式的沉积系统的示意图；

图 2 示出了根据本发明的另一种实施方式的沉积系统的示意图；

图 3 示出了根据本发明的一种实施方式在衬底上沉积 Ru 金属层的方法；

图 4 示意性地示出了在根据本发明的一种实施方式的 ALD 工艺中交替的气体暴露；

图 5A-5D 示意性地示出了根据本发明的实施方式在图案化衬底上形成 Ru 金属层。

具体实施方式

本发明的实施方式提供了用于形成包含第一和第二钌金属层的钌金属层的沉积方法。该沉积方法结合了 ALD 处理的良好阶梯覆盖性和良好保形性与 CVD 处理的高沉积速率，从而提供了用于在衬底特征（包括过孔或沟槽或其组合）上形成具有期望性质的钌金属层的可制造工艺。

在以下描述中，为了便于全面理解本发明并且出于说明但非限制的目的，阐明了具体细节，例如沉积系统的特定几何结构以及各种部件的描述。然而，应当理解，本发明可以以不同于这些具体细节的其它实施方式实现。

现在参见附图，其中相似的附图标记表示相同或相应的部件。图 1 示出了根据本发明的一种实施方式由钌有机金属前驱体在衬底上沉积 Ru 金属层的沉积系统 1。沉积系统 1 包括具有衬底支架 20 的处理室 10，衬底支架 20 用来支撑衬底 25，金属层形成在衬底 25 上。处理室 10 通过蒸汽前驱体输送系统 40 耦合至金属前驱体蒸发系统 50。

处理室 10 还通过管道 36 耦合至真空抽气系统 38，其中抽气系统 38 用来将处理室 10、蒸汽前驱体输送系统 40 和金属前驱体蒸发系统 50 抽空到适于在衬底 25 上形成金属层和适于在金属前驱体蒸发系统 50 中蒸发钌有机金属前驱体 52 的压力。

还参见图 1，金属前驱体蒸发系统 50 用来存储钌有机金属前驱体 52，并用于将钌金属有机前驱体 52 加热至足以蒸发钌有机金属前驱体 52 的温度，并将钌有机金属前驱体蒸汽引入蒸汽前驱体输送系统 40。在金属前驱体蒸发系统 50 中，钌有机金属 52 在选定的加热条件下可以是固态。或者，钌有机金属前驱体 52 可以是液体。下面描述使用固体钌有机金属前驱体 52，但本领域技术人员应当认识到，还可以使用在选定的加热条件下为液体的钌有机金属前驱体，而不脱离本发明的范围。特别地，可包括液体前驱体源、液体质量流量控制器和蒸发器的液体输送系统在本领域中是公知的。

根据本发明的实施方式，钌有机金属前驱体可以是液体前驱体(2,4-二甲基戊二烯基)(乙基环戊二烯基)钌， $\text{Ru}(\text{DMPD})(\text{EtCp})$ 。根据本发明的另一种实施方式，钌前驱体可以是固体前驱体二(2,4-二甲基戊二烯基)钌， $\text{Ru}(\text{DMPD})_2$ 。根据本发明的另一种实施方式，钌前驱体可以是液体前驱体(2,4-二甲基戊二烯基)(甲基环戊二烯基)钌。这三种前驱体在 75°C 下的蒸汽压约为 0.1 Torr。上述前驱体并非本发明所必需，也可以使用其它钌有机金属前驱体，包括液体前驱体二(乙基环戊二烯基)钌， $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ，以及这些与其它前驱体的组合。

为了达到蒸发（或升华）钌有机金属前驱体 52 的所需温度，金属前驱体蒸发系统 50 耦合至用来控制蒸发温度的蒸发温度控制系统 54。例如，钌有机金属前驱体 52 的温度可被升至约 30-150°C。当钌有机金属前驱体被加热导致蒸发（或升华）时，载气可以掠过或穿过（或其组合）钌有机金属前驱体 52。或者，其它实施方式可以省略载气。如果使用载气，则载气可包括例如惰性气体，如稀有气体（即，He、Ne、Ar、Kr 或 Xe）或其中两种或更多种的组合。

例如，气体供给系统 60 耦合至金属前驱体蒸发系统 50，用于通过进料线 61 在钌有机金属前驱体 52 下面或通过进料线 62 在钌有机金属前驱体 52 上面供给载气、含氢气体或其组合。此外，或作为替代，气体供给系统 60 耦合至金属前驱体蒸发系统 50 下游的蒸汽前驱体输送系统 40，以在钌有机金属前驱体 52 进入蒸汽前驱体输送系统 40 之时或之后通过进料线 63

将气体供给至钌有机金属前驱体 52 的蒸汽。尽管并未示出，气体供给系统 60 可以包括载气源、含氢气体源、一个或更多个控制阀、一个或多个过滤器和质量流量控制器。例如，载气和含氢气体的流量可为约 0.1-1000 标准立方厘米/分钟 (sccm)。或者，该流量可为约 10-500 sccm。或者，该流量可为约 50-200 sccm。根据本发明的一种实施方式，含氢气体可以是 H_2 、 NH_3 或其组合。

在金属前驱体蒸发系统 50 下游，包含钌有机金属前驱体蒸汽的处理气体流过蒸汽前驱体输送系统 40，直到通过耦合至处理室 10 的蒸汽分布系统 30 进入处理室 10。蒸汽前驱体输送系统 40 可以耦合至蒸汽管线温度控制系统 42，以控制蒸汽管线温度并防止钌有机金属前驱体蒸汽分解和钌有机金属前驱体蒸汽冷凝。

再次参见图 1，构成处理室 10 一部分并与其耦合的蒸汽分布系统 30 包括蒸汽分布充气室 32，在其中蒸汽分散，之后蒸汽穿过蒸汽分布板 34 和进入衬底 25 上方的处理区 33。此外，蒸汽分布板 34 可以耦合至用来控制蒸汽分布板的温度的分布板温度控制系统 35。

根据本发明的一种实施方式，气体源 37 耦合至处理室 10，气体源 37 可用来将含氢气体、稀释气体或其混合物添加至包含钌有机金属前驱体蒸汽的处理气体。如图 1 所示，气体源 37 可通过进料线 37a 耦合至蒸汽分布系统 30，用来在处理气体通过蒸汽分布板 34 进入处理区 33 之前将含氢气体/稀释气体添加至蒸汽分布充气室 32 中的处理气体。或者，气体源 37 可通过进料线 37b 耦合至处理室 10，用来在处理气体通过蒸汽分布板 34 之后将含氢气体/稀释气体添加至衬底 25 上方的处理区 33 中的处理气体。或者，气体源 37 可通过进料线 37c 耦合至蒸汽分布系统 30，用来将含氢气体/稀释气体添加至分布板 34 中的处理气体。本领域技术人员应当认识到，来自气体源 37 的含氢气体/稀释气体可在气体分布系统 30 和处理室 10 的其它位置添加至处理气体，而不脱离本发明的范围。

还参见图 1，沉积系统 1 用来促进在处理室 10 的处理区 33 中产生等离子体。等离子体可由 RF 等离子体源产生，所述 RF 等离子体源包含蒸汽分布板 34（上电极），RF 功率从 RF 发生器 72 通过阻抗匹配网络 70 与蒸

汽分布板 34 耦合。对蒸汽分布板 34 施加的 RF 功率的频率可介于约 10-200 MHz 之间，并可为约 60 MHz。对蒸汽分布板 34 施加的 RF 功率可为约 500-2200 W。RF 等离子体源还包括用于对衬底支架 20 施加 RF 功率以使衬底 25 偏压的 RF 源。该 RF 源包括 RF 发生器 76 和阻抗匹配网络 74，匹配网络 74 通过使反射功率最小化来使 RF 功率到等离子体到处理区 33 的转移最大化。匹配网络的拓扑结构（例如，L 型、 π 型、T 型）和自动控制方法在本领域中是已知的。对衬底支架 20 施加的功率的频率可介于 0.1-30 MHz 之间，并可为 2 MHz。对衬底支架 20 施加的 RF 功率可为约 0-1000 W。而且，控制器 80 耦合至 RF 发生器 72 和 76 以及阻抗匹配网络 70 和 74，以控制对蒸汽分布板 34 和衬底支架 20 施加的 RF 功率。在另一种实施方式中，RF 功率可以以多重频率施加在衬底支架 20 上。

一旦包含钉有机金属前驱体的处理气体进入处理室 10 的处理区 33，则将钉有机金属前驱体蒸汽暴露于受热衬底 25。衬底支架 20 用来升高衬底 25 的温度，这是通过将衬底支架 20 耦合至衬底温度控制系统 22 来实现的。例如，衬底温度控制系统 22 可用来将衬底 25 的温度升高到大约 500 °C。此外，处理室 10 可耦合至用来控制室壁温度的室温度控制系统 12。

仍然参见图 1，沉积系统 1 包括用来操作和控制沉积系统 1 操作的控制系统 80。除了如上所述耦合至 RF 发生器 72、76 和匹配网络 70、74 之外，控制系统 80 还耦合至处理室 10、衬底支架 20、衬底温度控制系统 22、室温度控制系统 12、蒸汽分布系统 30、蒸汽前驱体输送系统 40、金属前驱体蒸发系统 50、分布板温度控制系统 35 和气体供给系统 60。控制系统 80 还耦合至便于在 ALD 处理过程中快速切换气体的气体阀（未示出）。

在另一种实施方式中，图 2 示出了用于在衬底上沉积金属膜（例如钉膜）的沉积系统 100。沉积系统 100 包括具有衬底支架 120 的处理室 110，衬底支架 120 用来支撑衬底 125，金属层形成在衬底 125 上。处理室 110 耦合至前驱体输送系统 105，前驱体输送系统 105 具有：用来存储和蒸发钉有机金属前驱体 152 的金属前驱体蒸发系统 150；以及用来将钉有机金属前驱体 152 的蒸汽输送至处理室 110 的蒸汽前驱体输送系统 140。

处理室 110 包括上室部分 111、下室部分 112 和排出室 113。开口 114 形成在下室部分 112 中，由此连接下室部分 112 与排出室 113。

还参见图 2，衬底支架 120 具有支撑待处理衬底（或晶圆）125 的水平表面。衬底支架 120 由圆柱状支撑件 122 支撑，该支撑件从排出室 113 的下部向上延伸。此外，衬底支架 120 包括连接至衬底支架温度控制系统 128 的加热器 126。加热器 126 可以例如包括一个或更多个电阻加热元件。或者，加热器 126 可以例如包括辐射加热系统，例如钨-卤灯。衬底支架温度控制系统 128 可包括：用于为上述一个或更多个加热元件提供功率的功率源；用于测量衬底温度和/或衬底支架温度的一个或更多个温度传感器；以及用来实现以下至少一种操作的控制器：对衬底 125 或衬底支架 120 的温度进行监测、调节或控制。

在处理过程中，将受热衬底 125 暴露于钌有机金属前驱体蒸汽，从而在衬底 125 上沉积钌金属层。将衬底支架 120 加热至预定温度，该温度适于在衬底 125 上沉积期望的钌金属层。另外，可以在处理室 110 的壁内嵌入耦合至室温度控制系统 121 的加热器（未示出），用于将室壁加热至预定温度。该加热器可将处理室 110 的壁温度保持在约 40-100℃，或约 40-80℃。使用压力计（未示出）来测量处理室压力。

图 2 还示出，蒸汽分布系统 130 耦合至处理室 110 的上室部分 111。蒸汽分布系统 130 包括蒸汽分布板 131，该蒸汽分布板 131 用于将前驱体蒸汽从蒸汽分布充气室 132 通过一个或更多个孔 134 引入衬底 125 上方的处理区 133。

根据本发明的一种实施方式，气体源 137 耦合至处理室 110，用来通过进料线 137a、137b 和/或 137c、阀 197、一个或更多个过滤器（未示出）和质量流量控制器（未示出）将含氢气体、稀释气体或其组合添加至包含钌有机金属前驱体蒸汽的处理气体。如图 1 所示，气体源 137 可耦合至处理室 110 的蒸汽分布系统 130，用来在处理气体通过蒸汽分布板 131 进入衬底 125 上方的处理区 133 之前将含氢气体/稀释气体通过进料线 137a 添加至蒸汽分布充气室 132 中的处理气体，或者，气体源 137 可用来将含氢气体/稀释气体通过进料线 137c 添加至蒸汽分布板 131 内的处理气体。

或者, 气体源 137 可耦合至处理室 110, 用来在处理气体通过蒸汽分布板 131 之后将含氢气体/稀释气体通过进料线 137b 添加至处理区 133 中的处理气体。本领域技术人员应当认识到, 含氢气体/稀释气体可在处理室 110 的其它位置添加至处理气体, 而不脱离本发明的范围。

此外, 在上室部分 111 中提供有开口 135, 用于将来自蒸汽前驱体输送系统 140 的钕有机金属前驱体蒸汽引入蒸汽分布充气室 132。而且还提供有温度控制元件 136 (例如, 供冷却或受热流体流动的同心流体通道), 用于控制蒸汽分布系统 130 的温度, 从而防止蒸汽分布系统 130 内的钕有机金属前驱体分解或冷凝。例如, 可将流体 (例如水) 供给至蒸汽分布温度控制系统 138 的流体通道。蒸汽分布温度控制系统 138 可以包括流体源、热交换器、一个或更多个用于测量流体温度和/或蒸汽分布板温度的温度传感器和用来将蒸汽分布板 131 的温度控制在约 20-150℃ 的控制器。

如图 2 所示, 金属前驱体蒸发系统 150 用来容纳钕有机金属前驱体 152, 并通过升高钕有机金属前驱体的温度将钕有机金属前驱体 152 蒸发 (或升华)。提供前驱体加热器 154, 用于加热钕有机金属前驱体 152, 从而将钕有机金属前驱体 152 保持在可产生期望的钕有机金属前驱体 152 的蒸汽压的温度下。前驱体加热器 154 耦合至用来控制钕有机金属前驱体 152 的温度的蒸发温度控制系统 156。例如, 前驱体加热器可被设置用来将钕有机金属前驱体 152 的温度调节为约 40-150℃, 或约 60-90℃。

当钕有机金属前驱体 152 被加热导致蒸发 (或升华) 时, 载气、含氢气体或其混合物可以掠过或穿过 (或其组合) 钕有机金属前驱体 152。载气可包括例如惰性气体, 如稀有气体 (即, He、Ne、Ar、Kr 或 Xe)。或者, 其它实施方式可以省略载气。根据本发明的一种实施方式, 可将反应气体添加至载气。或者, 其它实施方式可用反应气体替代载气。例如, 气体供给系统 160 耦合至金属前驱体蒸发系统 150, 例如用来使载气和/或含氢气体掠过或穿过钕有机金属前驱体 152。尽管图 2 中并未示出, 气体供给系统 160 还可以耦合至或可选地耦合至蒸汽前驱体输送系统 140, 以在金属前驱体 152 进入蒸汽前驱体输送系统 140 之时或之后将载气和/或含氢

气体供给至金属前驱体 152 的蒸汽。气体供给系统 160 可包括包含载气、含氢气体或其混合物的气体源 161、一个或更多个控制阀 162、一个或更多个过滤器 164 以及质量流量控制器 165。例如，载气或含氢气体的质量流量可为约 0.1-1000 sccm。根据本发明的一种实施方式，含氢气体可以是 H_2 、 NH_3 或其组合。

此外，提供传感器 166，用于测量来自金属前驱体蒸发系统 150 的总气体流量。传感器 166 可例如包括质量流量控制器，使用传感器 166 和质量流量控制器 165，可以确定输送至处理室 110 的钌有机金属前驱体蒸汽的量。或者，传感器 166 可包括光吸收传感器，用于测量进入处理室 110 的气体流中的钌有机金属前驱体的浓度。

旁通管线 167 位于传感器 166 下游，可将蒸汽输送系统 140 与排出线 116 相连。旁通管线 167 用于抽空蒸汽前驱体输送系统 140，并用于将钌有机金属前驱体蒸汽稳定地供给至处理室 110。此外，旁通管线 167 上提供有位于蒸汽前驱体输送系统 140 分支下游的旁通阀 168。

仍然参见图 2，蒸汽前驱体输送系统 140 包括分别具有第一阀 141 和第二阀 142 的高导热性蒸汽管线。另外，蒸汽前驱体输送系统 140 还可包括用来通过加热器（未示出）加热蒸汽前驱体输送系统 140 的蒸汽管线温度控制系统 143。可以控制蒸汽管线的温度，从而避免蒸汽管线中的钌有机金属前驱体蒸汽冷凝。蒸汽管线的温度可控制在约 20-100°C，或约 40-90°C。

此外，可从气体供给系统 190 供给含氢气体。例如，气体供给系统 190 耦合至蒸汽前驱体输送系统 140，例如用来将氢气/稀释气体与钌有机金属前驱体蒸汽在蒸汽前驱体输送系统 140（例如，阀 141 的下游）混合。气体供给系统 190 可包括反应气体源 191、一个或更多个控制阀 192、一个或更多个过滤器 194 以及质量流量控制器 195。例如，氢气的质量流量可为约 0.1-1000 sccm。

质量流量控制器 165 和 195 以及阀 162、192、168、141 和 142 通过控制器 196 控制，控制器 196 控制载气、含氢气体和钌有机金属前驱体蒸汽的供给、关闭和流量。传感器 166 也与控制器 195 相连，并且根据传感器

166 的输出, 控制器 195 可以控制流过质量流量控制器 165 的气体流量, 从而得到流至处理室 110 的期望的钕有机金属前驱体流量。

如图 2 所示, 排出线 166 将排出室 113 与抽气系统 118 相连。真空泵 119 用来将处理室 110 抽空到期望的真空度, 并在处理期间从处理室 110 中移出气态物质。自动压力控制器 (APC) 115 和捕集器 117 可以与真空泵 119 串联使用。真空泵 119 可以包括抽气速率能够高达 5000 升/秒 (和更高) 的涡轮分子泵 (TMP)。或者, 真空泵 119 可以包括干泵。在处理期间, 可以将处理气体引入处理室 110, 并且通过 APC 115 调节室压。APC 115 可以包括蝶型阀或闸式阀。捕集器 117 可以从处理室 110 收集未反应的钕有机金属前驱体原料和副产物。

参见图 2 处理室 110 中的衬底支架 120, 如图 2 所示, 提供 3 个衬底顶杆 127 (仅示出了 2 个), 用于支持、抬高和降低衬底 125。衬底顶杆 127 连接至板 123, 并可以降低到衬底支架 120 上表面以下的位置。提供采用例如气缸的驱动机构 129, 用于抬高和降低板 123。衬底 125 可以经自动转移系统 (未示出) 通过闸式阀 200 和室进入-穿出通道 202 转移入和转移出处理室 110, 并由衬底顶杆 127 接收。一旦从转移系统接收了衬底 125, 通过降低衬底顶杆 127 可以将衬底降低到衬底支架 120 的上表面。

还是参见图 2, 沉积系统 100 用来促进在处理室 110 的处理区 133 中产生等离子体。等离子体可由 RF 等离子体源产生, 所述 RF 等离子体源包含蒸汽分布板 131 (上电极), RF 功率从 RF 发生器 172 通过阻抗匹配网络 170 与蒸汽分布板 131 耦合。对蒸汽分布板 34 施加的 RF 功率的典型频率可介于约 10-200 MHz 之间, 并可为约 60 MHz。对蒸汽分布板 34 施加的 RF 功率可为约 500-2200 W。RF 等离子体源还包括用于对衬底支架 120 施加 RF 功率以使衬底 125 偏压的 RF 源。该 RF 源包括 RF 发生器 176 和阻抗匹配网络 174, 匹配网络 174 通过使反射功率最小化来使 RF 功率至等离子体到处理区 133 的转移最大化。匹配网络的拓扑结构 (例如, L 型、 π 型、T 型) 和自动控制方法在本领域中是已知的。对衬底支架 120 施加的功率的频率可为 0.1-30 MHz, 并可为 2 MHz。对衬底支架 120 施加的 RF 功率可为约 0-1000 W。而且, 控制器 180 耦合到 RF 发生器 172 和 176 以

及阻抗匹配网络 170 和 174，以控制对蒸汽分布板 131 和衬底支架 120 施加的 RF 功率。在另一种实施方式中，RF 功率可以以多重频率施加在衬底支架 120 上。

仍参见图 2，处理器 180 包括微处理器、存储器和数字 I/O 端口，该控制器能够产生足以传送并启动处理系统 100 的输入以及监测处理系统 100 的输出的控制电压。处理系统控制器 180 与处理室 110、包括控制器 196、蒸汽管线温度控制系统 143 和蒸发温度控制系统 156 的前驱体输送系统 105、蒸汽分布温度控制系统 138、真空抽气系统 118 和衬底温度控制系统 128 相耦合，并与它们交换信息。在真空抽气系统 118 中，控制器 180 与用于控制处理室 110 压力的自动压力控制器 115 相耦合，并与其交换信息。存储在存储器中的程序用来根据所存储的工艺配方控制处理系统 100 的前述组件。一个处理系统控制器 180 的例子是可从得克萨斯州达拉斯的 Dell Corporation 得到的 DELL PRECISION WORKSTATION 610TM。控制器 180 也可以为通用计算机、数字信号处理器等。

控制器 180 也可以为通用计算机，该通用计算机响应于处理器执行包含在存储器中的一个或多个指令的一个或更多个序列，执行本发明的基于微处理器的部分或全部处理步骤。这样的指令可以从另外的计算机可读介质（例如硬盘或可移动介质驱动器）读入控制器存储器。还可以使用以多处理器布置的一个或更多个处理器作为控制器微处理器，来执行包含在主存储器中的指令序列。在其它实施方式中，可用硬连线电路取代软件指令或与其组合使用。因此，本发明的实施方式并不限于硬件电路和软件的具体组合。

控制器 180 包括至少一种计算机可读介质或存储器（例如控制器存储器），用于保存根据本发明的教导编程的指令以及容纳实施本发明所需的数据结构、表格、记录或其它数据。计算机可读介质的例子是高密度磁盘、硬盘、软盘、磁带、磁光盘、PROM（EPROM、EEPROM、快速 EPROM）、DRAM、SRAM、SDRAM、或任何其它磁性介质、光盘（例如 CD-ROM）、或任何其它光学介质、穿孔卡、纸质磁带、或其它具有图案化孔的物理介质、载波（下面描述）、或任何其它计算机可以读取的介

质。

本发明包括存储在任意一种计算机可读介质上或计算机可读介质的组合上的软件，用于控制控制器 180、驱动实施本发明的设备和/或使控制器能够与用户互动。这样的软件包括但不限于，设备驱动、操作系统、开发工具和应用软件。这样的计算机可读介质还包括本发明的计算机程序产品，用于运行实施本发明时进行的处理的全部或部分（如果处理为分布式）。

本发明的计算机编码设备可以是任何可编译或可执行的编码机制，包括但不限于，脚本、可编译程序、动态链接库（DLL）、Java 类和完全可执行程序。而且，可以分布式进行本发明的处理，以获得更好的性能、可靠性和/或成本。

本文所用术语“计算机可读介质”是指参与向控制器 180 的处理区提供用于执行的指令的任何介质。计算机可读介质可以具有多种形式，包括但不限于，非易失性介质、易失性介质和传输介质。非易失性介质包括例如光盘、磁盘和磁光盘，例如硬盘或可移动介质驱动器。易失性介质包括动态存储器，例如主存储器。而且，可使用各种形式的计算机可读介质来运行一个或多个到控制器的处理器用于执行的指令的一个或多个序列。例如，指令可以最初在远程计算机的磁盘上存储。远程计算机可以将用于实施全部或部分本发明的指令装入动态存储器，并在网络上将这些指令传送至控制器 180。

控制器 180 可位于沉积系统 100 本地，或通过互联网或内联网位于沉积系统 100 的远程。因此，控制器 180 可以通过直接连接、内联网或互联网中的至少一种方式与沉积系统 100 交换数据。控制器 180 可以在买方端（即器件生产者等）或在卖方端（即设备制造商）耦合至内联网。此外，另一台计算机（即，控制器、服务器等）可通过直接连接、内联网或互联网中的至少一种方式访问控制器 180 以交换数据。

图 3 示出了根据本发明的一种实施方式在衬底上沉积金属层的方法。在 302，方法 300 包括在沉积系统的处理室中提供衬底。例如，沉积系统可以包括图 1 和图 2 中所述的沉积系统。衬底可以例如是 Si 衬底。根据所

形成器件的类型，Si 衬底可为 n 型或 p 型。衬底可以具有任意尺寸，例如 200 mm、300 mm 甚至更大。根据本发明的一种实施方式，衬底可以是包含一个或更多个过孔或沟槽或其组合的图案化衬底。过孔和沟槽可以例如具有亚微米级（例如小于 65 nm 或小于 45 nm）开口。过孔和沟槽可以具有高的深宽比（深度/宽度），例如约 2-10，但本发明并不限于这些深宽比。

在 304，在 ALD 工艺中将第一钉金属层沉积在衬底上。ALD 工艺可以是热原子层沉积（TALD）或等离子体增强的原子层沉积（PEALD）工艺。PEALD 工艺包括将衬底交替暴露于钉有机金属前驱体以在衬底上吸附一层前驱体或部分分解的前驱体和暴露于包含含氢气体的等离子体。TALD 工艺包括将衬底交替暴露于钉有机金属前驱体和暴露于含氢气体。可以重复这种交替暴露，直到在衬底上形成具有期望厚度的第一钉金属层。例如，可以重复交替暴露直到厚度达到约 1-10 nm。

在交替暴露的间隙，可以用惰性气体来吹扫处理室，从而防止在处理室中发生气相相互作用。除了对暴露进行间隔，惰性气体还具有清洁效果，包括从处理室中转移过量的反应物以及从处理室壁面脱附材料。可以固定衬底温度、处理室壁温度和吹扫时间，从而在吹扫期间保持钉有机金属前驱体层并使清洁效果最大化。

图 4 示意性地示出了根据本发明的一种实施方式在衬底上沉积第一钉金属层的 ALD 工艺期间的交替气体暴露。工艺 400 示意性地示出了根据本发明的一种实施方式的钉有机金属前驱体 410、惰性吹扫气体 420 和含氢气体 430 的气体暴露时序（存在等离子体（PEALD）或不存在等离子体（TALD）时）。然而，本领域技术人员应当认识到，图 4 所示的时序图仅为示例性，可以使用其它时序图来实现本发明的实施方式。例如，在 ALD 工艺中可以省略惰性吹扫气体的暴露。

采用 ALD 处理的金属沉积通常导致图案化衬底上的金属层具有良好的阶梯覆盖性和良好的保形性，原因在于 ALD 为逐层沉积工艺。保形性通常被定义为图案化衬底上的特征的侧壁上的金属层的最小厚度除以最大厚度。阶梯覆盖性通常被定义为侧壁上的金属层厚度除以远离该特征的金

属层厚度。由于 ALD 处理中使用顺序的暴露步骤，因此 ALD 会具有较低的沉积速率，从而限制了可在合理的时间内沉积的第一钌金属层的总厚度。但是，沉积速率较低并不重要，因为金属层的厚度仅为数纳米（nm）。

再参见图 3，在 306，在热化学气相沉积（TCVD）工艺中，使用钌有机金属前驱体和包含含氢气体的还原剂，在第一钌金属层上沉积第二钌金属层。在 TCVD 工艺中，钌有机金属前驱体和还原剂同时暴露于衬底以沉积第二钌金属层。不同于步骤 304 中的 ALD 工艺，TCVD 工艺的沉积速率高，但是阶梯覆盖性和保形性较低。

根据本发明的一种实施方式，可以在约 50-600℃（例如，约 200-300℃）的衬底温度下沉积第一和第二钌金属层。可以选择钌有机金属前驱体不发生自分解的温度作为沉积第一钌金属层的衬底温度，因为自分解无法获得自限性逐层生长，这进而导致厚度不均匀。在 CVD 工艺中，可以选择沉积第二钌金属层的衬底温度，以使钌有机金属前驱体在与含氢气体混合后沉积钌金属层。在一种实施方式中，通过 CVD 沉积第二钌金属层的衬底温度大于通过 ALD 沉积第一钌金属层的衬底温度。

根据本发明的一种实施方式，在沉积第一和第二钌金属层期间，处理室压力可保持在约 5 mTorr-约 30 Torr。根据本发明的一种实施方式，与沉积第一钌金属层期间相比，沉积第二钌金属层期间的处理室压力可保持更高。在一个实施例中，在沉积第一钌金属层期间，处理室压力可保持在约 5-500 mTorr。在另一个实施例中，在沉积第二钌金属层期间，处理室压力可保持在约 500 mTorr-约 30 Torr。

本领域技术人员应当理解，图 3 的流程的每个步骤或阶段可以包括一个或更多个独立的步骤和/或操作。因此，通过三个步骤 302、304、306 进行描述不应被理解为是将本发明的方法仅仅限定为三个步骤或阶段。而且，每个代表性步骤或阶段 302、304、306 不应被理解为仅限于单个过程。

图 5A-5D 示意性地示出了根据本发明的实施方式在图案化衬底上形成钌金属层。本领域技术人员应当认识到，本发明的实施方式可应用于包含

一个或更多个过孔或沟槽或其组合的图案化衬底。图 5A 示意性地示出了根据本发明的一种实施方式的图案化结构 500。图案化结构 500 包括第一金属层 510 以及含有开口 530 的图案化层 520。图案化层 520 可例如是电介质材料。开口 530 可以例如是过孔或沟槽。本领域技术人员应当认识到，图案化结构还可包括形成在图案化层 520 和第一金属层 510 的暴露表面上的阻挡层（未示出）。该阻挡层可以例如是含钽层（例如，Ta、Ta₂N₅ 或 TaCN 或其组合）或含钨层（例如，W 或 W₂N₃ 或其组合）。

图 5B 示意性地示出了包括根据本发明的一种实施方式沉积的第一钽金属层 540 的图案化结构 501。如图 3 所示，第一钽层 540 可在 ALD（PEALD 或 TALD）工艺中沉积，以使层 540 具有良好的保形性和阶梯覆盖性。第一钽层 540 的厚度可例如为约 1-10 nm。

图 5C 示意性地示出了包括根据本发明的一种实施方式在第一钽金属层 540 上沉积的第二钽金属层 550 的图案化结构 502。如图 3 所示，第二钽层 550 可在 CVD 工艺中沉积。得到的钽层 560 包括第一钽层 540 和第二钽层 550。第二钽层 550 的厚度可以例如为约 5-20 nm。根据本发明的一种实施方式，第二钽层 550 的厚度可以大于第一钽层 540 的厚度。

图 5D 示意性地示出了包括在开口 530 中的第二钽层 550 上形成的 Cu 层 570 的图案化结构 503。通过在电镀（EP）工艺中在结构 503 上沉积 Cu 并在化学机械抛光（CMP）工艺中对结构 503 进行平坦化，可以形成 Cu 层 550。覆盖特征 503 的钽层 560 可作为 EP 工艺中的种子层，以实现开口 530 的无空隙填充。

尽管上面详细描述了本发明的特定实施方式，但是本领域的技术人员应当容易理解，在不实质性地脱离本发明的新颖教导和优点的前提下，在示例性实施方式中可以存在很多改进。因此，所有这样的改进均包含在本发明的范围内。

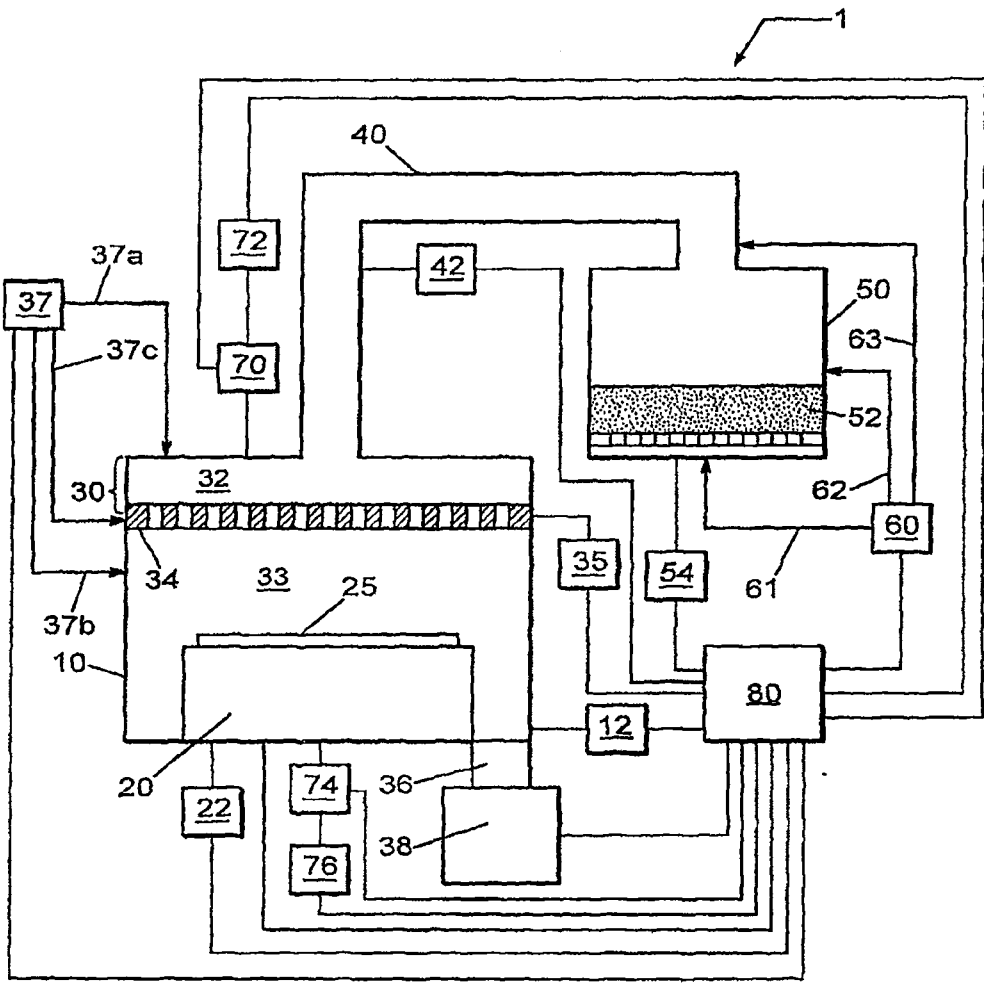


图1

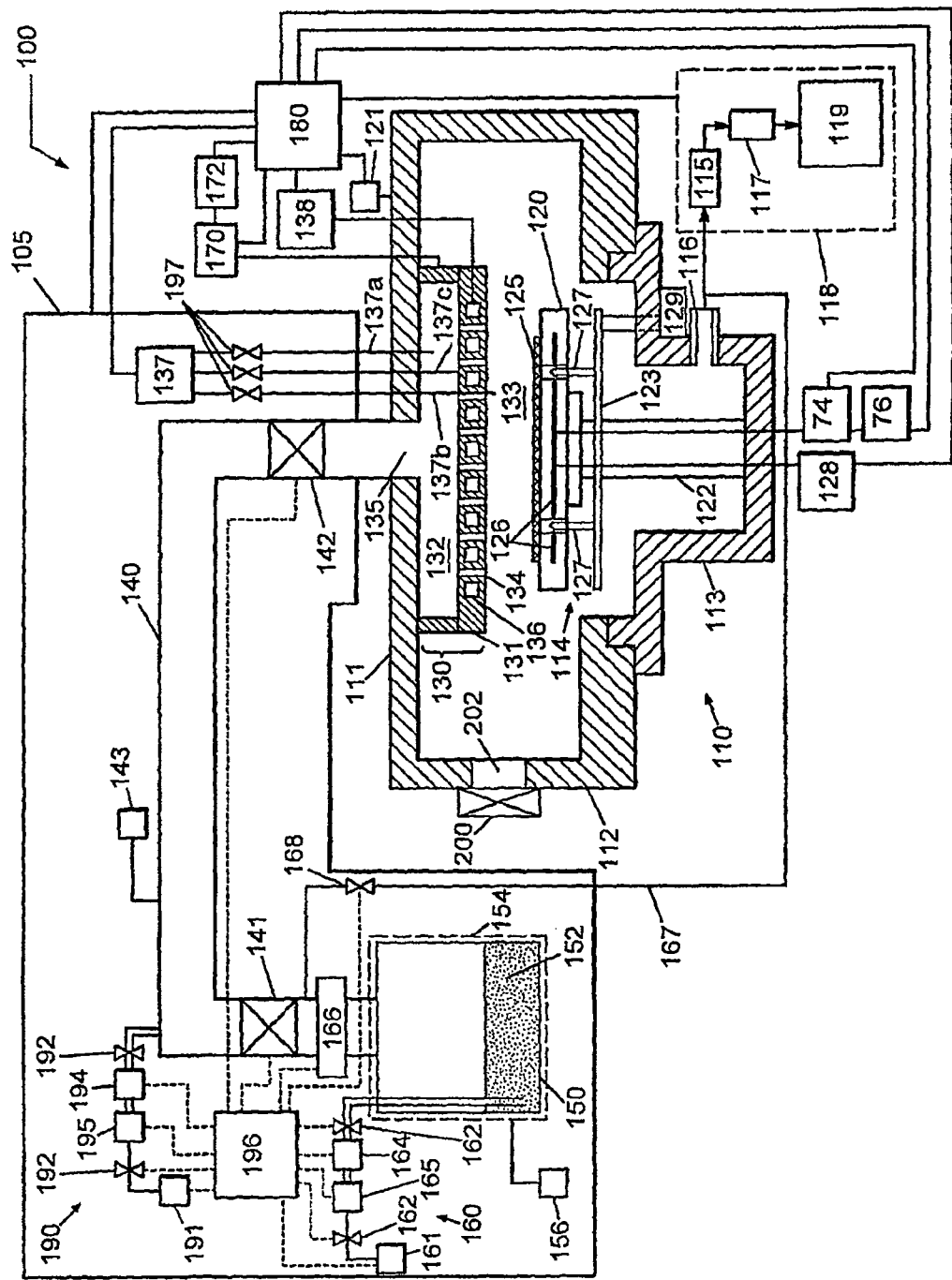


图2

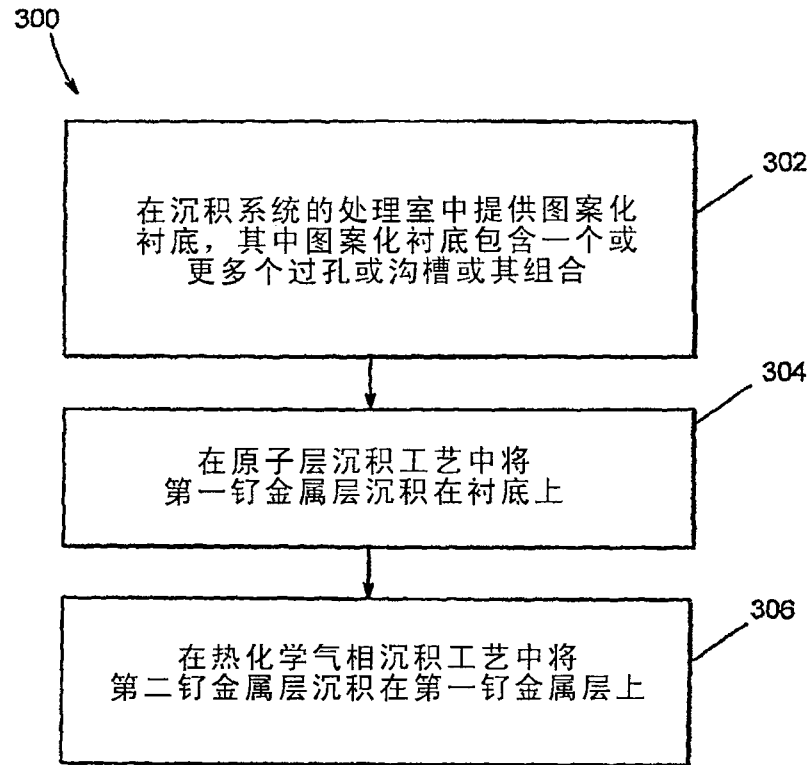


图3

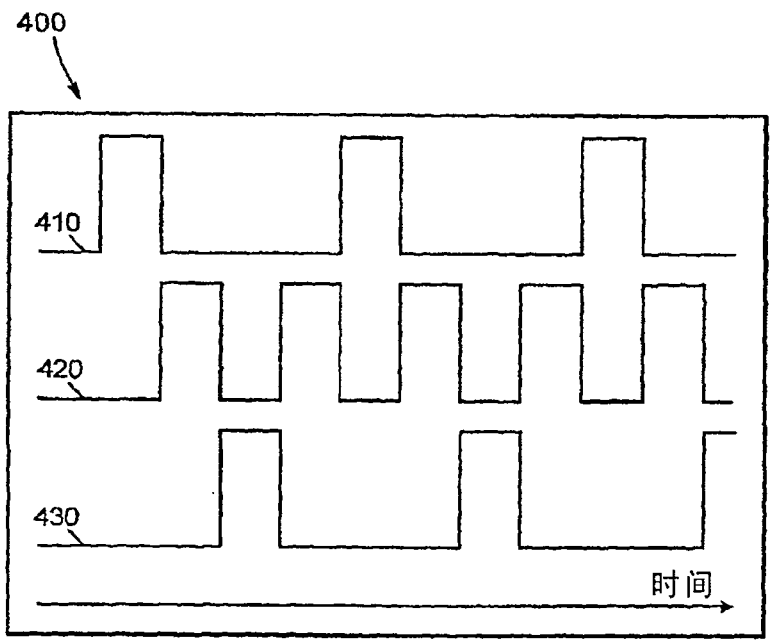


图4

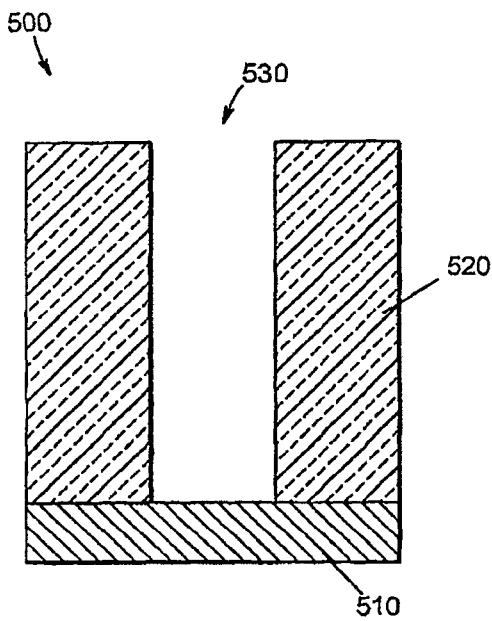


图5A

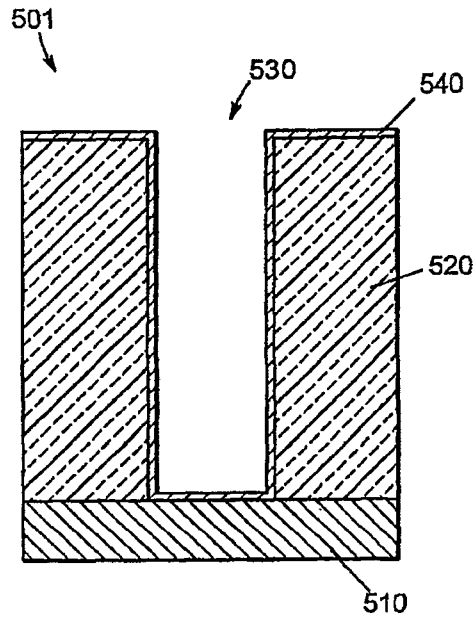


图5B

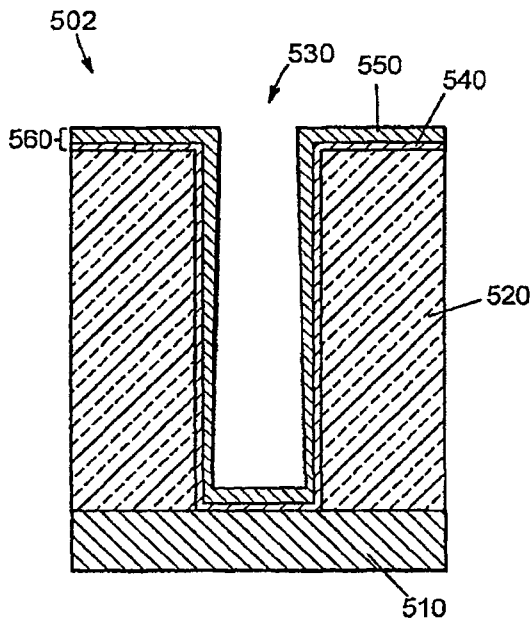


图5C

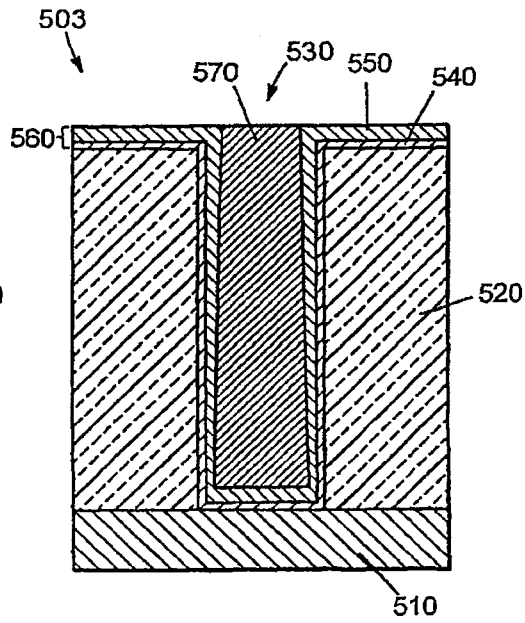


图5D