

[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 200580023292. X

[51] Int. Cl.

H01L 21/44 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

H01L 21/285 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100576474C

[22] 申请日 2005.7.19

[21] 申请号 200580023292. X

[30] 优先权

[32] 2004.7.20 [33] US [31] 60/589,402

[32] 2004.7.21 [33] US [31] 60/590,216

[32] 2005.2.19 [33] US [31] 11/061,039

[86] 国际申请 PCT/US2005/025486 2005.7.19

[87] 国际公布 WO2006/020265 英 2006.2.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.10

[73] 专利权人 应用材料股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 克里斯托夫·马卡德 王荣钧

仲 华 尼玛丽亚·梅蒂

[56] 参考文献

CN1484856A 2004.3.24

US6284646B1 2001.9.4

US2002/0106846A1 2002.8.8

Characteristics of PAALD - TaN Thin Films
Derived from TAIMATA Precursor for Copper Metalization. Jong Won et. al. Proceedings of the IEEE 2004 international interconnect technology conference. 2004

审查员 韩 冰

[74] 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司

代理人 徐金国 梁 挥

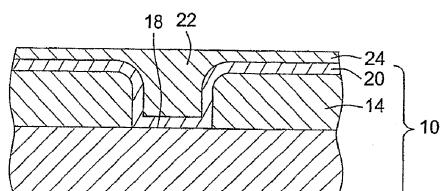
权利要求书 5 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称

以钽前驱物 TAIMATA 进行含钽材料的原子层沉积

[57] 摘要

在本发明一实施方式中，提出一种在一工艺腔室内的衬底表面上沉积含钽膜层的方法，其包括在一原子层沉积工艺(ALD)中，将衬底表面依序暴露在一含钽前驱物和至少一第二前驱物下以沉积一含钽材料。该钽前驱物一般为第三戊亚胺 - 三(二甲胺基)钽(TAIMATA)。重复进行 ALD 工艺，直到衬底上该含钽材料的厚度达到预定的厚度为止。通常，在以脉冲方式引导含钽前驱物进入工艺腔室之前，先将 TAIMATA 预热。该含钽材料可以是钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷或氧氮化钽。含钽材料可沉积为阻挡层、或通孔内的附着层、或作为源极/漏极器件的栅极。



1. 一种用于在工艺腔室内的一衬底上沉积一含钽层以形成一器件的方法，包括：

将一衬底依序暴露在一脉冲的包含有 TAIMATA 的含钽气体及一脉冲的含有至少一种第二前驱物的工艺气体下，以在该衬底上沉积一含钽材料；

在气相沉积工艺期间在该含钽材料上沉积一含钉材料，其中沉积该含钉材料包括：

将该衬底暴露在一第一原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第一含钉层；

将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺下；及

将该衬底暴露在一第二原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第二含钉层；以及

在另一沉积工艺期间在该含钉材料上沉积一含铜材料。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该含钽材料是选自由钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷、氧氮化钽、硅化钽及其衍生物和其组合所组成的材料中。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，该含铜材料通过一物理气相工艺沉积。

4. 一种通过在一工艺腔室的一衬底上沉积一含钽层以形成一器件的方法，其特征在于，包括：

在一原子层沉积工艺中将衬底暴露在一含有 TAIMATA 的含钽气体及至少一种第二前驱物的工艺气体下，以在该衬底上沉积一含钽材料；

利用原子层沉积工艺在该含钽材料上沉积一含钉材料的第一层；

将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺下；

利用原子层沉积工艺在该衬底上沉积该含钉材料的第二层；以及在该含钉材料上沉积一含铜材料。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，该含钽材料是选自由钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷、氧氮化钽、硅化钽及其衍生物和其组合所组成材料中。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，该含铜材料是由一物理气相沉积工艺沉积。

7. 一种在工艺腔室内在一衬底上形成一钽阻挡层的方法，其特征在于，包括：

将一包含 TAIMATA 的钽前驱物加热到一预定温度以形成一含钽气体；

将该含钽气体流入该工艺腔室中；

该含钽气体被吸附在一衬底上以形成一含钽层；

使用一清除气体清洁工艺腔室；

将至少一种含有第二种元素的气体流入该工艺腔室中；

使该至少一种含有第二种元素的气体和该含钽层反应以形成一钽材料；

使用该清除气体清洁该工艺腔室；以及

在气相沉积工艺期间在所述钽材料上沉积钉材料，其中沉积该钉材料包括：

将该衬底暴露在一第一原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第一含钉层；

将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺下；及

将该衬底暴露在一第二原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第二含钉层。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，该预定温度是介于 50℃到 80℃之间。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，将该衬底加热到一介于 250℃到 400℃之间的温度。

10. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，该至少一种含有第二种元素的气体包括选自一氮前驱物、一硅前驱物、一硼前驱物、一磷前驱物及其组合所组成的组中的化合物。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，该氮前驱物是选自由氨、原子氮、联胺、甲基联胺、二甲基联胺及其衍生物和其组合所组成的组中。

12. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，该硅前驱物是选自由硅烷、二硅烷、甲基硅烷、六甲基二硅烷、四氯硅烷、六氯二硅烷及其衍生物和其组合所组成的组中。

13. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，该钽阻挡层的厚度介于 10Å 到 30Å 之间的范围。

14. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，在该钉材料上沉积有一金属层，该金属层中包含一选自由铜、钨、铝及其合金和其组合组成的组的金属。

15. 一种在一工艺腔室内的一衬底上形成一含钽层的方法，其特征在于，包括：

通过将一蒸发器中的 TAIMATA 液态前驱物暴露在一已加热的载气流中，来形成一具有一预定温度的含钽气体；

将该衬底暴露在一原子层沉积工艺下，该原子层沉积工艺包含一脉冲的该含钽气体、一脉冲的一含氮气体和一脉冲的一含硅气体；

通过重复该原子层沉积工艺以形成一含钽材料达到一预定厚度；以及在该含钽材料上沉积一金属，其中沉积该金属包括：

利用原子层沉积工艺在该含钽材料上沉积该金属的第一层；

将该衬底暴露在等离子体蚀刻工艺下；以及

利用原子层沉积工艺在该衬底上沉积该金属的第二层，

其中该金属包含一选自由钽和钌所组成的组的金属。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，该预定温度是介于 50℃ 到 80℃ 之间。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，将该衬底加热至一介于 250℃ 到 400℃ 之间的温度。

18. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，该含氮气体包含一氮前驱物，该氮前驱物选自由氨、原子氮、联胺、甲基联胺、二甲基联胺及其衍生物和其组合所组成的组中。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，该含硅气体包含一硅前驱物，该硅前驱物选自由硅烷、二硅烷、甲基硅烷、六甲基二硅烷、四氯硅烷、六氯二硅烷及其衍生物和其组合所组成的组中。

20. 根据权利要求 19 所述的方法，其特征在于，该预定厚度介于 10Å 到 30Å 之间。

21. 一种在一工艺腔室内的衬底上沉积一含钽层以形成一器件的方法，其特征在于，包括：

将该衬底依次暴露在一脉冲的含有 TAIMATA 的含钽气体及一脉冲的含有至少一种第二前驱物的工艺气体下；

在该衬底上沉积一含钽材料；

重复该暴露步骤直到该含钽材料达到一预定厚度为止；以及

在该含钽材料上沉积一含钉层，其中沉积该含钉层包括：

将该衬底暴露在一第一原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第一含钉层；

将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺下；及

将该衬底暴露在一第二原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第二含钉层。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，将该含钽气体加热到一介于 50℃ 到 80℃ 之间的预定温度。

23. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，将该衬底加热至一介于 250℃ 到 400℃ 之间的温度。

24. 根据权利要求 22 所述的方法，其特征在于，该至少一种第二前驱物选自由一氮前驱物、一硅前驱物、一硼前驱物、一磷前驱物及其组合所组成的组中。

25. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，该氮前驱物选自由氨、原子氮、联胺、甲基联胺、二甲基联胺及其衍生物和其组合所组成的组中。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，该硅前驱物选自由硅烷、二硅烷、甲基硅烷、六甲基二硅烷、四氯硅烷、六氯二硅烷及其衍生物和其组合所组成的组中。

27. 根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，该预定厚度介于 10Å 到 30Å 之间。

28. 根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于，该含钽材料选自由钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷、氧氮化钽、硅化钽及其衍生物和其组合所组成的组中。

29. 一种在一工艺腔室内的一衬底上沉积一含钽栅极层的方法，其特征在于，包括：

将衬底暴露在一原子层沉积循环工艺下，该原子层沉积循环工艺包括一含

有 TAIMATA 的含钽气体脉冲、一氮前驱物脉冲和一第三前驱物脉冲，以生成一含钽材料，其中该第三前驱物选自由一硅前驱物、一硼前驱物、一磷前驱物及其组合组成的群组；

重复该原子层沉积循环工艺直到该含钽材料达到一预定厚度为止；以及在该含钽材料上沉积一含钉层，其中沉积该含钉层包括：

将该衬底暴露在一第一原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第一含钉层；

将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺下；及

将该衬底暴露在一第二原子层沉积工艺下，以在该衬底上沉积一第二含钉层。

30. 根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，一金属接触层沉积在该含钽材料上。

31. 根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，该预定厚度介于 40\AA 到 200\AA 之间。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其特征在于，该含钽材料选自由氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷及其衍生物和其组合所组成的组中。

33. 根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于，该含钽材料是氮化钽硅并且硅前驱物选自由硅烷、乙硅烷及甲基硅烷所组成的组中。

34. 根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于，该含钽材料是氮化钽硼并且硼前驱物包含乙硼烷。

35. 根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于，该含钽材料是氮化钽磷并且磷前驱物包含膦。

以钽前驱物 TAIMATA 进行含钽材料的原子层沉积

技术领域

本发明的实施方式涉及电子器件的制造，更具体地，本发明的实施方式涉及对通过连续沉积技术在衬底上沉积含钽金属层的沉积工艺的改进。

背景技术

电子器件工业和半导体工业，在不断努力增大产量的同时，也致力于研究大面积衬底上的沉积层均匀性，这些因素连同新材料，可提高衬底上每一单位面积的集成电路数量，当集成电路数量增加后，对沉积层特性相关的均匀性和工艺控制的要求也相对提高。在多层集成电路中，形成诸如钽、氮化钽和氮化钽硅的含钽金属层，对工艺控制而言，特别是接触反应形成技术而言，是一大挑战。

通过在绝缘材料的表面开口（如，通孔）上沉积导电互连材料可形成接触点，该绝缘材料位于两个间隔一段距离的导电层之间。铜是最常用的导电互连材料，但是铜会扩散进入邻近层，如介电层中。使得介电层可以导电，最终导致器件功能失效，因此，需要使用阻挡材料以控制铜扩散。

使用溅镀钽和反应性溅镀氮化钽而生成的阻挡层，其表现出可以控制铜扩散的性能，示例性的性能包括高导电性、高热稳定性并且可以阻挡外来原子的扩散进入。物理气相沉积法（PVD）和原子层沉积法（ALD）两种工艺，被用来制造具有小尺寸特征（如约 90 nm 宽）和约 5:1 的高深宽比(aspect ratio)的钽或氮化钽沉积层。然而，一般认为 PVD 工艺可达沉积层的尺寸和深宽比的该极限，而 ALD 工艺，则被预期为下一代的技术，用以制出特征尺寸 45nm 宽和约 10:1 的高深宽比的沉积层。而且，ALD 工艺比 PVD 工艺更容易在内含有底切的特征上沉积含钽薄膜。

在现有的化学气相沉积法（CVD）或 ALD 工艺中，有人试图使用传统钽的前驱物，沉积含钽薄膜。传统的钽前驱物，包括氯化钽（ $TaCl_5$ ）和各种金属有机物，诸如 五（二乙胺基）钽（PDEAT）、五（二甲胺基）钽（PDMAT）、

第三丁亚胺三(二乙胺基)钽(TBTDEAT)和第三丁亚胺三(二甲胺基)钽(TBTDMAT)，然而，传统的钽前驱物可能在沉积过程中存在不足。使用前驱物 $TaCl_5$ ，至少需要三次循环工艺，并且要用到各种自由基化学品(如原子氢或原子氮)，才能制得钽或氮化钽薄膜。使用 $TaCl_5$ ，也会使含钽薄膜被氯污染。使用含钽有机物为钽源，虽然不受氯污染，但沉积层中可能含有高量的碳的不希望出现的性质。

因此，需要发展一种具有表面高度平整性、低度污染和具有高深宽比等特征的含钽沉积膜工艺。

发明内容

在这里描述的许多工艺，都使用钽的前驱物，第三戊亚胺-三(二甲胺基)钽(TAIMATA，(^tAmylN) $Ta(NMe_2)_3$)，其中^tAmyl是第三戊基($C_5H_{11}-$ 或 $CH_3CH_2C(CH_3)_2-$)。在一实施例方式，提供一种通过在工艺腔室中将含钽材料沉积在衬底上以制造器件的方法，其包括依序将一衬底暴露在一含钽气体脉冲及一工艺气体脉冲下，以在该衬底上沉积一含钽薄膜，其中该含钽气体脉冲包含TAIMATA，且该工艺气体脉冲包含至少一种第二前驱物；及沉积一含钌材料在该含钽薄膜上及沉积一含铜材料在该含钌薄膜上。所沉积的含钽材料可包括钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷、氧氮化钽、硅化钽及其衍生物或其组合。在一示例里，该含钌材料使用ALD工艺来沉积，但是该含铜材料则是使用PWD工艺进行沉积。在另一示例中，首先是将该衬底暴露在第一ALD工艺中以将含钌材料沉积在衬底上，接着再将该衬底暴露在一等离子体蚀刻工艺中，再接着将该衬底暴露在第二ALD工艺中，以沉积附加的含钌材料到衬底上。

在另一实施方式中，提供一种通过在工艺腔室中在衬底上沉积一含钽材料以制造出器件的方法，该方法包括将一衬底暴露在一ALD工艺下，其含有一包含TAIMATA的含钽气体，及一包含至少一种第二前驱物(secondary precursor)的工艺气体，以在该衬底上沉积出一含钽薄膜。该工艺还包含将该衬底暴露至一等离子体蚀刻工艺下，在该含钽薄膜上沉积一内含金属的材料，以及在该内含金属的材料上沉积含铜材料。该含金属的材料可包括铜、钨、铝、钽、钛、钌、和以上金属的合金或其组合。示例包括使用PWD工艺在衬底上

沉积含铜材料和使用 ALD 工艺或 PVD 工艺沉积含金属的材料。

在一实施例中，提供一种在一工艺腔室的一衬底上生成一钽阻挡层的方法，该方法包括将包含 TAIMATA 的钽前驱物加热到一预定温度，以生成一含钽气体，并将该含钽气体通入至工艺腔室中。该含钽气体被吸附在衬底上并形成一含钽层。该方法还包括以一清除气体来清洁工艺腔室，将一内含至少一第二种元素的气体通入该工艺腔室中，并使该内含至少一第二种元素的气体与该含钽层反应，以形成该钽阻挡层，再继续以该清除气体清洁该工艺腔室。TAIMATA 可以加热到一介于约 50°C 到约 80°C 间的预定温度。

在另一实施例中，提供一种通过在一工艺腔室中的一衬底上生成一含钽材料而形成一器件的方法，其包含在一蒸发器中与一载气一起将一 TAIMATA 前驱物液体加热到一预定温度下而生成一含钽气体的步骤。该方法还包括将该衬底暴露至一原子层沉积 (ALD) 工艺下，该 ALD 工艺包含一含钽气体脉冲、一含氮气体脉冲和一含硅气体脉冲。重复该 ALD 工艺，直到将该含钽材料沉积到一预定厚度为止。

在另一实施例中，提供一种在一工艺腔室中的一衬底上沉积一含钽材料的方法，其包含将基板依序暴露在一含有 TAIMATA 的含钽气体脉冲及一含有至少一种第二前驱物的工艺气体脉冲下，以在该衬底上沉积一含钽层。重复该将衬底暴露于反应气体脉冲的步骤，直到含钽膜层达到一预定的厚度，然后，在该含钽膜层上沉积一金属层。

在另一实施例中，提供一种位于一工艺腔室中的衬底上沉积一含钽栅材料的方法，其包括将衬底暴露在一 ALD 循环工艺下，该 ALD 循环工艺包括一含有 TAIMATA 的含钽气体脉冲、一氮前驱物脉冲和一第三前驱物脉冲，以生成一含钽材料。该第三前驱物可包括一硅前驱物、一硼前驱物、一磷前驱物或其组合。重复该 ALD 循环工艺直到该含钽材料层达到一预定的厚度。

附图说明

因此通过以上的描述方式，可详细了解本发明的特征。对以上扼要说明的本发明更加具体的描述，可参考在附图中描述的实施例。然而，请注意附图只描述本发明代表性的实施方式，并因此不能认为对本发明范围的限定，本发明可包括其它同样有效的实施方式。

图 1 为依据本发明所述一实施例在沉积一阻挡层之前的一衬底的详细横截面图；

图 2 为依据本发明所述一实施例在沉积一阻挡层和一金属接触窗之后上述图 1 所示衬底的详细横截面图；

图 3 为依据本发明所述一实施例沉积一含钽层的方法的流程图；

图 4 为依据所述本发明另一实施例沉积一含钽层的方法的流程图；以及图 5 为含有依据本发明所述一实施例的含钽栅极的衬底的详细横截面图。

具体实施方式

本发明实施例包括用以在一衬底表面上沉积一含钽材料的原子层沉积 (ALD) 工艺。该 (ALD) 工艺，包括依序将衬底表面暴露于一含钽前驱物和至少一第二化合物(如，氮前驱物和/或硅前驱物)下。该工艺通常使用三丁戊亚胺-三 (二甲胺基) 钽 (TAIMATA) 作为钽前驱物。所沉积的含钽材料可包括钽、氮化钽、氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷或氧氮化钽。

参照图 1，衬底 10 为一示例性结构，其上沉积有一含钽层。衬底 10 包含一晶圆 12，其上可沉积有一层或多层薄膜，如层 14 所示。晶圆 12 由适合于半导体工艺的诸如硅的材料所形成。该层 14 是可由合适的介电材料或导电材料制成，优选地，层 14 由一诸如含硅材料的介电材料形成。层 14 还可包括一通孔 16 其可暴露出晶圆 12 的一区域 18。

参照图 2，形成在层 14 并在该区域 18 内的为一阻挡层 20，其含有通过本文所述的工艺沉积的含钽材料。在一示例中，阻挡层 20 通过将衬底 10 依序暴露于一钽前驱物和至少一第二元素的前驱物如氮前驱物和/或硅前驱物下，由氮化钽或氮化钽硅所构成。虽然不必须，但阻挡层 20 可包含多种化合物的单沉积层，如氮化钽或钽金属。氮化钽阻挡层 20 和通孔 16 的轮廓一致，并覆盖区域 18 和层 14。一接点 22 通过在阻挡层 20 上沉积金属层 24 及填满通孔 16 的方式形成。金属层 24 可由标准技术（如 ALD、PVD、CVD、无电电镀、电镀或以上技术的组合运用）形成，该工艺包括种晶生成和/或孔洞填满。金属层 24 是一导电金属，包括铜、钨、铝、钽、钛、钌、银、或上述金属的合金或以上金属及合金的组合。优选地，金属层 24 包含铜或一含铜合金。

在一示例中，阻挡层 20 可作为种晶层以促进利用电镀或 ALD 技术来生成

金属层 24。阻挡层 20 应具有好的覆盖率(step coverage)、厚度均匀、高导电性和具阻挡铜扩散的能力。阻挡层 20 连续应用以下将详细描述的原子层沉积法沉积而成。

连续应用许多沉积技术以形成阻挡层 20 的一示例，其包括将衬底 10 暴露在通过蒸发液态的钽前驱物 TAIMATA 产生的含钽气体中。在此所用的“TAIMATA”，其化学名称为第三丁戊亚胺-三(二甲胺基)钽，^tAmyl 为第三丁基团 ($C_5H_{11}-$ 或 $CH_3CH_2C(CH_3)_2-$)，含钽气体是将放在蒸发室、发泡室(bubbler)或安瓶(ampoule)中的液态 TAIMATA，加热到 30°C 而形成，比较常用的温度范围是约 50°C 到约 80°C，可将载气流经或把气泡通入已经预热的 TAIMATA 液中，来产生含钽气体。

将衬底 10 放入工艺腔室中，并加热至大约 200°C 到 500°C 之间，优选地在 250°C 到 400°C 之间，更优选地在 330°C 到 360°C 之间。工艺腔室中的环境经过控制，可加压至约 1 毫托 (mTorr) 到 100 托 (Torr) 之间，优选地在 1 Torr 到 10 Torr 之间，更优选地为 2 Torr 到 5 Torr 之间。衬底 10 被暴露在包含有一含钽气体和一载气的工艺气体中。在此所用的载气和/或清除气体可以是 Ar、He、N₂、H₂、含氢的混合气体(forming gas)或以上气体的组合。在衬底 10 上形成一含钽沉积层，该含钽层的表面，推测含有胺基 (-NMe₂) 和亚胺基 (=N^tAmyl) 的配位基。

在一示例中，将含钽层暴露在另外一种包括有一含氮气体和一载气的工艺气体内，以在钽沉积层上面形成一氮化钽的阻挡层 20。在此实例中，该含氮气体可包含氨气和载气。一般认为该含钽层表面的胺基和亚胺基配位基与氨气作用并形成各种副产物，该副产物包括自由基(如，胺基(NH₂)、甲胺基(NMe₂)、戊胺基(N^tAmyl)、氢戊胺基(HN^tAmyl)、戊基(^tAmyl))、戊烯、胺类(如，二甲胺(NMe₂)或戊胺(H₂N^tAmyl))、联(二甲胺)((Me₂N₂)₂)、氢(H₂)和其它的化学物质。使用这种方法，可在衬底 10 的表面上沉积氮化钽层。

阻挡层 20 是一种含钽化合物，在一优选的实施方式中，该含钽化合物是氮化钽或氮化硅钽。一沉积工艺实例可生成具有化学式为 TaN_x 的氮化钽，其中 x 的范围约在 0.4 到 2.0 之间。氮化钽经常衍生自包括 TaN、Ta₃N₅、Ta₂N 或 Ta₆N_{2.57} 在内的实验式中。含钽化合物是以非晶形或结晶材料方式被沉积。ALD 原子层沉积法可在沉积含钽化合物时，控制化合物中的原子数目配比

(stoichiometry control)。在沉积工艺之后，不同的工艺可能会改变原子数目间的配比，如 Ta₃N₅ 在退火过程中会生成 TaN。在沉积过程中，改变各前驱物的比例，可用于控制含钽化合物中原子数目间的配比。

在另一沉积工艺示例中，氮化钽硅的化学式可为 TaSi_yN_x，x 的范围约在 0.4 到 2.0 之间，y 的范围约在 0.1 到 1.0 之间。在其它示例中，由所述沉积工艺制造的含钽化合物包括钽、氮化钽磷、氮化钽硼、硅化钽、氧化钽、氧氮化钽、硅酸钽、硼化钽、磷化钽、或是其衍生物。

前驱物重要的特性在于具有合适的气压，沉积前驱物可在环境温度和气压下为气态、液态或固态。然而，在 ALD 工艺腔室中，前驱物先被汽化成气体或等离子体。前驱物通常在预热后，再被导入工艺腔室内。

虽然 TAIMATA 是优选的含钽前驱物，但有许多钽前驱物，在加热后可以形成含钽气体，钽前驱物可包括诸如以下的配位基，例如，烷胺基类、烷亚胺基类、环戊二烯基类、卤素基类、烷基类、烷氧基类和以上基团的组合。可作为钽前驱物的烷胺基钽化合物包括 (RR' N)₅Ta，R 或 R' 各自代表氢、甲基、乙基、丙基或丁基。可作为钽前驱物的烷亚胺基钽化合物包括 (RN)(R'R" N)₃Ta，其中 R、R' 或 R" 各自代表氢、甲基 (Me)、乙基 (Et)、丙基 (Pr)、丁基 (Bu) 或戊基 (amyl)。具体的钽前驱物包括 (^tAmylN) Ta (NMe₂)₃、(^tAmylN) Ta (NEt₂)₃、(^tAmylN) Ta (NMeEt)₃、(^tBuN) Ta (NMe₂)₃、(^tBuN) Ta (NEt₂)₃、(^tBuN) Ta (NMeEt)₃、(Et₂N)₅Ta、(Me₂N)₅Ta、(EtMeN)₅Ta、(Me₅C₅) TaCl₄、(acac) (EtO)₄Ta、Br₅Ta、Cl₅Ta、I₅Ta、F₅Ta、(NO₃)₅Ta、(^tBuO)₅Ta、(ⁱPrO)₅Ta、(EtO)₅Ta、(MeO)₅Ta 或它们的衍生物。优选地，该钽前驱物为戊亚胺基化合物，如 (^tAmylN) Ta (NMe₂)₃、(^tAmylN) Ta (NEt₂)₃ 或 (^tAmylN) Ta (NMeEt)₃。

可用含氮化合物或氮前驱物来沉积含钽层，如氮化钽、氮化钽硼、氮化钽硅、氮化钽磷或氧氮化钽。氮前驱物包含但不限定下列化学物，如氨 (NH₃)、联胺 (N₂H₄)、甲基联胺 ((CH₃)HN₂H₂)、二甲基联胺 ((CH₃)₂N₂H₂)、第三丁基联胺 (C₄H₉N₂H₃)、苯基联胺 (C₆H₅N₂H₃)、其它联胺衍生物、胺类、氮等离子体源 (如 N₂、N₂/H₂、NH₃、或联胺等离子体)；2,2' -偶氮第三丁基烷 ((CH₃)₆C₂N₂)、有机或烷基叠氮烷，如叠氮甲烷 (CH₃N₃)、叠

氮乙烷 ($C_2H_5N_3$)、叠氮硅三甲烷 (Me_3SiN_3)、无机的叠氮化物 (如 NaN_3 、 Cp_2CoN_3) 或其它合适的氮源。可由热、热线和/或等离子体来产生含自由基的氮化合物, 如 N_3 、 N_2 、 N 、 NH 或 NH_2 产生。等离子体可在原位 (如, 在工艺腔室) 或在远程处 (如, 远程等离子体源) 生成。氨和联胺是较常选用的氮前驱物。

可用含硅化合物或硅前驱物来沉积含钽材料, 如氮化钽硅、硅酸钽或硅化钽。硅前驱物包括硅烷、卤化硅烷和有机硅烷。硅烷包括硅烷 (SiH_4) 和实验式为 $Si_xH_{(2x+2)}$ 的高阶硅烷如乙硅烷 (Si_2H_6)、丙硅烷 (Si_3H_8) 和四硅烷 (Si_4H_{10}) 和其它的硅烷。卤化硅烷包括实验式为 $X'_{y}Si_xH_{(2x+2-y)}$ 的化合物, X' 代表 F、Cl、Br、或 I, 如六氯二硅烷 (Si_2Cl_6)、四氯硅烷 ($SiCl_4$)、二氯硅甲烷 (Cl_2SiH_2) 和三氯硅甲烷 (Cl_3SiH)。有机硅化物包括实验式为 $R_y Si_xH_{(2x+2-y)}$, R 为甲基、乙基、丙基、或丁基, 如甲基硅烷 ((CH_3) SiH_3)、二甲基硅烷 ((CH_3) $_2SiH_2$)、乙基硅烷 ((C_2H_5) SiH_3)、甲基二硅烷 ((CH_3) $_2Si_2H_5$)、二甲基二硅烷 ((CH_3) $_2Si_2H_5$) 和六甲基二硅烷 ((CH_3) $_6Si_2$)。优选的硅源包括硅烷、乙硅烷和甲基硅烷。

其它可用以沉积含钽材料的反应性的气体, 包括各种氧源和还原剂, 可在 ALD 工艺中加入氧源而形成含钽材料, 如硅酸钽、氧化钽或氧化钽。氧源或氧前驱物, 包括原子态 O、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、有机过氧化物、上述化合物的衍生物或混合物。在 ALD 工艺中, 可加入还原剂以形成含钽材料, 如金属钽、氮化钽硼或氮化钽磷。还原剂则有甲硼烷 (BH_3)、二硼烷 (B_2H_6)、烷基硼类 (如 Et_3B)、膦 (PH_3)、氢气 (H_2)、上述化合物的衍生物或混合物。

“原子层沉积法(atomic layer deposition, ALD)”或“循环沉积法”, 在此是指循序引入两个或更多的反应化合物, 以将材料沉积在衬底上。这两个、三个或更多的反应化合物, 可以交替地导入工艺腔室的反应区里。通常, 每一个反应化合物在间隔一段时间后, 分别被导入反应区, 以使各反应化合物可以附着于衬底表面, 和/或在衬底表面产生反应。在一方面中, 将一第一前驱物或化合物 A (如钽前驱物), 脉冲式地导入反应区中, 接着间隔以一第一时间间隔。接着, 将一第二前驱物或化合物 B (如氮前驱物), 也以脉冲式地导入反应区, 并接续一第二时间间隔。在每一次时间间隔中, 导入一种清除气体, 瞬

如氮气，以清洁反应区，并除去反应区中残留的反应物或副产物。或者，在整个沉积工艺中，不停的导入清除气体，从而在添加两种反应化合物之间的空档，只有清除气体流经反应区。反应物交替地以脉冲方式导入反应区，直到在衬底上形成成获得预期的薄膜或者预期的薄膜厚度。另一种 ALD 工艺，是把化合物 A、清洁气体、化合物 B、清洁气体，以循环的脉冲方式导入反应区，该循环可以由化合物 A 或化合物 B 开始，并继续该循环的各个顺序，直到获得预期的薄膜厚度为止。在另一实施例中，是将含有化合物 A 的第一前驱物、含有化合物 B 的第二前驱物和含有化合物 C 的第三前驱物（如硅前驱物），各分别以脉冲方式导入工艺腔室中。一方面，该 ALD 循环工艺包括将衬底连续暴露到该含有化合物 A 的第一前驱物、该含有化合物 B 的第二前驱物、该含有化合物 C 的第三前驱物及该含有化合物 B 的第二前驱物中以形成薄膜。或者，在脉冲式地导入该第一前驱物时，在时间上，和脉冲式地导入该第二前驱物的时间重叠，而脉冲式地导入第三前驱物的时间则和导入该第一前驱物的时间彼此不重叠，也不和导入该第二前驱物的时间重叠。

“脉冲(pulse)”一词，在此是指某一数量的特定化合物以间歇和非连续的方式被导入工艺腔室的反应区，每一脉冲中一特定化合物的导入量，依该脉冲在反应区中停留的时间长短而定。许多因素决定脉冲在反应区的停留时间，如使用的工艺腔室体积大小、相连的真空系统、衬底大小、衬底表面的图案密度（如，深宽比值）和特定化合物本身的挥发性质/反应性质。“半反应(half-reaction)”一词在此是指一前驱物的脉冲式导入步骤和一相继的清除气体的脉冲式地导入步骤。

在此所描述的工艺的实施例可在各种衬底表面和衬底上沉积含钽材料，例如，氮化钽或氮化钽硅。“衬底表面(substrate surface)”，是指任何衬底和通过薄膜工艺所完成而形成于一衬底上的材料层表面。举例来说，可在其上进行薄膜工艺的衬底表面材料包括硅、氧化硅、应变硅(strained silicon)、绝缘层上覆硅材(SOI)、掺杂碳的氧化硅、氮化硅、掺杂硅、锗、砷化镓、玻璃、蓝宝石和其它依实际应用而决定的材料。掺杂碳的氧化硅如 SiO_xC_y ，可使用旋涂工艺或气相沉积工艺进行沉积，例如以位于加州圣塔克拉市的应用材料公司所出品的 BLACK DIAMONDTM 低-k 介电材料，来进行沉积。可使用各种尺寸的衬底，如直径 200 mm 或 300 mm 的圆形晶圆和长方形或四方形平板。在此

描述的工艺实施例，是把含钽化合物沉积到衬底和其它材料的表面上，特别是硅和含硅材料的表面。本发明的实施例所指的衬底，包括晶体硅（如 Si<100>或 Si<111>）、玻璃、氧化硅、具拉应变硅(strained silicon)、硅镓、掺杂或未掺杂的多晶硅、掺杂或未掺杂的硅片氮化硅。衬底表面可能须作研磨、蚀刻、还原、氧化、羟化、退火和/或烘烤等预处理。

图 3 和图 4 说明使用 ALD 工艺或类似的循环沉积技术，形成氮化钽的制作过程。该 TAIMATA 前驱物在通入一 ALD 工艺腔室中，可先在一蒸发室、发泡室或安瓶中进行加热。TAIMATA 可被加热到至少 30°C，较常用的温度范围大约为 45°C 到 90°C 之间，更合适的温度范围大约为 50°C 到 80°C 之间，如 70°C 左右。预热的 TAIMATA 前驱物比常温的 TAIMATA 前驱物，在载气中可更为完整的保存下来。在沉积工艺中，衬底被加热到约 200°C 到 500°C 之间，较常用的温度范围大约为 250°C 到 400°C 之间，更合适的温度范围大约为 330°C 到 360°C 之间。工艺腔室的温度，不同区域会有不同的温度，但和衬底的温度大致相同。对工艺腔室里的环境条件可加以控制，其压力调整到约 1m Torr 到 100 Torr 之间，较常用的压力范围大约为 1 Torr 到 10 Torr 之间，更合适的压力范围大约为 2 Torr 到 5 Torr 之间。在其它例子中，需使可使用不同的温度和不同的压力于沉积工艺中。

为清楚和容易描述起见，进一步说明使用循环沉积相关技术，沉积氮化钽阻挡层的方法。将含钽化合物，如 TAIMATA，以脉冲方式导入工艺腔室。钽前驱物可通过一载气和清除气体的帮助，而导入至工艺腔室，这些载气和清除气体可包括，但不限于氦、氩、氮、氢、合成气体或以上气体的组合。含氮化合物的脉冲，如氨气，也以脉冲方式被导入至工艺腔室。也可使用一载气来传送该含氮化合物。一方面，可由一气源（如钢瓶或内部装置）在含钽化合物脉冲和含氮化合物(作为一载气)脉冲之间，连续供应可作为清除气体的气体至工艺腔室中。另一方面，在含钽化合物和含氮化合物各以脉冲方式被导入工艺腔室之后，将清除气体以脉冲方式导入工艺腔室。此外，在每一个沉积步骤或半工艺中，可通入一恒定量的清除气体和载气到工艺腔室中。

在图 3 的工艺 300 中，将一恒定量的载气导入工艺腔室中，在步骤 302 中，将工艺腔室中的温度和压力等条件加以调整。在沉积过程里，可将衬底温度维持在略低于一选用的含钽前驱物(如， TAIMATA)的热分解温度。在步骤

304 中，当载气流开始进入工艺腔室并横扫过衬底面时，氮化钽层开始形成。在步骤 306 中，将钽前驱物以脉冲方式导入工艺腔室，钽前驱物以脉冲方式流入载气中，一单层的含钽化合物被吸附在衬底表面上，剩余的钽前驱物由清除气体和/或以抽真空的方式除去。在步骤 308 中，继续将载气通到衬底上，一含氮化合物以脉冲方式导入载气中。氮前驱物(如氨)与被吸附的含钽化合物起反应，在衬底表面形成氮化钽薄膜。多余的氮前驱物和副产物(如有机化合物)由清除气体和/或以抽真空的方式除去。在步骤 310 中，如果氮化钽层达到期望的厚度，沉积工艺停止在步骤 312。步骤 304-310 将一直循环进行，直到氮化钽层的厚度，达到期望值。在一实施例中，TAIMATA 和氨连续以脉冲方式被导入至工艺腔室，在 40 个循环后，氮化钽沉积层的厚度才达到约 20Å。

形成氮化钽层的工艺 300 还可有另一方法，其开始是在衬底上先吸收一单层的含氮化合物，接着沉积一单层的含钽化合物。此外，在其它例子中，在脉冲式导入两个反应气体之间，单独使用泵抽真空或使用清除气体，或两者同时使用，以防止反应气体混合在一起。

在一示例中，将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到 360°C 之间，并且工艺腔室的压力，约在 2 Torr 到 4 Torr 之间。一氮载气流经衬底上，其流速约在 1000 sccm (每分钟标准状况下气体立方厘米数) 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为 1500 sccm。以约 200 sccm 到 2000 sccm 间之流速，较佳是 500 sccm。将 TAIMATA 加热到 70°C。将含有 TAIMATA 的工艺气体引导至衬底表面，接触时间为约 0.1 秒到 3.0 之间，优选地为约 0.25 秒到 1.5 秒，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入的 TAIMATA 和衬底接触后，继续通入载气，以清洁工艺腔室，其清除时间为约 0.2 秒到 5.0 之间，较优选地为约 0.25 秒到 1.5 秒，更优选地为 1.0 秒。在执行清除步骤时，一真空系统用来除去残留的 TAIMATA，接下来，一含有氨的含氮工艺气体，以脉冲方式被导入至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含氮前驱物，也可以只是含氮前驱物。在一示例中，工艺气体中含有氨和氮气，含氨的工艺气体以约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，优选地流速为 1500 sccm 的流速被导入至衬底表面，其接触时间为约 0.1 秒到 3.0 之间，较优选地为约 0.25 秒到 1.0 秒，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，继续通入载气，其通入的时间为约 0.2 秒到 5.0 之间，较优选地为约 0.25 秒到 1.5 秒，更优选地为 1.0 秒。一真空系统用来除

去任何残留的氮前驱物和/或在反应期间所产生的副产物。重复执行 ALD 循环工艺，直至获得预定厚度的诸如氮化钽的含钽层为止，该厚度约 5Å 到 200Å 之间，优选地为约 10Å 到 30Å，如阻挡层的厚度约为 20Å。

在图 4 中，工艺 400，说明沉积工艺的另一实施方式，该工艺依序以脉冲式地导入清除气体、含钽前驱物、清除气体和氮前驱物。在步骤 402 中，可调整工艺腔室中的温度和压力等条件。在沉积过程里，衬底的温度略低于选用的含钽化合物诸如 TAIMATA 的热分解温度。在步骤 404 中，清除气体的第一脉冲，进入工艺腔室并横扫过衬底面。在步骤 404 和 408 中，使用真空系统去除工艺腔室中的气体。在步骤 406 中，衬底和含钽化合物的脉冲流接触，TAIMATA 吸附到衬底上，并形成一单沉积层，在步骤 408 中，清除气体的第二脉冲流可去除剩余的 TAIMATA 和污染物。在步骤 410 中，含氮化合物的脉冲流进入工艺腔室并横扫过衬底，含氮化合物与吸附的 TAIMATA 反应生成含钽材料，如氮化钽。在步骤 412，如果氮化钽层达到期望的厚度，沉积工艺在步骤 414 终止。步骤 404-412，将一直循环进行，直到氮化钽层的厚度达到期望值。TAIMATA 和氨依序以脉冲方式导入工艺腔室 20 个循环后，氮化钽沉积层的厚度才到达约 10Å。

在一示例中，将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到 360°C 之间，并且工艺腔室的压力，约在 2 Torr 到 4 Torr 之间。将氮载气以约 200sccm 到 2000sccm 之间的流速，较常用的流速为 500sccm，通入一已放置预热 TAIMATA 的安瓶中，以形成含钽工艺气体。将在安瓶中的 TAIMATA 预热到 70°C。将一含有 TAIMATA 的工艺气体引导到衬底表面，其接触时间为约 0.1 秒到 3.0 之间，较优选地为约 0.25 秒到 1.5 秒，更喜优选地为 0.5 秒。在以脉冲方式导入 TAIMATA 后，将一清除气体的脉冲通入工艺腔室，同时使用真空系统移除气体，导入清除气体的一段时间约 0.2 秒到 5.0 之间，较优选地约 0.25 秒到 1.5 秒，更优选地为 1.0 秒。接下来，将一含氨的含氮工艺气体，以脉冲方式导入至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含氮前驱物，也可以只是含氮前驱物。含氨的工艺气体被导入至衬底表面，其流速约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为 1500 sccm，其接触时间为约 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约 0.25 秒到 1.0 秒，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，一清除气体的脉冲通入工艺腔室，同时使用真空系统移除气体，导入清除气体的清

除时长约 0.2 秒到 5.0 之间，优选地为约 0.25 秒到 1.5 秒，更优选地为 1.0 秒。重复执行 ALD 循环工艺，直至获得预定厚度的诸如氮化钽的含钽层为止，该厚度约 5Å 到 200Å 之间，优选地为约在 10Å 到 30Å 之间，如约为 20Å。

每个含钽气体的脉冲流、含氮气体的脉冲流和在导入反应气体的脉冲流之间，通入工艺腔室的清除气体的脉冲流，这些气体通入工艺腔室的时间，会有所不同并视工艺腔室的体积容量和与其相联的真空系统而定。举例来说，(1) 工艺腔室压力较低时，需要较长的气体脉冲导入时间，(2) 气体流量较低时，工艺腔室需较长的时间来提升到稳定状态，因此需要较长的气体脉冲导入时间，(3) 工艺腔室的容量较大时，需要较长的时间来填注，也需要较长的时间使气压到达稳定状态，因此需要较长的气体脉冲导入时间。同样的，两个气体脉冲填注之间的时间，也有所不同，并视工艺腔室的体积容量和与其相联的真空系统而定。一般来说，含钽气体或含氮气体的脉冲填注时间，必须够长，使化合物在衬底上的单层吸收或反应能够完成。有一种情形，当脉冲导入含氮气体时，之前脉冲导入的含钽气体可一直停留在工艺腔室中。一般来说，清除气体在工艺腔室的时间和/或泵抽取真空的时间应该够长，以避免含钽气体的脉冲和含氮气体的脉冲在反应区混合在一起。

在另一实施方式中，TAIMATA 可作为含钽化合物，并用以形成含三种元素的钽材料，如氮化钽硅、氮化钽硼、氮化钽磷、氧氮化钽或硅酸钽。有关形成含三种或四种元素的钽材料工艺的详细记述，公开在 2002 年 7 月 18 日提交的发明名称为“耐高温金属氮化硅的循环沉积工艺”的美国专利申请号 10/199,419、专利公开号 US 2003-0108674 中，在此全部引用作为参考。对工艺 300 和 400 已进行修正，从而获得含三种元素的钽材料，举例来说，在包括脉冲式导入 TAIMATA 和氮前驱物的 ALD 循环工艺中，增加一脉冲式导入硅前驱物并和衬底产生接触沉积的步骤，即可形成氮化钽硅材料。类似的，在包括脉冲式导入 TAIMATA 和氮前驱物的 ALD 循环工艺中，增加一脉冲式导入氧前驱物并和衬底产生接触沉积的步骤，即可制得氧氮化钽材料。另一示例中，在 ALD 循环工艺中，让衬底暴露于脉冲式导入的 TAIMATA、脉冲式导入的硅前驱物和脉冲式导入的氧前驱物中，并和衬底产生接触沉积，即可制得硅酸钽。另一示例中，在 ALD 循环工艺中，让衬底暴露于脉冲式导入的 TAIMATA、脉冲式导入的氮前驱物和脉冲式导入磷前驱物（如膦）中，并和衬底产生接触沉积。

沉积，即可制得氮化钽磷。另一示例中，在 ALD 循环工艺中，让衬底暴露于脉冲式导入的 TAIMATA、脉冲式导入的氮前驱物和脉冲式导入硼前驱物（如二硼烷）中，并和衬底产生接触沉积，即可制得氮化钽硼。

在氮化钽硅的制作示例中，将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到 360°C 之间，并且工艺腔室的压力，约在 2 Torr 到 4 Torr 之间。将载气流以约在 200 sccm 到 2000 sccm 之间的流速，较常用的流速为 500 sccm，流入已放置预热 TAIMATA 的安瓶中，以制得含钽工艺气体。TAIMATA 则被预热到 70°C。一含有 TAIMATA 的工艺气体，被引导到衬底表面，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，优选地为约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在 TAIMATA 的脉冲式导入之后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，优选地约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。接下来，将一含有氨的含氮工艺气体，以脉冲方式导入至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含氮前驱物，也可以只是含氮前驱物。含氨的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为 1500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，一清除气体的脉冲流，被导入工艺腔室，其导入清除时间约 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。接下来，一有硅烷的含硅工艺气体，以脉冲方式被导至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含硅前驱物，也可以只是含硅前驱物。含硅烷的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 100 sccm 到 1500 sccm 之间，较常用的流速为 400 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入含硅烷的工艺气体后，一清除气体的脉冲流，被导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。重复执行 ALD 循环工艺，直至获得预定厚度的含钽层如氮化钽硅为止，该厚度约在 5Å 到约 200Å 之间，较常用者为约在 10Å 到 50Å 之间，如阻挡层的厚度约为 30Å。另一实施方式中，诸如栅极层，预定的沉积层厚度约在 40Å 到约 200Å 之间，如厚度约 120Å。

在形成一氧氮化钽的示例中，将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到约 360°C 之间，工艺腔室的压力，约在 2Torr 到约 4Torr 之间。以约在 200 sccm

到 2000 sccm 之间的流速，较常用的流速为 500 sccm，将载气流入已放置预热 TAIMATA 的安瓶中，以制得含钽工艺气体。TAIMATA 则被预热到 70°C。一含有 TAIMATA 的工艺气体，被引导到衬底表面，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 0.5 秒。在 TAIMATA 的脉冲式导入之后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 1.0 秒。接下来，一有氨的含氮工艺气体，以脉冲方式被导至衬底表面，此工艺气体，可以是载气中载有含氮前驱物，也可以只是含氮前驱物。含氨的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为约 1500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为约 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，一清除气体的脉冲流，被导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 1.0 秒。接下来，一有水的含氧工艺气体，以脉冲方式被导入至衬底表面；此工艺气体，可以是载气中载有含氧前驱物，也可以只是含氧前驱物。含水的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为约 1500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为约 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 1.0 秒。重复执行 ALD 循环工艺，直到获得预定厚度的含钽层如氧化钽为止，该厚度约在 5Å 到 200Å 之间，较常用者约在 20Å 到 120Å 之间，如约 80Å。

另一示例中，通过使用还原剂例如氢气与 TAIMATA 起还原反应以制得钽金属沉积层。将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到 360°C 之间，工艺腔室的压力，约在 2 Torr 到 4 Torr 之间。以约在 200 sccm 到 2000 sccm 之间的流速，较佳为 500 sccm 的流速，将载气流入一已放置预热 TAIMATA 的安瓶中，以制得含钽工艺气体。TAIMATA 则被预热到 70°C。将一含有 TAIMATA 的工艺气体引导到衬底表面，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在 TAIMATA 的脉冲式导入之后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0

之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。接下来，将一氢气流，以脉冲方式导入至衬底表面，其流速约在 200 sccm 到 2000 sccm 之间，较常用的流速为 500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在脉冲式导入氢气后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。重复执行 ALD 循环工艺，直至获得预定厚度的含钽层如钽为止，该厚度约在 5Å 到 200Å 之间，较常用者为约在 10Å 到 30Å 之间，如约 20Å。

在形成一氮化钽硼的示例中，将衬底加热到固定的温度范围，约在 330°C 到 360°C 之间，工艺腔室的压力，约在 2 Torr 到 4 Torr 之间。以约在 200 sccm 到 2000 sccm 之间的流速，较佳为 500 sccm 的流速，将载气流入一已放置预热 TAIMATA 的安瓶中，以制得含钽工艺气体。TAIMATA 则被预热到 70°C。将一含有 TAIMATA 的工艺气体引导到衬底表面，其接触时间为约 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 0.5 秒。在 TAIMATA 的脉冲式导入之后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为 1.0 秒。接下来，将一含有氨的含氮工艺气体以脉冲方式导至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含氮前驱物，也可以只是含氮前驱物。含氨的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 1000 sccm 到 3000 sccm 之间，较常用的流速为 1500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为约 0.5 秒。在脉冲式导入含氨的工艺气体后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 1.0 秒。接下来，将一有乙硼烷的含硼工艺气体，以脉冲方式导入至衬底表面，该工艺气体，可以是载气中含硼前驱物，也可以只是含硼前驱物。含乙硼烷的工艺气体被导至衬底表面，其流速约在 50 sccm 到 1200 sccm 之间，较常用的流速为 500 sccm，其接触时间为约在 0.1 秒到 3.0 之间，较常用者为约在 0.25 秒到 1.0 秒之间，更优选地为约 0.5 秒。在脉冲式导入含二硼烷的工艺气体后，将一清除气体的脉冲流导入工艺腔室，其导入清除时间约在 0.2 秒到 5.0 之间，较常用者约在 0.25 秒到 1.5 秒之间，更优选地为约 1.0 秒。重复执行 ALD 循环工艺，直至获得预定厚度的含钽层如钽为止。

氮化钽硼的为止，该厚度约在 5Å 到 200Å 之间，较常用者为约在 40Å 到 150Å 之间，如约 100Å。

在如图 5 所描述的示例中，以此处所描述的方法在衬底 500 上沉积含钽栅极 510。衬底 500 包含一源极层 504a，和通过离子注入衬底表面 502 而形成的一漏极 504b。源/漏极层 504 的区段通过形成在栅极绝缘层 506（如氧化铪或硅酸铪）上的含钽栅极 510 相接。一偏置层(an off-set layer)或衬垫料 508(spacer 508)（如，氮化硅）沉积在含钽栅极 510 的两边。一金属接触层 512（如钽或钨）沉积在含钽栅极 510 上。一般来说，含钽栅极 510 的沉积的厚度在约 40Å 到约 200Å 之间。优选地，该含钽栅极 510 是使用 TAIMATA 化合物及本文所描述的 ALD 工艺沉积在衬底表面 502 上由源极层 504a 和漏极层 504 b 所组成的源/漏极区域里，以形成一栅极电极。利用 TAIMATA 化合物、氮前驱物和第三种前驱物的 ALD 沉积工艺，可控制含钽栅极 510 的元素含量的比值。

含钽栅极 510 的组成可以改变，以便更有效地控制源极层 504a 和漏极 504b 之间的功函数。含钽栅极 510 可含有钽、氮、和自由添加的硅、硼、磷、碳、及以上元素的组合。含钽栅极 510 的功函数可通过增加氮和/或磷的浓度(相对于钽的浓度而言)进行调整，以减少阻抗。在一示例中，含有氮化钽的含钽栅极 510，具有氮浓度的范围，约在 40 原子数百分比 (at%) 和 70 (at%) 之间，较常使用者，约在 50 原子数百分比 (at%) 和 63 (at%) 之间。在另一示例中，含钽栅极 510 含有氮化钽磷，其具有磷浓度的范围，约在 10 原子数百分比(at%) 和 50 (at%) 之间，较常使用者，约在 20 原子数百分比 (at%) 和 30 (at%) 之间。

或者，含钽栅极 510 的功函数可以通过提高碳、硅和/或硼的浓度(相对于钽的浓度而言)来进行调整，以增加阻抗。在一例子中，含有氮化钽硅的含钽栅极 510，其具有硅浓度的范围，约在 10 原子数百分比 (at%) 和 20 (at%) 之间，较常使用者，约在 50 原子数百分比 (at%) 和 63 (at%) 之间。在另一示例中，含钽栅极 510 含有氮化钽硼，其具有硼浓度的范围，约在 20 原子数百分比 (at%) 和 60 (at%) 之间，较常使用者，约在 30 原子数百分比 (at%) 和 50 (at%) 之间。

有关工艺腔室的描述，如 ALD 工艺腔室，公开在 2001 年 12 月 21 日提交的发明名称为“原子层沉积法气体输送装置和方法”的美国专利申请号

10/032,284、专利公开号 US 2003-0079686，以及在 2002 年 10 月 25 日提交的发明名称为“原子层沉积法气体输送装置”美国专利申请号 10/281,079、专利公开号 US 2003-0121608 中。两篇专利内对 ALD 工艺有一般性的描述，在此引用全部作为参考。在一实施方式中，以一等离子体增强的原子层沉积工艺（PE-ALD）来沉积含钽材料(如 TAIMATA)。在 2002 年 7 月 16 日提交的发明名称为“等离子体提升沉积工艺的设备与方法”的美国专利申请序号 10/197,940、专利公开号 US 2003-0143328 中，对 PE-ALD 使用的工艺腔室和工艺有一般性的描述，在此全部引用作为参考。在 2002 年 7 月 17 日提交的美国专利申请序号 10/198,727、专利公开号 US 2004-0013577，和在 2002 年 7 月 29 日提交的美国专利申请序号 10/208,305 专利公开号 US 2004-0025370，两篇专利的发明名称都是“供应气体到工艺腔室的方法和设备”中，对使用蒸发器或安瓶预热前驱物，如 TAIMATA 的详细过程，有一般性的描述，在此全部引用作为参考。在 2002 年 7 月 17 日提交的美国专利申请序号 10/197,683、专利公开号 US 2004-0011504，发明名称为“半导体工艺系统气体控制的方法和装置”和 2003 年 11 月 3 日提交的美国专利申请序号 10/700,328、专利公告号 US 2005-0095859，发明名称都为“前驱物输送系统的速率控制”的两篇专利中，对系统输送前驱物如 TAIMATA 到工艺腔室的详细过程，有一般性的描述，在此全部引用作为参考。

实施例

以下设计的实施例 1-6 说明使用沉积工艺制成含钽材料薄膜(如，在此描述的氮化钽、或氮化钽硅)沉积层在某些内部互连的应用。

实施例 1 - 以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在含有介电材料的衬底表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅）。其沉积厚度约在 5 Å 到 30Å 之间，较佳约为 20Å。使用 PVD 等工艺，在含钽材料层上沉积一铜金属层，其厚度约在 200 Å 到 1500Å 之间，优选地约为 500Å。接下来，可对铜金属层进行电化学抛光（ECP）工艺。

实施例 2 - 以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在含有介电材料的衬底表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅），其沉积厚度约在 5 Å 到 50Å 之间，较佳约为 20Å。使用 PVD 或 ALD 工艺，以 TAIMATA 为前

驱物，在含钽材料层上沉积一钽金属层，其厚度约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 25Å。对衬底进行等离子体蚀刻工艺以从通孔的底部移走部分材料，其移走部分的深度范围，约在 5 Å 到 100Å 之间，较常移去约为 50Å。下一步，使用 PVD 或 ALD 工艺，以 TAIMATA 为前驱物，在含钽材料层上沉积一钽金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 25Å。接下来，使用 PVD 等工艺，在含钽材料层上沉积一铜金属层，其厚度范围，约在 200 Å 到 1500Å 之间，较佳约为 500Å。接着，可对铜金属层进行电化学抛光（ECP）工艺。

实施例 3 - 以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在含有介电材料的衬底表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅）。此沉积层的厚度范围，约在 5 Å 到 50Å 之间，较佳约为 20Å。对衬底进行等离子体蚀刻工艺以从通孔的底部移走部分材料，其移走部分的深度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 20Å。下一步，使用 PVD 或 ALD 工艺，以 TAIMATA 为前驱物，在含钽材料层上沉积一钽金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约 25Å。接下来，使用 PVD 等工艺，在含钽材料层上沉积一铜金属层，其厚度范围，约在 200 Å 到 1500Å 之间，较佳约 500Å。接着，可对铜金属层进行电化学抛光（ECP）工艺。

实施例 4 - 以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在含有介电材料的衬底表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅）。此沉积层的厚度范围，约在 5 Å 到 50Å 之间，较佳约为 20Å。使用 ALD 工艺，在含钽材料层上沉积一钌金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 25Å。对衬底进行等离子体蚀刻工艺，并从通孔的底部移走部分材料，使移走部分的深度范围，约在 5 Å 到 100Å 之间，较佳约为 50Å。下一步，使用 ALD 工艺，在含钽材料层上沉积一钌金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 25Å。接下来，使用 PVD 等工艺，在钌金属层上沉积一铜金属层，其厚度范围，约在 200 Å 到 1500Å 之间，较佳约为 500Å。接着，可对铜金属层进行电化学抛光（ECP）工艺。

实施例 5 - 以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在衬底含有介电材料的表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅）。此沉积层的厚度范围，约在 5 Å 到 50Å 之间，较佳约为 20Å。使用 ALD 工艺，在含钽材料层上沉积一钌金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较常使用者约为 40Å。

对衬底进行等离子体蚀刻工艺，并从通孔的底部移走部分材料，使移走部分的深度范围，约在 5 Å 到 100Å 之间，较佳约为 50Å。下一步，使用 ALD 工艺，在含钽材料层上沉积一钌金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较常使用者约为 40Å。接下来，使用 PVD 等工艺，在钌金属层上沉积一铜金属层，其厚度范围，约在 200 Å 到 1500Å 之间，较佳约 500Å。接着，可对铜金属层进行电化学抛光 (ECP) 工艺。

实施例 6，以 TAIMATA 为前驱物，利用 ALD 工艺，在含有介电材料的衬底表面上，沉积一含钽材料层（如氮化钽或氮化钽硅）。该沉积层的厚度范围，约在 5 Å 到 50Å 之间，较佳约为 20Å。使用 ALD 工艺，在含钽材料层上沉积一钌金属层，其厚度范围，约在 5 Å 到 75Å 之间，较佳约为 40Å。接下来，使用 PVD 等工艺，在钌金属层上沉积一铜金属层，其厚度范围，约在 200 Å 到 1500Å 之间，较佳约为 500Å。接着，可对铜金属层进行电化学抛光 (ECP) 工艺。

在其它的实施例中，以所述 ALD 工艺来沉积含钽材料为金属栅极的应用。在 ALD 工艺中，较常以 TAIMATA 为制造含钽材料层的前驱物。栅极层可包含下列的栅极材料，如氧氮化硅、氧化铪、氧化铝、或以上化合物的组合。使用在此描述的 ALD 工艺，将氮化钽或氮化钽硅沉积到金属栅极上。一般来说，沉积在栅极层上的含钽材料，其厚度约在 20 Å 到 200Å 之间，较佳约为 40Å。接下来，将一金属层沉积在含钽材料层上，该金属包括钛、氮化钛、钨、钽、钌或以上金属的组合，并通过 CVD、ALD、PVD、电镀或无电电镀等进行沉积。在一实施例中，含金属的沉积层材料，是由 CVD 工艺、ALD 工艺或 PVD 工艺形成的氮化钛。另一实施例，含金属的沉积层材料，是由 CVD 工艺形成的钨。在一实施例，含金属的沉积层材料，是由 PVD 工艺或 ALD 工艺，以 TAIMATA 为前驱物形成的钽。又一实施例，含金属的沉积层材料，是由 ALD 工艺形成的钌。

虽然本发明，已以具体的实施例的方式进行说明。但本领域的技术人员，应体认识到反应条件的各种可能改变。反应条件，指的是诸如温度、压力、薄膜厚度和在此处包括并可替代的同类用语以及沉积工艺气体的导入顺序。举例来说，连续沉积工艺中，气体导入可以有不同的初始顺序，在含钽气体导入工艺腔室之前，可先将含氮气体导入和衬底接触。此外，氮化钽层，除了在接触

中作为扩散阻挡的功能外，也可用于电路的其他特征。因此，本发明的范围，不应限定在以上的描述。更合理的，本发明的范围，应以包括等同物范围之内说明的权利要求书为准。

虽然以上主要涉及对本发明的实施方式的描述，但在不偏离以下的权利要求书限定的精神范围内可以设计本发明的其他和进一步的实施方式。

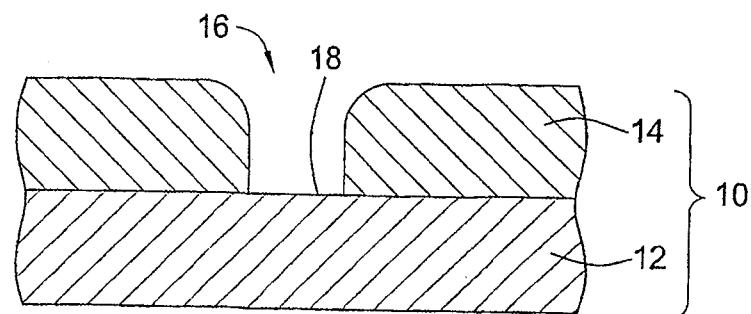


图 1

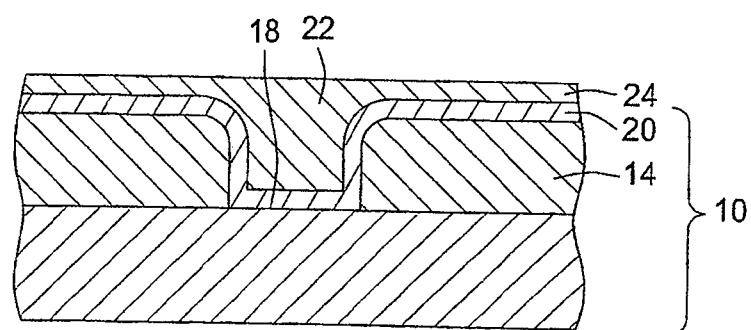


图 2

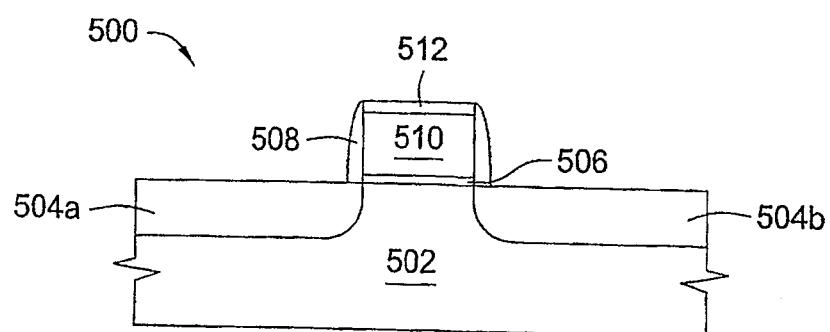


图 5

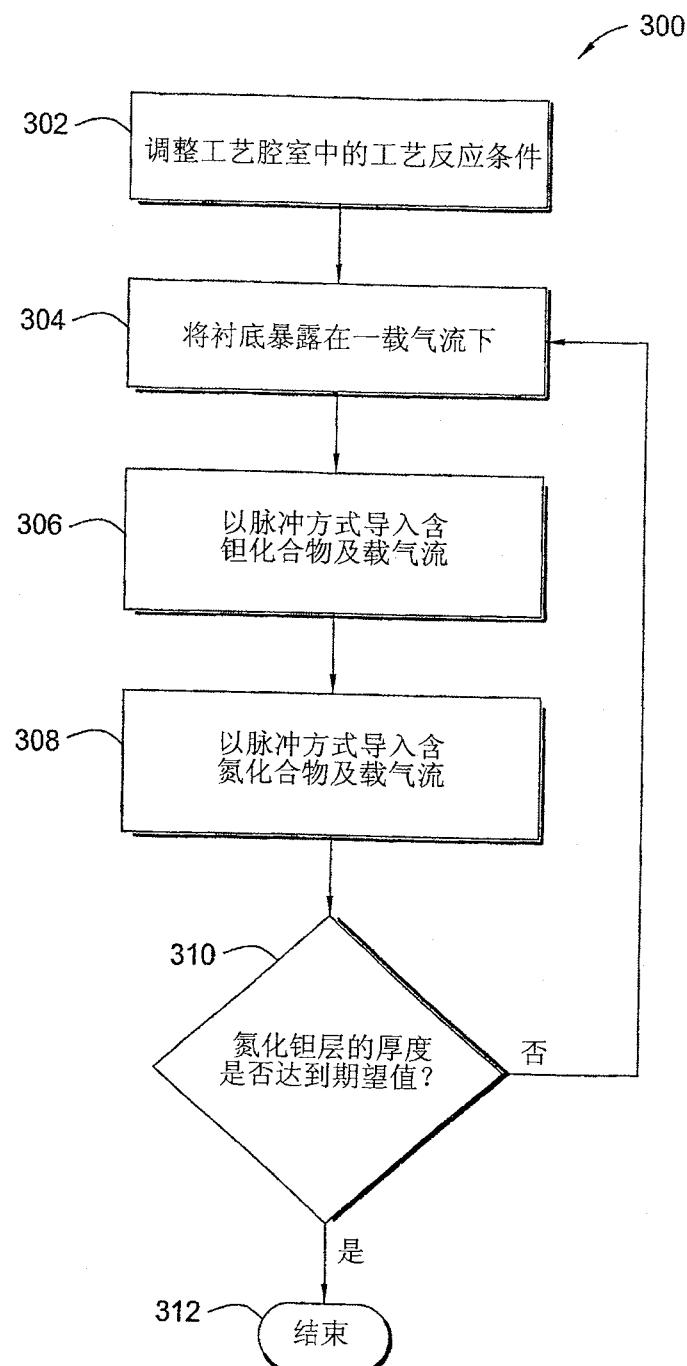


图 3

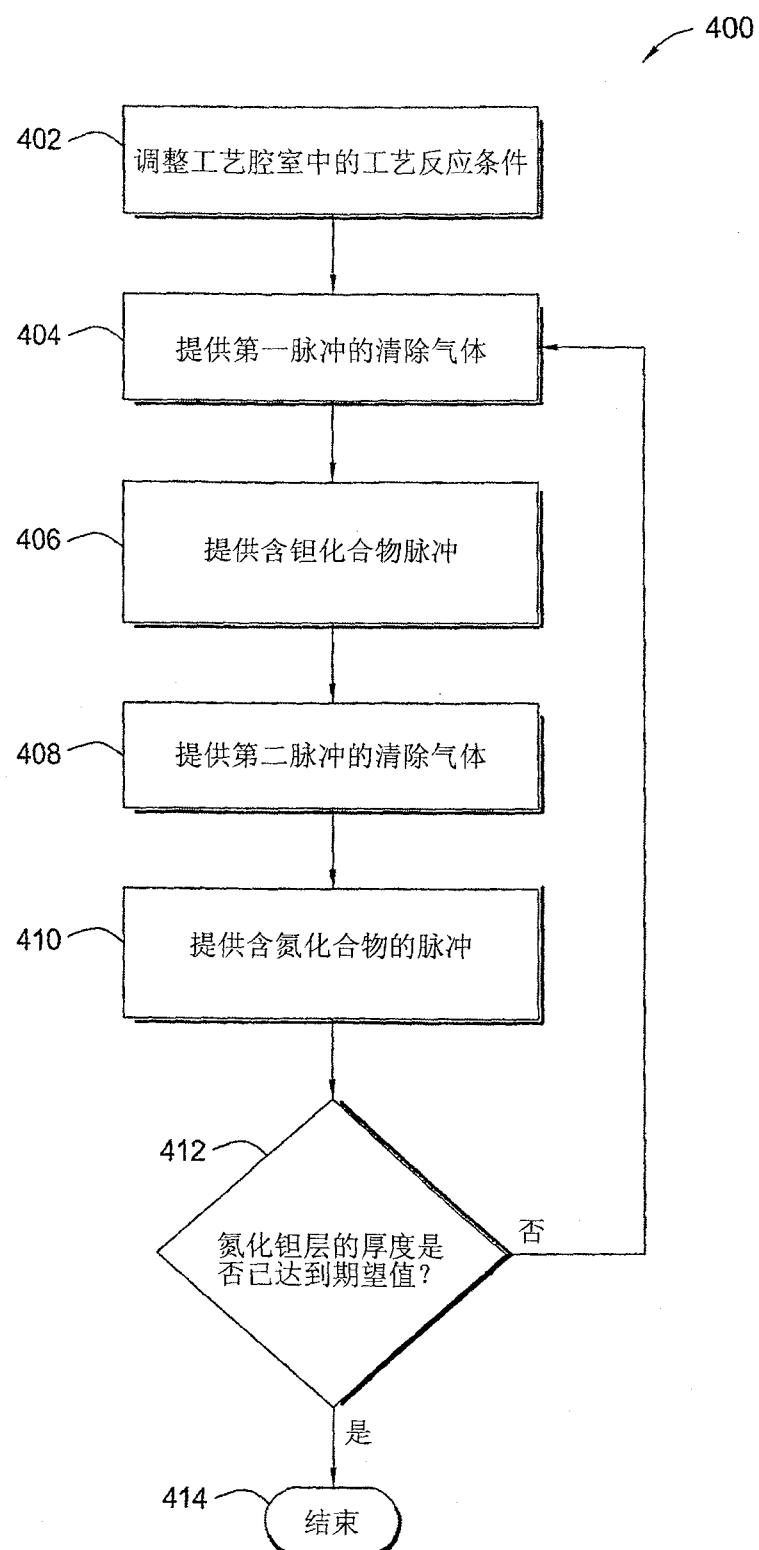


图 4