

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 16/16 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580040103.X

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100572591C

[22] 申请日 2005.10.3

[21] 申请号 200580040103.X

[30] 优先权

[32] 2004.11.23 [33] US [31] 10/996,145

[86] 国际申请 PCT/US2005/035582 2005.10.3

[87] 国际公布 WO2006/057709 英 2006.6.1

[85] 进入国家阶段日期 2007.5.23

[73] 专利权人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 国际商业机器公司

[72] 发明人 铃木健二 以马利·盖德帝

格利特·J·莱乌辛克

芬顿·R·麦克非

桑德拉·G·马尔霍特拉

[56] 参考文献

US5171610A 1992.12.15

US4929468A 1990.5.29

US4938999A 1990.7.3

US6444263B1 2002.9.3

审查员 朱永全

[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

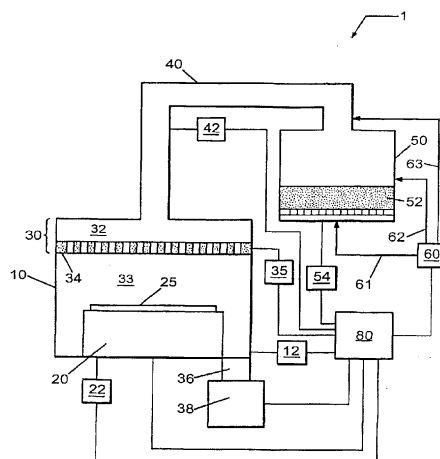
权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称

用于增大由羰基金属前驱体沉积金属层的速率的方法

[57] 摘要

本发明描述了一种用于通过将羰基金属前驱体(52、152)的蒸汽与 CO 气体混合来增大以羰基金属前驱体(52、152)形成的金属层的沉积速率的方法(300)。该方法(300)包括在沉积系统(1、100)的处理室(10、110)中提供衬底(25、125)，形成包含羰基金属前驱体蒸汽和 CO 气体的处理气体，以及将衬底(25、125、400、402)暴露于处理气体以通过热化学气相沉积工艺在衬底(25、125、400、402)上沉积金属层(440、460)。



1. 一种在衬底上沉积金属层的方法，该方法包括：

在沉积系统的处理室中提供衬底；

通过如下操作形成包含羰基金属前驱体蒸汽和 CO 气体的处理气体：

在前驱体蒸发系统中将固体羰基金属前驱体加热到一定的温度，并且将所述羰基金属前驱体保持在所述温度下，以形成所述羰基金属前驱体蒸汽；和

当所述羰基金属前驱体蒸汽被形成时，在所述加热操作期间，使所述 CO 气体流入以在所述前驱体蒸发系统中与所述羰基金属前驱体接触，从而将所述羰基金属前驱体蒸汽夹带在所述 CO 气体中；

将所述处理气体从所述前驱体蒸发系统运输到所述处理室；以及

将所述衬底暴露于所述处理气体，以通过热化学气相沉积工艺在所述衬底上沉积金属层。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述 CO 气体的流率在 0.1sccm 和 1000sccm 之间。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述 CO 气体的流率在 1sccm 和 100sccm 之间。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述形成步骤还包括：

使载气流经所述羰基金属前驱体上方或穿过所述羰基金属前驱体。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述载气包括稀有气体。

6. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述载气的流率在 0.1sccm 和 1000sccm 之间。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述羰基金属前驱体蒸汽包括 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、或 $Ru_3(CO)_{12}$ 或其中两者或更多者的组合。

8. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在所述暴露期间将所述衬底维持在 50°C 和 500°C 之间的温度下。

9. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在所述暴露期间将所述衬底维持

在 300°C 和 400°C 之间的温度下。

10. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 0.1mTorr 和 200mTorr 之间的压强下。

11. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 1mTorr 和 100mTorr 之间的压强下。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 2mTorr 和 50mTorr 之间的压强下。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述衬底是包含一个或多个过孔或沟槽或其组合的图案化衬底。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述形成步骤还包括:

利用所述羰基金属前驱体蒸汽对所述 CO 气体的相对浓度来控制所述衬底上所述羰基金属前驱体的分解速率。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述暴露步骤还包括:

在动力学限制温度机制下执行所述热化学气相沉积工艺。

16. 一种在图案化衬底上沉积 Ru 金属层的方法, 该方法包括:

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;

通过如下操作形成包含 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽和 CO 气体的处理气体:

在前驱体蒸发系统中将固体 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体加热到一定的温度, 并且将所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体保持在所述温度下, 以形成 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体的蒸汽; 和

当所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽被形成时, 在所述加热操作期间, 使所述 CO 气体流入以在所述前驱体蒸发系统中与所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体接触, 从而将所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽夹带在所述 CO 气体中;

将所述处理气体从所述前驱体蒸发系统运输到所述处理室; 以及

将所述图案化衬底暴露于所述处理气体, 以通过热化学气相沉积工艺在所述图案化衬底上沉积 Ru 金属层。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述 CO 气体的流率在 0.1sccm 和 1000sccm 之间。

18. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述 CO 气体的流率在 1sccm 和 100sccm 之间。

19. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述形成步骤还包括:
使载气流经所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体上方或穿过所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其中所述载气包括稀有气体。

21. 如权利要求 19 所述的方法, 其中所述载气的流率在 0.1sccm 和 1000sccm 之间。

22. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述加热步骤包括:
将所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体维持在 40°C 和 150°C 之间的温度下。

23. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述加热步骤包括:
将所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体维持在 60°C 和 90°C 之间的温度下。

24. 如权利要求 16 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述衬底维持在 50°C 和 500°C 之间的温度下。

25. 如权利要求 16 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述衬底维持在 300°C 和 400°C 之间的温度下。

26. 如权利要求 16 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 0.1mTorr 和 200mTorr 之间的压强下。

27. 如权利要求 16 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 1mTorr 和 100mTorr 之间的压强下。

28. 如权利要求 16 所述的方法, 还包括在所述暴露期间将所述处理室维持在 2mTorr 和 50mTorr 之间的压强下。

29. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述形成步骤还包括:
利用所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽对所述 CO 气体的相对浓度来控制所述衬底上所述 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体的分解速率。

30. 如权利要求 16 所述的方法, 其中所述图案化衬底还包括形成在其上的阻挡层, 所述 Ru 金属层被沉积在所述阻挡层上。

31. 如权利要求 30 所述的方法, 其中所述阻挡层包括在其上沉积所述

Ru 金属层的含钽层或含钨层。

32. 如权利要求 16 所述的方法，其中所述暴露步骤还包括：
在动力学限制温度机制下执行所述热化学气相沉积工艺。

用于增大由羰基金属前驱体沉积金属层的速率的方法

相关申请的交叉引用

本发明与与本发明同日提交的题为“METHOD AND DEPOSITION SYSTEM FOR INCREASING DEPOSITION RATES OF METAL LAYERS FROM METAL-CARBONYL PRECURSORS”的美国专利申请 No. 10/996,144 有关，该申请的全部内容通过引用结合于此。相关申请不是共同拥有的。

技术领域

本发明涉及半导体处理，更具体而言，涉及用于增大由羰基金属前驱体沉积金属层的速率的方法。

背景技术

将铜（Cu）金属引入到用于制造集成电路的多层金属化方案中可能必须使用扩散阻挡层/衬垫，以促进 Cu 层的粘附和生长并防止 Cu 扩散到介电材料中。沉积到介电材料上的阻挡层/衬垫可包括折射材料，例如钨（W）、钼（Mo）和钽（Ta），其是非反应性的并且与 Cu 不相溶，并且可以提供低电阻率。集成 Cu 金属化和介电材料的当前的集成方案可能要求在约 400°C 和约 500°C 之间（或更低）的衬底温度下进行阻挡层/衬垫沉积处理。

例如，用于小于或等于 130nm 的技术节点的 Cu 集成方案当前采用低介电常数（低 k）层间电介质，接着是物理气相沉积（PVD）Ta 层或 TaN/Ta 阻挡层，接着是 PVD Cu 晶种层和电化学沉积（ECD）Cu 填充。一般来说，选择 Ta 层是由于其粘附属性（即，能够粘附在低 k 膜上的能力），选择 Ta/TaN 层一般是由于其阻挡属性（即，能够防止 Cu 扩散到低 k 膜中的能力）。

如上所述, 已经进行了显著的努力来研究并实现薄过渡金属层作为 Cu 扩散阻挡层, 这些研究包括诸如铬、钽、钼和钨之类的材料。这些材料中的每一种都表现出与 Cu 的低混溶性。最近, 其他材料, 例如钌 (Ru) 和铑 (Rh) 已被识别为潜在的阻挡层, 因为人们预期其性能类似于传统的难熔金属。然而, Ru 或 Rh 的使用可以允许只使用一层阻挡层, 而不是两层 (例如 Ta/TaN)。例如, 一个 Ru 层可以替代 Ta/TaN 阻挡层。而且, 当前的研究表明一个 Ru 层还可以替代 Cu 晶种层, 并且块 Cu 填充物可以在 Ru 沉积之后直接进行。这一结果是由于 Cu 和 Ru 层之间良好的粘附。

传统上, Ru 层可以通过在热化学气相沉积 (TCVD) 工艺中热分解诸如羰基钌前驱体之类的含钌前驱体来形成。当衬底温度降低到低于约 400°C 时, 通过羰基钌前驱体 (例如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) 的热分解沉积的 Ru 层的材料属性可能恶化。结果, 低沉积温度下 Ru 层的电阻率的增加和差的表面形态 (例如, 结核的形成) 已被认为是增加了在热沉积的 Ru 层中 CO 反应副产物的结合的结果。这两种效应都可以由在低于约 400°C 的衬底温度下从羰基钌前驱体的热分解解吸附 CO 速率的减小来解释。

另外, 诸如羰基钌或羰基铑之类的羰基金属的使用可能导致低沉积速率, 这是由于其低蒸汽压以及与之相关联的输运问题。总而言之, 发明人已经观察到, 当前的沉积系统速率很低, 从而使得这种金属膜的沉积不太实用。

发明内容

本发明提供了一种用于增大由羰基金属前驱体沉积金属层的速率的方法。本发明的实施例允许增大含金属前驱体的蒸发温度以增大羰基金属前驱体的蒸汽压, 从而增强到处理室的羰基金属前驱体蒸汽的传输并增大衬底上金属的沉积速率。根据本发明的实施例, 在将衬底暴露于羰基金属蒸汽之前将 CO 气体与羰基金属前驱体蒸汽混合以减少羰基金属前驱体蒸汽的过早分解。

从而, 该方法包括在沉积系统的处理室中提供衬底, 形成包含羰基金属前驱体蒸汽和 CO 气体的处理气体, 以及将衬底暴露于处理气体以通过

热化学气相沉积工艺在衬底上沉积金属层。

本发明的实施例包括具有通式 $M_x(\text{CO})_y$ 的各种羰基金属前驱体。羰基金属包括但不限于 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、或 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 。

根据本发明的实施例，提供了一种用于在图案化衬底上沉积 Ru 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“图案化”指包含一个或多个过孔或沟槽或其组合的衬底，利用 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽和 CO 气体形成处理气体，以及将图案化衬底暴露于处理气体以通过热化学气相沉积工艺在图案化衬底上沉积 Ru 金属层。

附图说明

在附图中：

图 1 示出了根据本发明实施例的沉积系统的示意图；

图 2 示出了根据本发明另一实施例的沉积系统的示意图；

图 3 图示了根据本发明实施例的在衬底上沉积金属层的方法；以及

图 4A-4C 示意性地示出了根据本发明实施例的图案化衬底上金属层的形成。

具体实施方式

在下面的描述中，为了帮助对本发明的全面理解并且出于说明而非限制的目的，给出了具体细节，例如沉积系统的特定几何形状以及各种组件的描述。然而，应当理解，在脱离这些具体细节的其他实施例中也可实施本发明。

现在参考附图，附图中相似的标号在所有附图中指代相同或相应的部分，图 1 图示了根据一个实施例用于利用羰基金属前驱体在衬底上沉积金属层的沉积系统 1。沉积系统 1 包括具有衬底夹持器 20 的处理室 10，衬底夹持器 20 被配置为支撑在其上形成金属层的衬底 25。处理室 10 经由蒸汽前驱体传输系统 40 耦合到金属前驱体蒸发系统 50。

处理室 10 还通过导管 36 耦合到真空泵系统 38，其中泵系统 38 被配

置为将处理室 10、蒸汽前驱体传输系统 40 和金属前驱体蒸发系统 50 抽空到适于在衬底 25 上形成金属层并且适于金属前驱体蒸发系统 50 中羰基金属前驱体 52 的蒸发的压强。

仍然参考图 1，金属前驱体蒸发系统 50 被配置为存储羰基金属前驱体 52，并且将羰基金属前驱体 52 加热到足以使羰基金属前驱体 52 蒸发的温度，同时将羰基金属前驱体蒸汽引入到蒸汽前驱体传输系统 40。羰基金属前驱体 52 在金属前驱体蒸发系统 50 中在选定的加热条件下可以是固体。或者，羰基金属前驱体 52 可以是液体。下面，尽管使用了固态羰基金属前驱体 52 进行了描述，但是本领域技术人员将意识到，也可使用在选定的加热条件下为液态的羰基金属前驱体，而不脱离本发明的范围。例如，羰基金属前驱体可以具有通式 $M_x(CO)_y$ ，并且可包括羰基钨、羰基钼、羰基钴、羰基铈、羰基铈、羰基铈、或羰基钽或其中两者的组合。这些羰基金属包括但不限于 $W(CO)_6$ 、 $Ni(CO)_4$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、或 $Os_3(CO)_{12}$ 或其中两者或更多者的组合。

为了获得用于使羰基金属前驱体 52 蒸发（或使固态羰基金属前驱体 52 升华）的期望温度，金属前驱体蒸发系统 50 耦合到被配置为控制蒸发温度的蒸发温度控制系统 54。例如，在传统系统中羰基金属前驱体 52 的温度一般被升高到约 40-45°C，以使羰基钨 $Ru_3(CO)_{12}$ 升华。在此温度下， $Ru_3(CO)_{12}$ 的蒸汽压范围例如从约 1 到约 3mTorr。随着羰基金属前驱体被加热到引起蒸发（或升华），载气可以被传送经过羰基金属前驱体 52 上方，或者穿过羰基金属前驱体 52，或者其任意组合。载气可以例如包括诸如稀有气体（即，He、Ne、Ar、Kr 或 Xe）之类的惰性气体或其中两者或更多者的组合。或者，其他实施例预期省略了载气。

根据本发明的实施例，CO 气体可以被添加到载气。或者，其他实施例预期用 CO 气体替代载气。例如，气体供应系统 60 耦合到金属前驱体蒸发系统 50，并且其例如被配置为经由馈送管线 61 在羰基金属前驱体 52 下方提供载气、CO 气体或其混合物，或经由馈送管线 62 在羰基金属前驱体 52 上方提供载气、CO 气体或其混合物。另外（或或者），气体供应系统

60 耦合到金属前驱体蒸发系统 50 下游的蒸汽前驱体传输系统 40，以在羰基金属前驱体 52 的蒸汽进入蒸汽前驱体传输系统 40 时或进入之后经由馈送管线 63 向羰基金属前驱体 52 的蒸汽提供气体。尽管未示出，但是气体供应系统 60 可包括载气源、CO 气体源、一个或多个控制阀、一个或多个过滤器以及质量流量控制器。例如，载气的流率可以在约 0.1 每分钟标准立方厘米 (sccm) 和约 1000sccm 之间。或者，载气的流率可以在约 10sccm 和约 500sccm 之间。或者，载气的流率可以在约 50sccm 和约 200sccm 之间。根据本发明的实施例，CO 气体的流率范围可以从约 0.1sccm 到约 1000sccm。或者，CO 气体的流率可以在约 1sccm 和约 100sccm 之间。

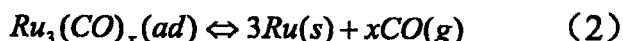
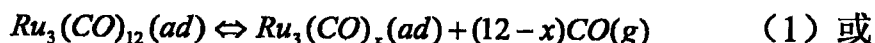
在金属前驱体蒸发系统 50 下游，包含羰基金属前驱体蒸汽的处理气体流经蒸汽前驱体传输系统 40，直到其经由耦合到处理室 10 的蒸汽分配系统 30 进入处理室 10。蒸汽前驱体传输系统 40 可以耦合到蒸汽管线温度控制系统 42，以控制蒸汽管线温度并防止羰基金属前驱体的分解以及羰基金属前驱体蒸汽的冷凝。

再次参考图 1，形成处理室 10 的一部分并耦合到处理室 10 的蒸汽分配系统 30 包括蒸汽分配空间 32，蒸汽在经过蒸汽分配板 34 并进入衬底 25 上方的处理区 33 之前在蒸汽分配空间 32 内分散。另外，蒸汽分配板 34 可以耦合到被配置为控制蒸汽分配板 34 的温度的分配板温度控制系统 35。

一旦包含羰基金属前驱体蒸汽的处理气体进入了处理室 10 的处理区 33，羰基金属前驱体蒸汽就会在吸附在衬底表面时由于衬底 25 升高的温度而发生热分解，并且在衬底 25 上形成金属膜。衬底夹持器 20 被配置为利用耦合到衬底夹持器 20 的衬底温度控制系统 22 升高衬底 25 的温度。例如，衬底温度控制系统 22 可被配置为将衬底 25 的温度升至高达约 500°C。另外，处理室 10 可以耦合到被配置为控制室壁的温度的室温控制系统 12。

例如，如上所述，传统系统已经考虑到对于 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ，将金属前驱体蒸发系统 50 以及蒸汽前驱体传输系统 40 运行在约为 40°C-45°C 的温度

范围内，以防止在较高温度下发生的分解。例如， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 可以在较高温度下分解以形成副产物，例如下式中所示的那些：



其中这些副产物可以吸附 (ad)，即冷凝在沉积系统 1 的内表面上。材料在这些表面上的累积可以引起衬底与衬底之间的诸如工艺可重复性之类的问题。或者，例如， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 可以在沉积系统 1 的内表面上冷凝，即



总的来说，某些羰基金属前驱体（例如， $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ）的低蒸汽压和小工艺窗口导致在衬底 25 上非常低的金属层的沉积速率。

本发明人已经认识到，向羰基金属前驱体蒸汽添加 CO 气体可以减轻限制了到衬底的羰基金属前驱体的传输的上述问题。从而，根据本发明的实施例，CO 气体被添加到羰基金属前驱体蒸汽，以减少气体管线中羰基金属前驱体蒸汽的离解，从而使方程 (1) 中的平衡向左移动并减少在将羰基金属前驱体传输到处理室 10 之前在蒸汽前驱体传输系统 40 中的羰基金属前驱体的过早分解。发明人相信，向羰基金属前驱体蒸汽添加 CO 气体能够将蒸发温度从约 40°C 增大到约 100°C（或更高）。温度的升高增大了羰基金属前驱体的蒸汽压，导致到处理室的羰基金属前驱体的传输增强，因而增大了衬底 25 上金属的沉积速率。此外，发明人已可视地观察到，使 Ar 和 CO 气体的混物流经羰基金属前驱体上方或穿过羰基金属前驱体减少了羰基金属前驱体的过早分解。

根据本发明的实施例，向 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸汽添加 CO 气体能够将 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 前驱体蒸发温度维持在从约 40°C 到约 150°C 的范围内。或者，蒸发温度可被维持在约 60°C 到约 90°C 的范围内。

由于向羰基金属前驱体蒸汽添加 CO 气体增大了羰基金属前驱体蒸汽的热稳定性，因此处理气体中羰基金属前驱体蒸汽对 CO 气体的相对浓度可用于控制在某一衬底温度下衬底 25 上羰基金属前驱体的分解速率。此外，衬底温度可用于控制衬底 25 上金属的分解速率（从而控制沉积速率）。如本领域技术人员将容易地意识到的，CO 气体的量和衬底温度可

以很容易变化，以允许羰基金属前驱体的期望蒸发温度并实现衬底 25 上羰基金属前驱体的期望沉积速率。

此外，处理气体中 CO 气体的量可以被选择使得羰基金属前驱体在衬底 25 上的金属沉积发生在动力学限制温度机制下。例如，处理气体中 CO 气体的量可以被增大直到观察到在动力学限制温度机制下发生金属沉积工艺。动力学限制温度机制指化学气相沉积过程的沉积速率受限于衬底表面处化学反应的动力学的沉积条件的范围，一般其特征在于沉积速率对温度的强相关性。与动力学限制温度机制不同，质量输运限制机制通常在较高衬底温度下被观察到，并且包括沉积速率受限于到衬底表面的化学反应物的通量的沉积条件范围。质量输运限制机制的特征在于沉积速率对羰基金属前驱体流率的强相关性，而与沉积温度无关。动力学限制机制中的金属沉积通常导致金属层在图案化衬底上良好的阶梯覆盖性和良好的保形性。保形性通常被定义为图案化衬底上特征的侧壁上金属层的最薄部分除以侧壁上金属层的最厚部分。阶梯覆盖性通常被定义为侧壁覆盖性（侧壁上的金属层厚度除以远离特征的金屬層厚度）除以底部覆盖性（特征底部上的金属层厚度除以远离特征的金屬層厚度）。

仍然参考图 1，沉积系统 1 还可包括被配置为运行和控制沉积系统 1 的运行的控制系统 80。控制系统 80 耦合到处理室 10、衬底夹持器 20、衬底温度控制系统 22、室温控制系统 12、蒸汽分配系统 30、蒸汽前驱体传输系统 40、金属前驱体蒸发系统 50 和气体供应系统 60。

在另一实施例中，图 2 图示了用于在衬底上沉积诸如钌（Ru）之类的金属膜的沉积系统 100。沉积系统 100 包括具有衬底夹持器 120 的处理室，衬底夹持器 120 被配置为支撑在其上形成金属层的衬底 125。处理室 110 耦合到前驱体传输系统 105，前驱体传输系统 105 具有被配置为存储羰基金属前驱体 152 并使其蒸发的金属前驱体蒸发系统 150 和被配置为将羰基金属前驱体 152 输运到处理室 110 的蒸汽前驱体传输系统 140。

处理室 110 包括上室部分 111、下室部分 112 和排气室 113。开口 114 形成在下室部分 112 内，而底部 112 在此与排气室 113 相耦合。

仍然参考图 2，衬底夹持器 120 提供支撑待处理的衬底（或晶片）125

的水平表面。衬底夹持器 120 可由圆柱形支撑构件 122 支撑，支撑构件 122 从排气室 113 的下部向上延伸。此外，衬底夹持器 120 包括耦合到衬底夹持器温度控制系统 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-卤素灯。衬底夹持器温度控制系统 128 可包括用于向一个或多个加热元件提供功率的功率源、用于测量衬底温度或衬底夹持器温度或这两者的一个或多个温度传感器、以及被配置为执行监视、调节或控制衬底或衬底夹持器的温度中的至少一种操作的控制器。

在处理期间，被加热的衬底 125 可以热分解羰基金属前驱体蒸汽，从而在衬底 125 上沉积金属层。根据一个实施例，羰基金属前驱体 152 可以是羰基钌前驱体，例如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。热化学气相沉积领域的技术人员将意识到，也可使用其他羰基钌前驱体，而不脱离本发明的范围。衬底夹持器 120 被加热到某一预先确定的温度，该温度适于将期望的 Ru 金属层或其他金属层沉积到衬底 125 上。另外，耦合到室温控制系统 121 的加热器（未示出）可以嵌入在处理室 110 的壁内以将室壁加热到预定温度。加热器可以将处理室 110 的壁温维持在从约 40°C 到约 150°C 的范围内，或者从约 40°C 到约 80°C 的范围内。压力计（未示出）被用于测量处理室压强。根据本发明的实施例，处理室压强可以在约 0.1mTorr 和约 200mTorr 之间。或者，处理室压强可以在约 1mTorr 和约 100mTorr 之间。又或者，处理室压强可以在约 2mTorr 和约 50mTorr 之间。

同样如图 2 所示，蒸汽分配系统 130 耦合到处理室 110 的上室部分 111。蒸汽分配系统 130 包括蒸汽分配板 131，蒸汽分配板 131 被配置为将前驱体蒸汽从蒸汽分配空间 132 经过一个或多个孔 134 引入到衬底 125 上方的处理区 133。

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传输系统 140 的羰基金属前驱体蒸汽引入到蒸汽分配空间 132 中。而且，提供了温度控制元件 136，例如被配置为使被冷却或加热流体流动的同轴流体通道，其用于控制蒸汽分配系统 130 的温度，从而防止蒸汽分配系统 130 内羰基金属前驱体的分解或冷凝。例如，诸如水之类的流体可被从蒸

汽分配温度控制系统 138 提供给流体通道。蒸汽分配温度控制系统 138 可包括流体源、热交换器、用于测量流体温度或蒸汽分配板温度或这两者的一个或多个温度传感器、以及被配置为将蒸汽分配板 131 的温度控制在从约 20°C 到约 150°C 的控制器。

如图 2 所示, 金属前驱体蒸发系统 150 被配置为保存羰基金属前驱体 152 并通过升高羰基金属前驱体的温度而使羰基金属前驱体 152 蒸发(或升华)。前驱体加热器 154 被提供用于加热羰基金属前驱体 152 以将羰基金属前驱体 152 维持在产生羰基金属前驱体 152 的期望蒸汽压的温度下。前驱体加热器 154 耦合到被配置为控制羰基金属前驱体 152 的温度的蒸发温度控制系统 156。例如, 前驱体加热器 154 可被配置为将羰基金属前驱体 152 的温度调节在从约 40°C 到约 150°C 的范围内, 或者从约 60°C 到约 90°C 的范围内。

随着羰基金属前驱体 152 被加热到引起蒸发(或升华), 载气可以被传送经过羰基金属前驱体 152 上方, 或者穿过羰基金属前驱体 152, 或其任意组合。载气可以例如包括诸如稀有气体(即, He、Ne、Ar、Kr、Xe)之类的惰性气体。或者, 其他实施例预期了省略载气。根据本发明的实施例, CO 气体可被添加到载气。或者, 其他实施例预期用 CO 气体替代载气。例如, 气体供应系统 160 耦合到金属前驱体蒸发系统 150, 并且其例如被配置为使载气、CO 气体或这两者流经羰基金属前驱体 152 上方或穿过羰基金属前驱体 152。尽管未在图 2 中示出, 但是气体供应系统 160 还可以, 或或者, 耦合到蒸汽前驱体传输系统 140, 以在金属前驱体 152 的蒸汽进入蒸汽前驱体传输系统 140 时或进入之后向金属前驱体 152 的蒸汽提供载气和/或 CO 气体。气体供应系统 160 可包括包含载气、CO 气体或其混合物的气体源 161、一个或多个控制阀 162、一个或多个过滤器 164 以及质量流量控制器 165。例如, 载气或 CO 气体的质量流率范围可以从约 0.1sccm 到约 1000sccm。

另外, 传感器 166 被提供用于测量来自金属前驱体蒸发系统 150 的总气体流。传感器 166 可以例如包括质量流量控制器, 并且传输到处理室 110 的羰基金属前驱体蒸汽的量可以利用传感器 166 和质量流量控制器

165 确定。或者，传感器 166 可包括测量在到处理室 110 的气体流中的羰基金属前驱体的浓度的光吸收传感器。

旁路管线 167 可以定位在传感器 166 下游，并且其可以将蒸汽传输系统 140 连接到排气管线 116。旁路管线 167 被提供用于抽空蒸汽前驱体传输系统 140，并稳定到处理室 110 的羰基金属前驱体的供应。另外，在旁路管线 167 上提供有位于蒸汽前驱体传输系统 140 的分支的下游的旁路阀 168。

仍然参考图 2，蒸汽前驱体传输系统 140 包括分别具有第一和第二阀 141 和 142 的高传导率蒸汽管线。另外，蒸汽前驱体传输系统 140 还可包括被配置为经由加热器（未示出）加热蒸汽前驱体传输系统 140 的蒸汽管线温度控制系统 143。蒸汽管线的温度可被控制为避免蒸汽管线中羰基金属前驱体的冷凝的温度。蒸汽管线的温度可被控制在从约 20°C 到约 100°C 的范围内，或者从约 40°C 到约 90°C 的范围内。

而且，可以从气体供应系统 190 提供 CO 气体。例如，气体供应系统 190 耦合到蒸汽前驱体传输系统 140，并且其例如被配置为在蒸汽前驱体传输系统 140 中（例如在阀 141 的下游）将 CO 气体与羰基金属前驱体蒸汽混合。气体供应系统 190 可包括 CO 气体源 191、一个或多个控制阀 192、一个或多个过滤器 194 以及质量流量控制器 195。例如，CO 气体的质量流率范围可以从约 0.1sccm（每分钟标准立方厘米）到约 1000sccm。

质量流量控制器 165 和 195、以及阀 162、192、168、141 和 142 由控制器 196 控制，控制器 196 控制载气、CO 气体和羰基金属前驱体蒸汽的供应、切断和流动。传感器 166 也连接到控制器 196，并且基于传感器 166 的输出，控制器 196 可以控制经过质量流量控制器 165 的载气流，以获得到处理室 110 的期望羰基金属前驱体流。

如图 2 所示，排气管线 116 将排气室 113 连接到泵系统 118。真空泵 119 被用于将处理室 110 抽空到期望的真空度，并在处理期间从处理室 110 中去除气体物质。自动压强控制器（APC）115 和阱 117 可以与真空泵 119 串联使用。真空泵 119 可包括泵速能高达 500 公升每秒（以及更大）的涡轮分子泵（TMP）。或者，真空泵 119 可包括干燥粗抽泵。在处理期

间，处理气体可被引入到处理室 110 中，并且室压强可由 APC 115 调节。APC 115 可包括蝶形阀或门阀。阱 117 可以收集来自处理室 110 的未反应的羰基金属前驱体材料和副产物。

返回到处理室 110 中的衬底夹持器 120，如图 2 所示，三个衬底抬升钉 127（只示出了两个）被提供用于保持、提升和降低衬底 125。衬底抬升钉 127 耦合到板 123，并且可被降低到低于衬底夹持器 120 的上表面。例如采用气筒的驱动机构 129 提供了用于提升和降低板 123 的装置。衬底 125 可以经由机械转移系统（未示出）经过门阀 200 和室馈通通路 202 移入和移出处理室 110，并被衬底抬升钉 127 接收。一旦从转移系统接收到衬底 125，就可以通过降低衬底抬升钉 127 将其降低到衬底夹持器 120 的上表面。

再次参考图 2，控制器 180 包括微处理器、存储器和数字 I/O 端口，数字 I/O 端口能够生成足以传输并激活到处理系统 100 的输入以及监视来自处理系统 100 的输出的控制电压。而且，处理系统控制器 180 耦合到处理室 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 的前驱体传输系统 105；蒸汽分配温度控制系统 138；真空泵系统 118；以及衬底夹持器温度控制系统 128，并与这些系统交换信息。在真空泵系统 118 中，控制器 180 耦合到用于控制处理室 110 中的压强的自动压强控制器 115 并与之交换信息。存储在存储器中的程序被用于根据存储的工艺方案控制沉积系统 100 的前述组件。处理系统控制器 180 的一个示例是可以从 Texas, Dallas 的 Dell Corporation 得到的 DELL PRECISION WORKSTATION 610™。控制器 180 还可以实现为通用计算机、数字信号处理器等等。

控制器 180 可以位于沉积系统 100 本地，或者可以位于沉积系统 100 远处，经由因特网或内联网通信。从而，控制器 180 可以利用直接连接、内联网或因特网中的至少一种与沉积系统 100 交换数据。控制器 180 可以耦合到客户位置（即，器件制作者等）处的内联网，或者耦合到供应商位置（即，设备制造商）处的内联网。此外，另一计算机（即，控制器、服务器等）可以经由直接连接、内联网或因特网中的至少一种访问控制器

180 以交换数据。

图 3 图示了根据本发明实施例的在衬底上沉积金属层的方法。方法 300 包括, 在 302, 在沉积系统的处理室中提供衬底。例如, 沉积系统可包括上述图 1 和 2 中的沉积系统。衬底可以例如是 Si 衬底。Si 衬底可以是 n 型或 p 型的, 这取决于形成的器件的类型。衬底可以是任何尺寸的, 例如 200mm 衬底、300mm 衬底或甚至更大的衬底。根据本发明的实施例, 衬底可以是包含一个或多个过孔或沟槽或其组合的图案化衬底。在 304, 形成包含羰基金属前驱体蒸汽和 CO 气体的处理气体。处理气体还可包含载气。如上所述, 根据一个实施例, 羰基金属前驱体可以是羰基钌前驱体, 例如 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 。向羰基金属前驱体蒸汽添加 CO 气体允许增大羰基金属前驱体的蒸发温度。温度的升高增大了羰基金属前驱体的蒸汽压, 导致到处理室的羰基金属前驱体的传输增强, 因而增大了衬底上金属的沉积速率。

根据本发明的实施例, 处理气体可以通过加热羰基金属前驱体以形成羰基金属前驱体蒸汽并将 CO 气体与羰基金属前驱体蒸汽混合来形成。根据本发明的实施例, CO 气体可以在羰基金属前驱体的下游与羰基金属前驱体蒸汽混合。根据本发明的另一实施例, 可以通过使 CO 气体流经羰基金属前驱体上方或穿过羰基金属前驱体而使 CO 气体与羰基金属前驱体蒸汽混合。根据本发明的又一实施例, 处理气体可以通过额外使载气流经固态羰基金属前驱体上方或穿过固态羰基金属前驱体来形成。

在 306, 衬底被暴露于处理气体以通过热化学气相沉积工艺在衬底上沉积金属层。根据本发明的实施例, 金属层可以在约 50°C 和约 600°C 之间的衬底温度下沉积。或者, 衬底温度可以在约 300°C 和约 500°C 之间。

如本领域技术人员将意识到的, 图 3 的流程图中的每一步或每一阶段可包含一个或多个独立步骤和/或操作。因此, 在 302、304、306 中只记载了三步不应当被理解为将本发明的方法限制为只有三步或三个阶段。而且, 每个代表性步骤或阶段 302、304、306 不应当被理解为仅限于单个工艺。

图 4A-4C 示意性地示出了根据本发明实施例的图案化衬底上金属层的

形成。本领域技术人员将很容易意识到，本发明的实施例可以应用于包含一个或多个过孔或沟槽或其组合的图案化衬底。图 4A 示意性地示出了根据本发明实施例将金属层 440 沉积到图案化结构 400 上的情形。图案化结构 400 包含第一金属层 410 和含有开口 430 的图案化层 420。图案化层 420 可以例如是介电材料。开口 430 可以例如是过孔或沟槽，并且金属层 440 可例如包含 Ru 金属。

图 4B 示意性地示出了根据本发明另一实施例将金属层 460 沉积到图案化结构 402 上的情形。图案化结构 402 包含第一金属层 410 和含有开口 430 的图案化层 420。阻挡层 450 被沉积在图案化结构 402 上，并且金属层 460 被沉积在阻挡层 450 上。阻挡层 450 可例如包含含钽材料（例如，Ta、Ta_N、或 TaCN 或其中两者或更多者的组合）或钨材料（例如，W、W_N）。图案化层 420 可以例如是介电材料。开口 430 可以例如是过孔或沟槽，并且金属层 460 可例如包含 Ru 金属。图 4C 示意性地示出了在图 4B 的开口 430 中沉积 Cu 的情形。

尽管上面只详细描述了本发明的某些示例性实施例，但是本领域技术人员将很容易意识到，在示例性实施例中可以作出许多修改，而实质上不脱离本发明的新颖教导和优点。因此，所有这些修改都应当包括在本发明的范围内。

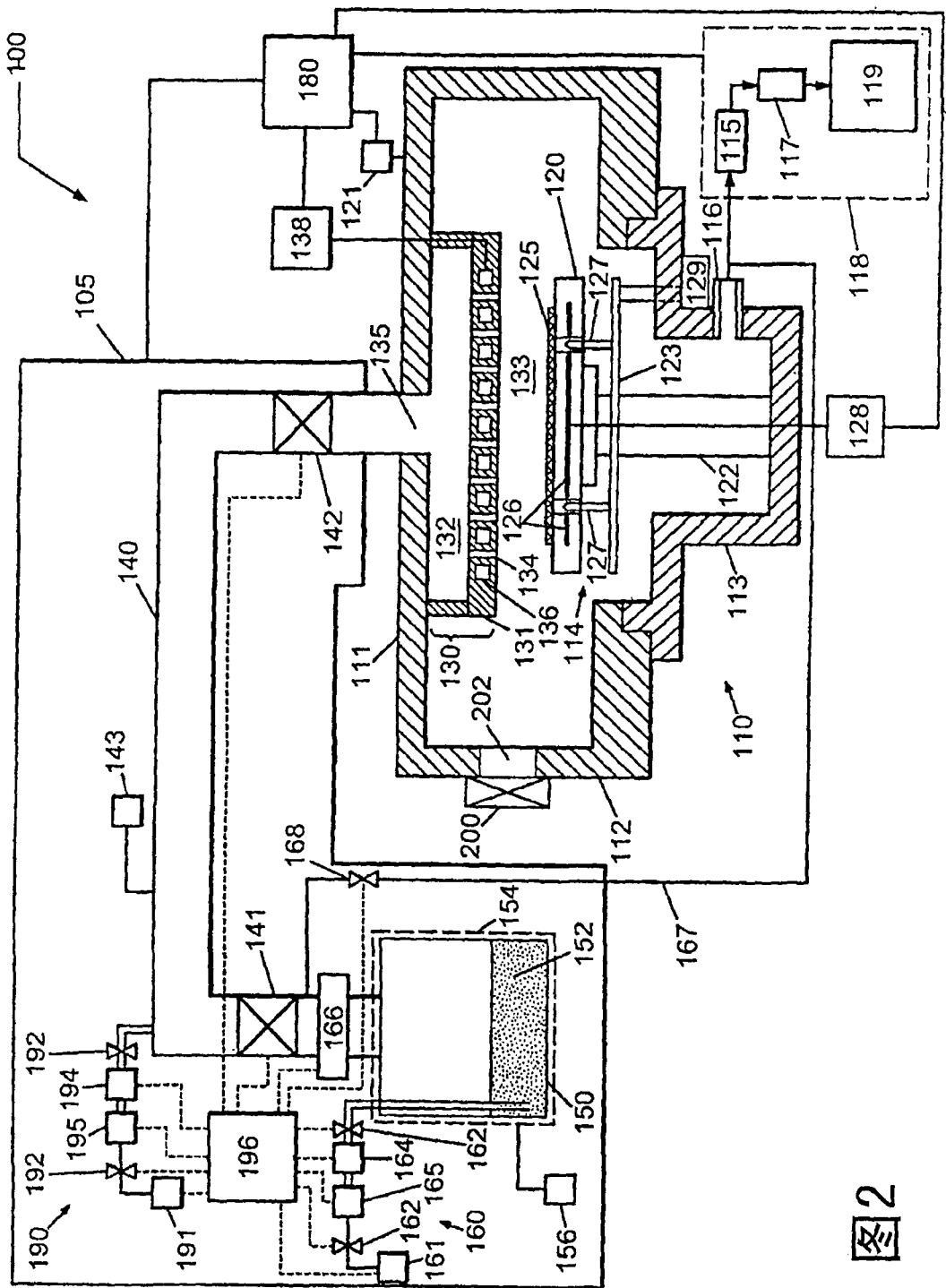


图2

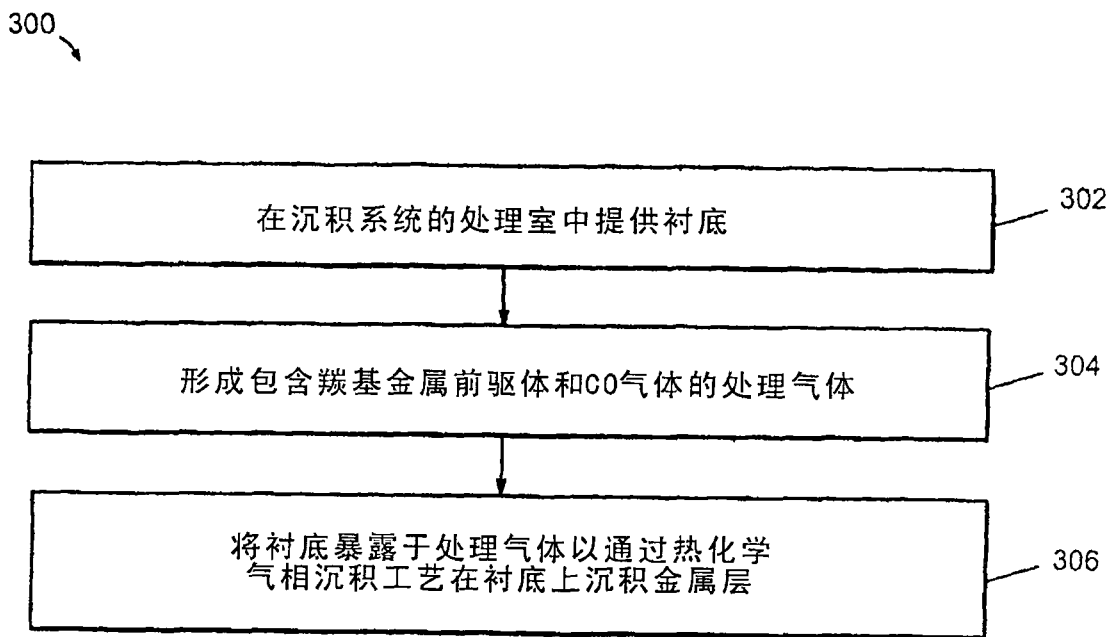


图3

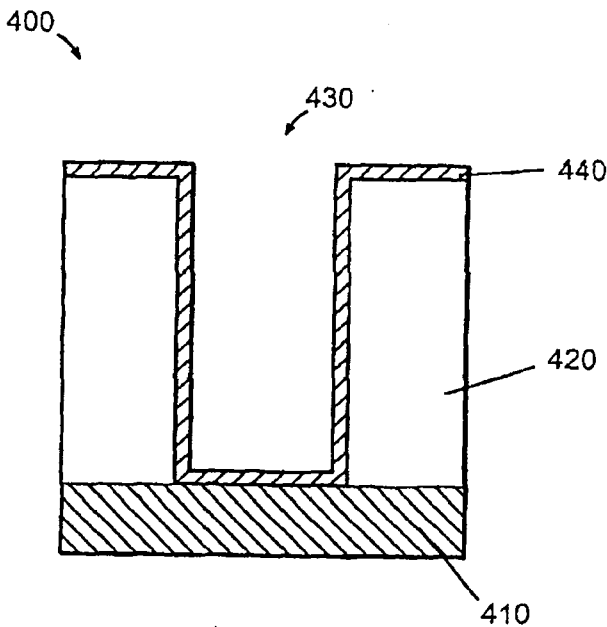


图4A

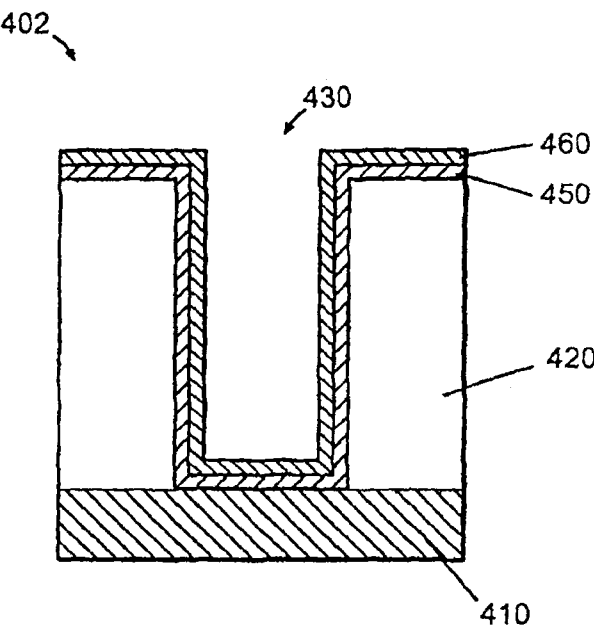


图4B

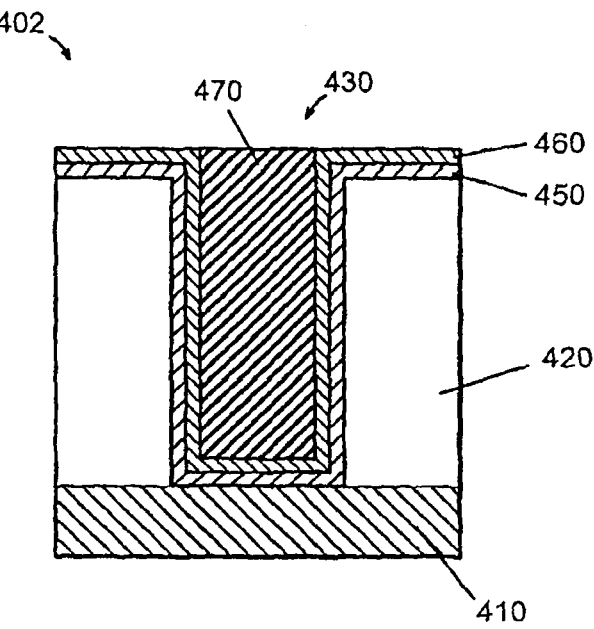


图4C