

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/283 (2006.01)

H01L 21/52 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580018051.6

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447955C

[22] 申请日 2005.5.31

[21] 申请号 200580018051.6

[30] 优先权

[32] 2004.6.2 [33] US [31] 10/709,865

[86] 国际申请 PCT/US2005/018953 2005.5.31

[87] 国际公布 WO2005/122253 英 2005.12.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.4

[73] 专利权人 国际商业机器公司

地址 美国纽约阿芒克

[72] 发明人 德伦·N·邓恩 金亨俊

斯蒂芬·M·罗斯纳杰尔 徐顺天

[56] 参考文献

WO02/069380A2 2002.9.6

WO00/29636A2 2000.5.25

US2004/0009307A1 2004.1.15

审查员 窦明生

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张波

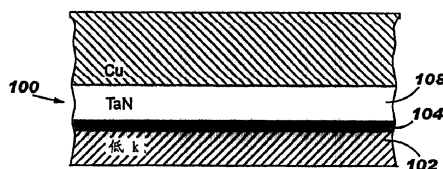
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称

在低热导率材料上沉积氮化钽扩散阻挡区域的方法

[57] 摘要

本发明涉及在低 k 材料上沉积氮化钽 (TaN) 扩散阻挡区域的方法。该方法包括在腔中通过进行等离子体增强原子层沉积 (PE - ALD) 在低 k 材料衬底 (102) 上从钽基前体和氮等离子体形成保护层 (104)。保护层 (104) 具有比其钽含量大的氮含量。然后通过进行 PE - ALD 从钽基前体以及包括氢和氮的等离子体形成基本化学计量的氮化钽层。本发明还包括这样形成的氮化钽扩散阻挡区域 (108)。在一个实施例中, 该金属前体包括五氯化钽 (TaCl₅)。本发明产生低 k 材料与衬垫材料之间锐利的界面。



1. 一种在衬底上形成氮化钽扩散阻挡区域的方法，该方法包括步骤：
在腔中通过进行第一数量的第一循环在低 k 材料衬底 (102) 上形成保护层 (104)，每个第一循环包括：
 将该衬底暴露于钽基前体，
 将该腔抽真空，
 从该钽基前体和氮等离子体进行等离子体增强原子层沉积，以及
 将该腔抽真空；以及
在该腔中通过进行第二数量的第二循环形成随后的基本化学计量的氮化钽扩散阻挡层 (108)，每个第二循环包括：
 将该衬底暴露于钽基前体，
 将该腔抽真空，
 从该钽基前体以及氢和氮的等离子体进行等离子体增强原子层沉积，以及
 将该腔抽真空。
2. 根据权利要求 1 的方法，该钽基前体选自包括五氯化钽 (TaCl_5)、五碘化钽 (TaI_5)、五氟化钽 (TaF_5) 和五溴化钽 (TaBr_5) 的组。
3. 根据权利要求 1 的方法，该暴露步骤还包括为该钽基前体提供载气。
4. 根据权利要求 3 的方法，该载气包括氩。
5. 根据权利要求 1 的方法，该保护层 (104) 包括比钽含量大的氮含量。
6. 根据权利要求 1 的方法，该保护层 (104) 形成步骤包括暴露该低 k 材料衬底 (102) 大于 $1 \times 10^{-3} \text{ torr} \cdot \text{sec}$ 。
7. 根据权利要求 1 的方法，该衬底选自包括二氧化硅 (SiO_2)、浸氢氟酸的硅 (Si) 和低 k 材料的组。
8. 根据权利要求 1 的方法，该循环的所述第一数量小于循环的所述第二数量。
9. 根据权利要求 1 的方法，在该低 k 材料与该保护层 (104) 之间没有扩散。
10. 根据权利要求 1 的方法，该氮化钽材料选自包括 Ta_3N_5 、 Ta_4N_5 和 Ta_5N_6 的组。

-
11. 根据权利要求 1 的方法, 该保护层 (104) 具有大于 820℃ 的热稳定性。
 12. 根据权利要求 1 的方法, 该氮化钽扩散阻挡层 (108) 厚于该保护层 (104)。

在低热导率材料上沉积氮化钽扩散阻挡区域的方法

技术领域

本发明总地涉及扩散阻挡层，更特别地，涉及在低k材料上产生锐利阻挡界面的氮化钽扩散阻挡区域的等离子体增强原子层沉积的方法。

背景技术

原子层沉积 (ALD) 近来已经被研究用于半导体互连技术，尤其是用于衬垫 (liner) 应用。ALD 是逐层薄膜沉积技术，其进行化学物质的交替暴露。用于铜 (Cu) 互连技术的各种金属衬垫中，钽 (Ta) 基材料是最广泛使用的材料之一，因为它们提供：高度的热和机械稳定性和扩散阻挡属性、以及良好的粘合性，这些都产生良好的可靠性。常规集成方案包括通过物理气相沉积 (PVD) 沉积钽/氮化钽 (Ta/TaN) 双层以用作铜 (Cu) 扩散阻挡层。然而，该方法的一个缺点在于，随着器件技术朝向亚 100nm 架构迁移，该技术的定向性质所导致的 PVD 技术的差的保形性 (conformality) 已成为一个潜在的问题。

ALD 所产生的潜在问题包括污染物引入和前体 (precursor) 与衬底材料之间的可能反应。恶化这些问题的一种特殊材料类型是低热导率 (低 k) 电介质，例如道氏化学 (Dow Chemical) 的 SiLK。例如，通常难以通过常规热 ALD 在低 k 材料上生长钽 (Ta) 基材料。特别地，难以在足够低的温度下生长该材料以用于互连技术，其需要 400℃ 以下的生长温度。

为了解决上述问题，等离子体增强 ALD (PE-ALD) 已经被提出作为一种替代方法。PE-ALD 的一个可能问题在于一般使用原子氢 (H) 作为还原剂来沉积衬垫材料。原子氢的使用对于在低 k 电介质上旋涂尤其成问题。特别地，公知 SiLK 与原子氢 (H) 反应，从而当暴露于原子氢 (H) 时发生蚀刻。类似地，已知氮化钽 (TaN) 的 PE-ALD 产生金属前体与包括氢的等离子体之间的反应。

考虑到上述问题，本领域需要一种技术来沉积衬垫材料而不使用原子氢。

发明内容

本发明包括在低k材料上沉积氮化钽(TaN)扩散阻挡区域的方法。该方法包括在腔中通过从钽基前体和氮等离子体进行等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)在低k材料衬底上形成保护层。该保护层具有比其钽含量大的氮含量。然后通过从该钽基前体和包括氢和氮的等离子体进行PE-ALD形成基本化学计量(stoichiometric)的氮化钽层。本发明还包括如此形成的氮化钽扩散阻挡区。在一个实施例中,该金属前体包括五氯化钽(TaCl_5)。本发明产生低k材料与衬垫材料之间锐利的界面。通过本发明产生的具有高氮(N)含量的铜(Cu)互连衬垫提供非常稳定的衬垫结构从而防止铜向内扩散到衬底材料中。本发明还防止下层(underlayer)的层离(delamination)和混合。

本发明的第一方面涉及一种在低k材料衬底上形成氮化钽扩散阻挡区域的方法,该方法包括步骤:通过等离子体增强原子层沉积(PE-ALD)从钽基前体和氮等离子体在低k材料衬底上形成保护层;以及通过PE-ALD从该钽基前体以及氢和氮的等离子体形成随后的基本化学计量的氮化钽扩散阻挡层。

本发明的第二方面涉及一种在衬底上形成氮化钽扩散阻挡区域的方法,该方法包括步骤:在腔中通过进行第一数量的第一循环在低k材料衬底上形成保护层,每个第一循环包括:将该衬底暴露于钽基前体,对该腔抽真空,从该钽基前体和氮等离子体进行等离子体增强原子层沉积(PE-ALD),以及对该腔抽真空;以及在该腔中通过进行第二数量的第二循环形成随后的基本化学计量的氮化钽扩散阻挡层,每个第二循环包括:将该衬底暴露于钽基前体,对该腔抽真空,从该钽基前体以及氢和氮的等离子体进行PE-ALD,以及对该腔抽真空。

本发明的第三方面涉及与低k材料一起使用的氮化钽扩散阻挡区域,该层包括:与该低k材料相邻的保护层,该保护层包括氮化钽材料,具有比钽含量大的氮含量;以及与该保护层相邻的基本化学计量的氮化钽扩散阻挡层。

本发明的前述和其他特征和优点将从以下关于本发明的实施例的特别说明变得明显。

附图说明

将参照附图详细描述本发明的实施例，附图中相似的附图标记表示相似的元件，其中：

图 1 示出根据本发明的氮化钽扩散阻挡区域的示意性剖视图；

图 2 示出根据本发明用于产生 TaN 扩散阻挡区域的方法流程图；

图 3 示出图 2 的方法产生的高氮 TaN 保护层的 XRD 谱；

图 4 示出热退火期间高氮 TaN 保护层的光散射和表面电阻曲线；

图 5A-5B 示出扩散阻挡层样品的透射电子显微镜图像；

图 6A-6B 示出图 5A-5B 的扩散阻挡区域样品的微能量弥散 x 射线(EDX)数据曲线。

具体实施方式

参照附图，图 1 示出根据本发明的用于与低 k 材料 102 一起使用的氮化钽 (TaN) 扩散阻挡区域 100。阻挡区域 100 包括：与低 k 材料 102 相邻的保护层 104，包括 TaN 材料，具有比钽含量大的氮含量；以及与保护层 104 相邻的随后的基本化学计量的 TaN 扩散阻挡层 108。如下面将进一步描述的，在低 k 材料 102 (例如 SiLK) 和保护层 104 之间基本没有反应，导致非常平滑且锐利的界面。另外，保护层 104 成功地防止原子氢 (H) 与 SiLK 层 102 在后面的基本化学计量的 TaN 层 108 的形成期间相互作用，且允许层 108 即使在低 k 材料 (例如 SiLK) 102 上也能顺利生长。

参照图 2，示出根据本发明利用等离子体增强原子层沉积 (PE-ALD) 形成高氮 TaN 保护层 104 和基本化学计量的 TaN 扩散阻挡层的方法的流程图。应理解，将相关于该方法对样品的一个示例性应用来描述本发明。然而，本发明不限于该特定示例性应用的操作参数，例如温度、压强等，除了所附权利要求描绘的那些。

如图所示，该方法包括如 PE-ALD 技术预期的那样重复多次循环。在一个示例性实施例中，该方法在能够操纵直径 200mm 大的样品尺寸的非商用 ALD 腔中进行。该腔可包括反应气体级涡轮分子泵，具有 10^{-7} 托的工作基压 (base pressure)。样品加热可利用陶瓷电阻加热板进行，其提供达 450℃ 的生长温度。在一个实施例中，该方法在约 300℃ 进行。所述温度可通过改变到

所述加热器的电流来改变，这可以参照附着到样品的热偶（thermocouple）来校准。

在第一步骤 S1，通过 PE-ALD 从钽基前体和氮等离子体在低 k 材料衬底 102（图 1）上形成保护层 104（图 1）。特别地，在步骤 S1A，衬底暴露于钽基前体。在一个实施例中，容纳在玻璃管中的固体五氯化钽（ TaCl_5 ）（粉末形式）用作钽基前体。然而，也可以替代地使用五碘化钽（ TaI_5 ）、五氟化钽（ TaF_5 ）或五溴化钽（ TaBr_5 ）。玻璃管可维持在例如 90°C 的温度从而形成适当的蒸气压。另外，传送管线（delivery line）可被加热在 $90\text{--}110^\circ\text{C}$ 之间从而阻止该前体的凝结。为了改善钽基前体的传输，可以使用包括例如氩（Ar）的载气，其流量可以通过源管上游的质量流控制器来控制。在一个实施例中，衬底暴露于 Ar 气携带的 >1000 朗缪尔（Langmuir, L）（即， $>1 \times 10^{-3} \text{ torr} \cdot \text{sec}$ ）的 TaCl_5 。一朗缪尔等于在 10^{-6} 托暴露 1 秒。其上可进行该方法的衬底包括任何低 k 材料，例如：二氧化硅（ SiO_2 ）、浸氢氟酸的硅（Si）、以及诸如二氧化硅上 SiLK 的低 k 电介质材料。但是，其他衬底也是可行的。

在步骤 S1B 中，例如利用真空泵对腔抽真空。在一个实施例中，在金属前体与等离子体暴露（下面的步骤 S1C 或步骤 S2C）之间没有使用清洗气体。然而，应意识到，可以使用清洗气体，其不会改变本方法的结果。

在步骤 S1C 中，衬底暴露于氮等离子体。在此步骤中，用于氮的闸式阀（gate valve）打开以用于射频（RF）源。RF 等离子体源可以是任何常规等离子体源，包括例如包覆以铜（Cu）箔的石英管用于产生等离子体。从该氮等离子体（没有氢）中的钽基前体的 PE-ALD 导致 TaN 保护层 104（图 1）的形成，TaN 保护层 104 具有比钽更高的氮含量，其优点将在下面描述。

在步骤 S1D 中，腔再次被抽真空且完成用于形成保护层 104（图 1）的 PE-ALD 的一个循环。如图 2 所示，步骤 S1 可重复多个循环，其决定保护层 104（图 1）的厚度。

接着，在步骤 S2 中，通过 PE-ALD 从钽基前体以及氢和氮的等离子体形成随后的基本化学计量的 TaN 扩散阻挡层 108（图 1）。步骤 S2A-S2D 表示步骤 S1A-S1D 的重复，变化在于等离子体包括氢和氮。在此步骤中，用于氢和氮的闸式阀打开以用于射频（RF）源。通过经一个或更多泄漏阀控制氮（N）和/或氢（H）的流量来控制 TaN 扩散阻挡层 108（图 1）中钽和氮含量之间的平衡。如图 2 所示，步骤 S2 可以重复多个循环，其决定基本化

学计量的 TaN 扩散阻挡层 108 (图 1) 的厚度。

在任何情况下, 保护层 104 (图 1) 的形成的循环次数小于其中形成基本化学计量的 TaN 层 108 (图 1) 的循环的次数, 即, 基本化学计量的 TaN 层更厚。在一个实施例中, 所采用的循环次数对于保护层为 100 循环, 对于基本化学计量的 TaN 扩散阻挡层为 800 循环。

为了说明保护层 104 (图 1) 的物理属性, 结合图 3-4 参照图 1。参照图 3, 示出利用 TaCl_5 形式的钽基前体和氮等离子体沉积的保护层 104 的示例性 x 射线衍射 (XRD) 谱。即使没有原子 H, 仅有氮等离子体, 保护层被沉积。RBS 分析显示, 对于示例性 1200 循环沉积, $1.360 \times 10^{17} \text{cm}^2$ 的钽 (Ta) 原子可以以 1.3 的氮比钽 (N/Ta) 比率被沉积。虽然注意到 XRD 图案表明了 Ta_3N_5 相, 但是其他高氮含量 TaN_x 相例如 Ta_4N_5 和 Ta_5N_6 也可存在, 因为所有这些相具有类似的 XRD 峰。特别地, 衍射图案非常接近于现有技术已知的对于通过五氯化钽 (TaCl_5) 和氨 (NH_3) 沉积的 Ta_3N_5 相所获得的图案。然而, 利用 NH_3 沉积的氮含量在约 300°C 高约 5%。但是, 对于氮等离子体工艺, Cl 含量在 0.5% 以下, 其表明氮等离子体的氯 (Cl) 提取效率至少与氢等离子体相当。

参照图 4, 通过热退火研究了铜 (Cu) 扩散阻挡属性, 且获得了沉积至例如约 $25\text{\AA}$ 厚度的保护层的表面电阻和光学散射结果。特别地, 当样品在形成气体中以 3°C/s 的温度斜率从 100°C 至 1000°C 退火时, 利用同时进行的两种不同原位技术研究了铜 (Cu) 扩散阻挡失效。温度利用 K 型热偶监测, 其利用与硅 (Si) 接触的各种金属的共晶熔点校准以达到 $\pm 3^\circ\text{C}$ 的精确度。首先, 对于光学散射, 削波氦氖 (HeNe) 激光束通过纤维光缆引入到退火腔中且通过透镜以 65° 的入射角聚焦到样品表面上, 形成 $1 \times 2\text{mm}$ 的斑点尺寸。利用分别定位在 50° 和 -20° 允许约 5mm 和 0.5mm 的横向长度的测量的两个裸光纤测量散射强度。对于从样品表面散射的仅削波 HeNe 光的检测, 锁相放大器与硅 (Si) 光电二极管和干涉滤波器一起使用, 其除去了其他波长的背景光。该光散射技术检测源自表面粗糙度的散射强度改变以及阻挡失效会导致的折射率改变 (例如多相成分域的共存)。

所使用的第二原位技术是作为温度函数的四点探针表面电阻测量。四个弹簧加载的钽 (Ta) 探针近似以正方形几何图案布置且维持与样品表面接触, 同时 25mA 的电流流过探针中的两个, 通过另外两个测量电压。这允许利用

室温标定的相对表面电阻测量，绝对测量利用固定在线内的四点探针几何形状进行。

如图4所示，保护层104具有大于约820°C的热稳定性，与基本化学计量的TaN ALD层相比其是高得多的温度，基本化学计量的TaN ALD层在约620°C失效（未示出）。这表明单独的保护层是良好的扩散阻挡，但是该层的高电阻率在器件应用中会成问题。

为了示出应用于低k电介质例如SiLK时本发明的优点，参照图5A-5B和图6A-6B，其示出SiLK材料上准备的两个不同样品的测试分析的数目的结果。样品通过在150nm多晶硅上ALD TaN_x的沉积来准备从而在表面电阻分析期间电隔离该硅衬底。第一样品（图5A和6A）利用氢和氮混合等离子体利用常规PE-ALD立方TaN层沉积制备。第二样品（图5B和6B）根据本发明制备。关于第二样品，该方法包括100循环的保护层形成（仅氮等离子体），接着是800循环的基本化学计量的TaN层形成（氢和/或氮）。对于两样品（图5A-5B）完成解析透射电子显微镜（下面称为“TEM”）从而观察界面锐度和表面粗糙度。成分和厚度通过卢瑟福(Rutherford)背散射谱（下文称为“RBS”）确定。

图5A示出根据现有技术方法在低k材料（例如SiLK）上氮化钽沉积的TEM分析，图5B示出根据本发明在低k材料（例如SiLK）上TaN_x沉积的TEM分析。如上所述，在等离子体沉积期间当暴露于原子H时低k材料例如SiLK是易受影响的。图5A示出氢等离子体在SiLK层12上沉积基本化学计量的TaN层10的结果。在800循环的沉积之后，对于该膜观察到肉眼可见的层离，源自于SiLK与氢等离子体的反应。特别地，TaN层10与SiLK层12之间界面非常粗糙，且混合清晰可见。

相比较，图5B示出根据本发明准备的第二样品的TEM图像。从图5B可见，在低k材料102（例如SiLK）与保护层104之间基本没有反应，导致非常平滑且锐利的界面。该结果表明保护层104成功地防止原子氢（H）与SiLK层102在后面的TaN扩散阻挡层108的形成期间相互作用，且允许层108即使在低k材料（例如SiLK）102上也能顺利生长。

图6A-6B分别示出对于图5A-5B所示的样品得到的微能量弥散x射线（EDX）数据。在图6A中，常规钽（Ta）分布曲线（profile）显示严重的混合且界面非常扩散。相反，图6B示出本发明产生的钽（Ta）分布曲线，

其中该分布曲线示出如果有的话也是非常小的混合且非常平滑的界面。

虽然已经结合上述特定实施例描述了本发明,但是显然的是,许多替代、修改和变型对本领域技术人员来说是明显的。因此,上述本发明的实施例是示例性的,而不是用于限制。在不偏离所附权利要求定义的本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种改变。

工业实用性

本发明可对半导体器件领域产生影响,更特别地,会影响在半导体器件上形成氮化钽扩散阻挡区域的方法。

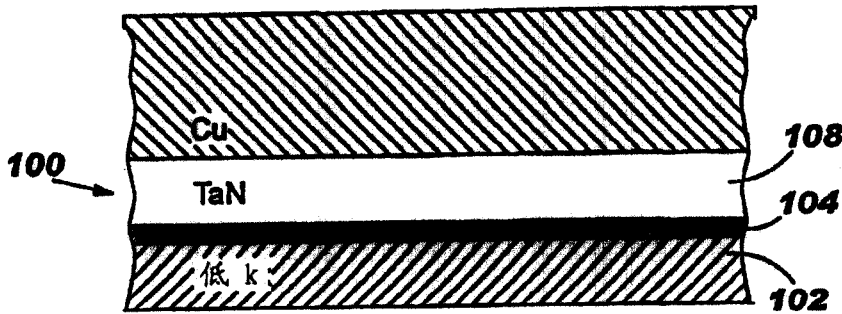


图 1

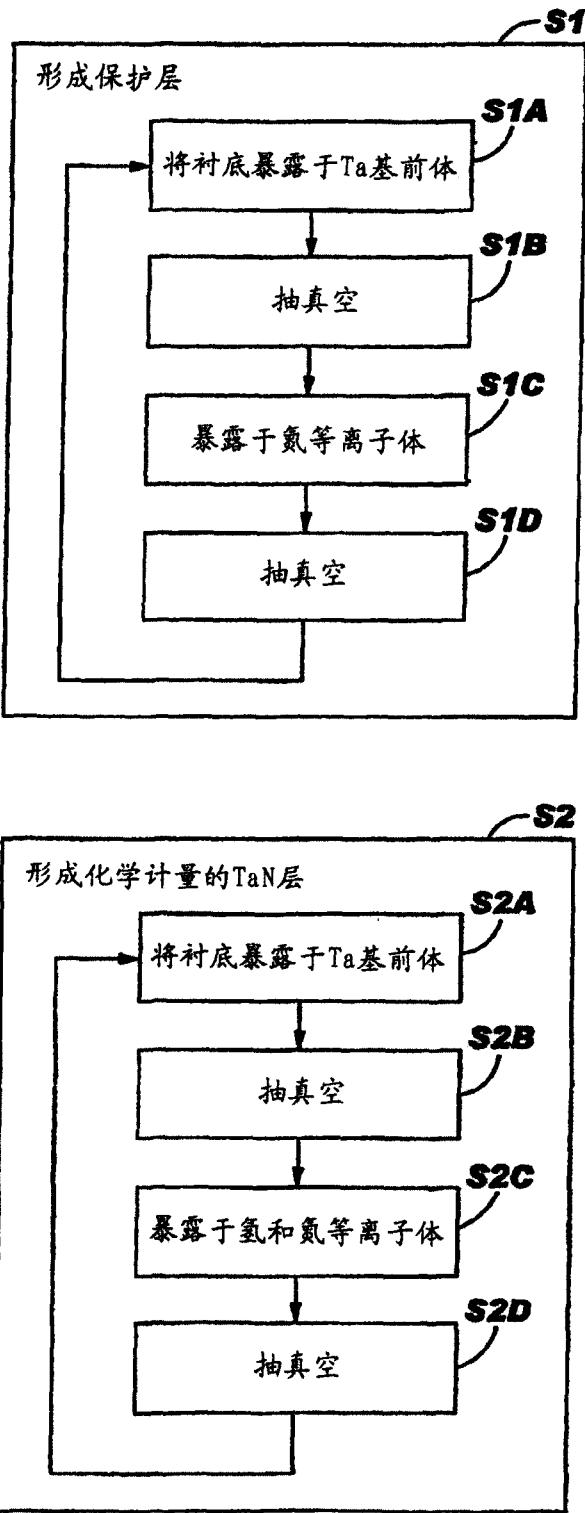
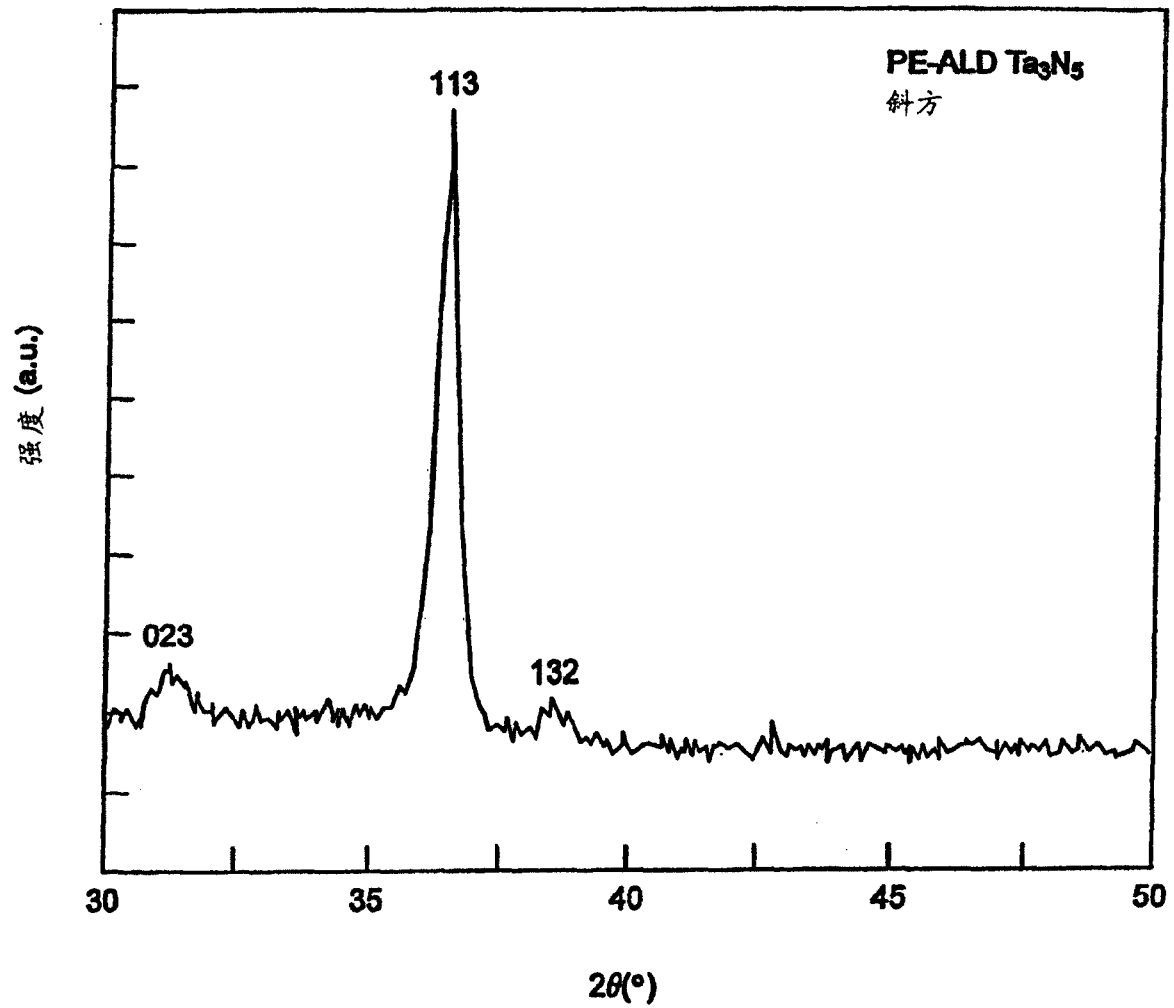


图 2



- ◆ 仅通过N等离子体的Ta₃N₅沉积
- ◆ N/Ta - 1.3, $\rho = 105 \mu\Omega \text{ cm}$
- ◆ 低 C1 (<1%)

图 3

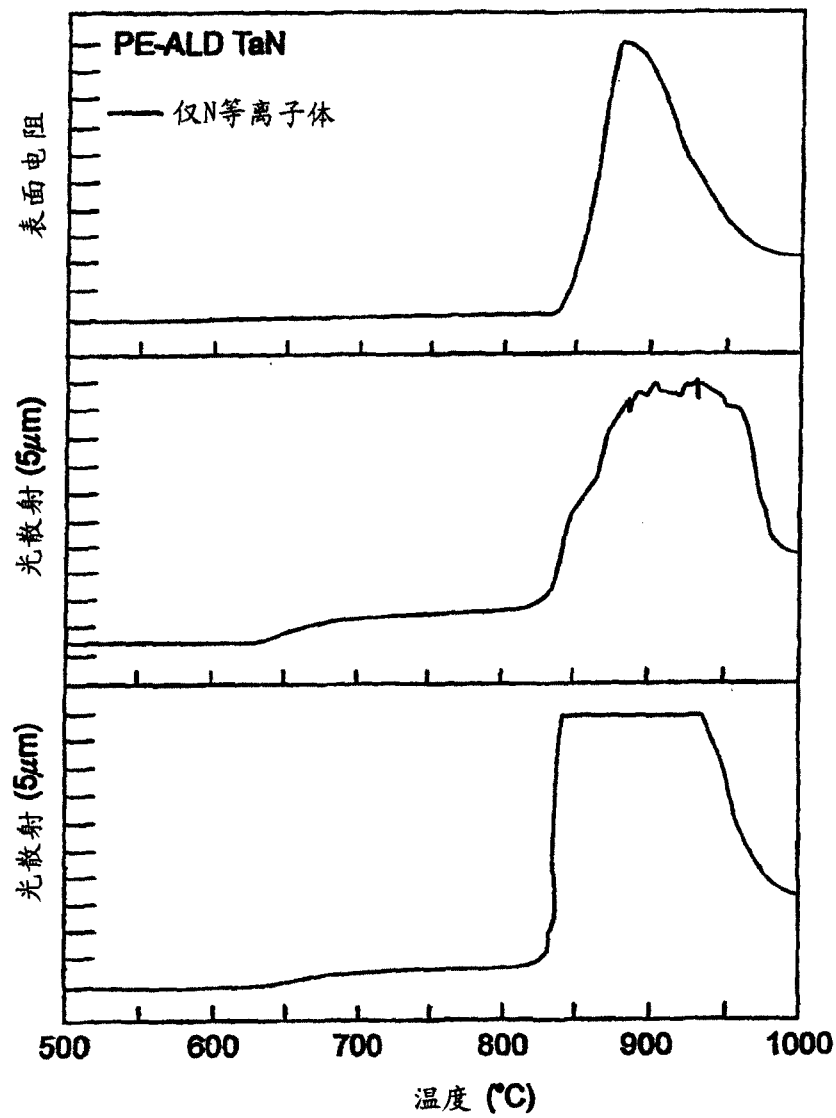
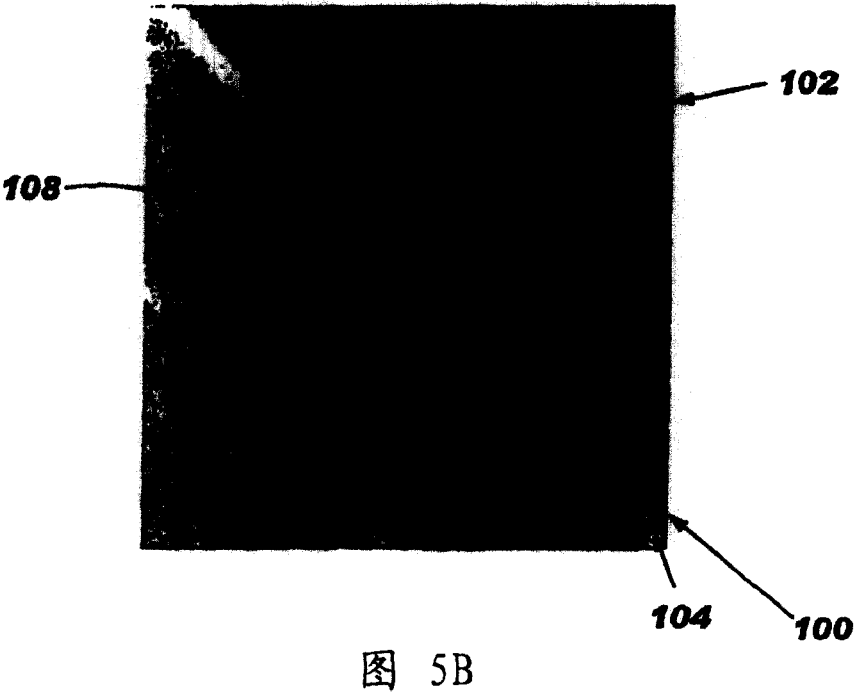
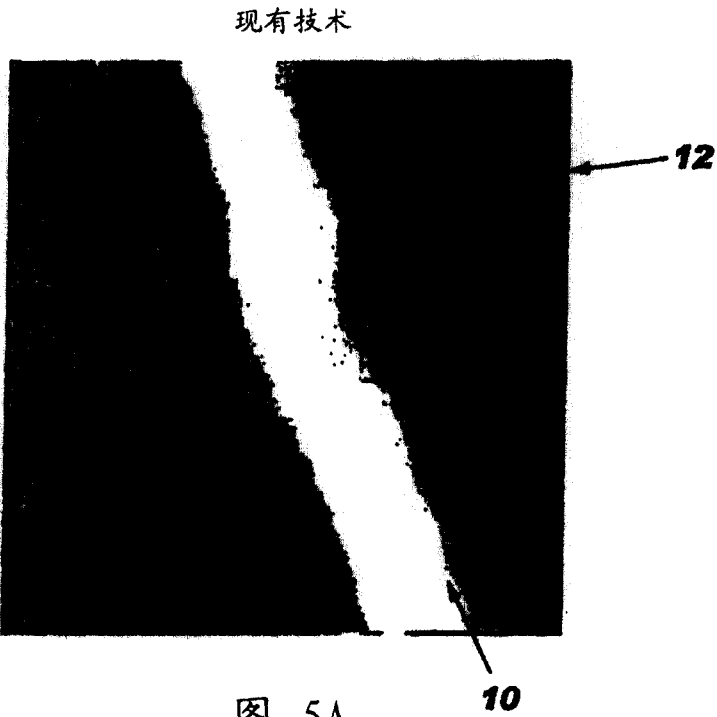


图 4



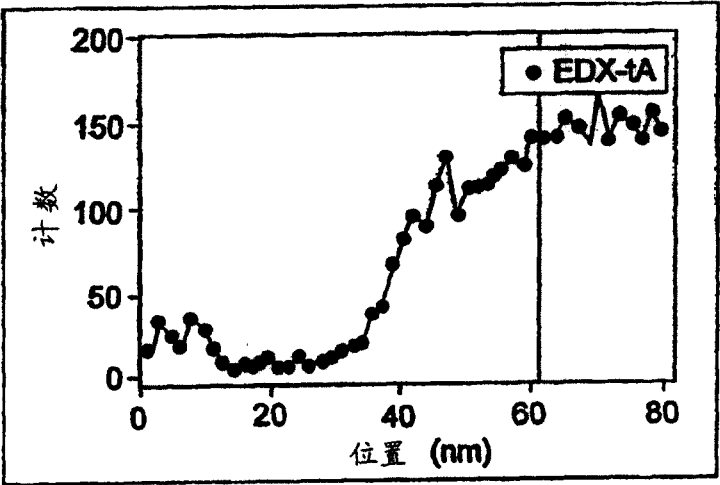


图 6A

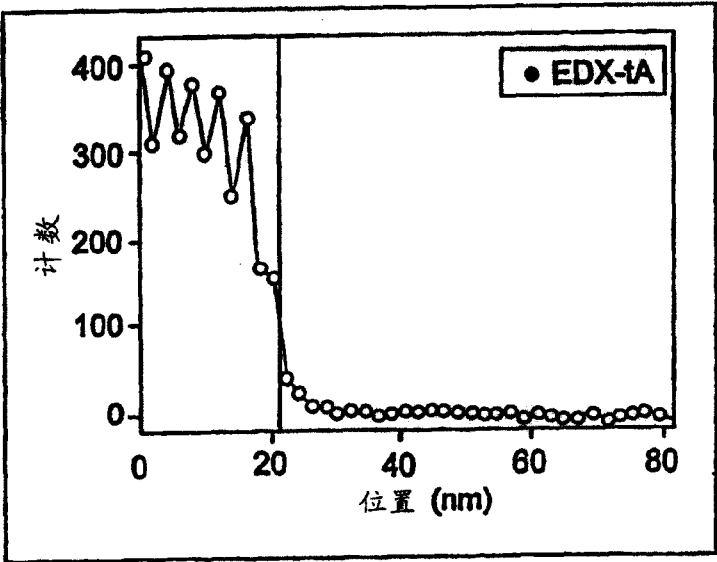


图 6B