[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 21/208 (2006.01)
H01L 21/288 (2006.01)
C25D 3/02 (2006.01)
H01L 23/52 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02813257.2

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100401475C

[22] 申请日 2002.12.30 [21] 申请号 02813257.2

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 2 [33] US [31] 10/039,095

[86] 国际申请 PCT/US2002/041705 2002.12.30

[87] 国际公布 WO2003/058655 英 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.30

[73] 专利权人 英特尔公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 瓦莱丽·迪宾

[56] 参考文献

CN1113375A 1995.12.13

US5229334A 1993.7.20

US6100200A 2000.8.8

US4927786A 1990.5.22

US6207522B1 2001.3.27

审查员 王程远

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 王 英

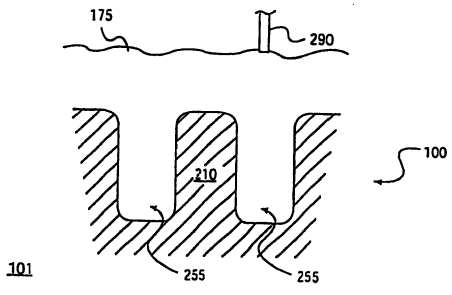
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 4 页

[54] 发明名称

从液化气体溶液沉积材料

[57] 摘要

引入液化气体溶液以用于在半导体衬底上的材料沉积。 衬底可以具有被溶液刻蚀至其中的沟槽，而所述溶液包含将要被沉积至沟槽中的材料的离子。 在引入包含将要被沉积在阻挡层上的金属的离子的液化气体溶液之前，衬底可以在其表面上具有阻挡层。 将要形成在衬底上的材料层可以是钽层、铜层或其他半导体加工构造。



1. 一种方法，包括：

提供衬底，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；以及

将包含材料的离子的液化气体溶液引入至所述沟槽，以在所述沟槽内沉积所述材料。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中向所述沟槽引入所述液化气体溶液在远处混合室的真空中进行。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述材料的所述离子在液化气体溶液中的浓度在大约 5.0g/l 到大约 100g/l 之间。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述材料将在所述沟槽内形成阻挡层，所述方法还包括：在所述引入操作之前，向所述沟槽的表面添加还原剂和催化金属，以便在所述沟槽中只在所述沟槽的所述表面沉积所述材料。

5. 如权利要求 1 所述的方法，还包括：在所述引入操作之前，将所述衬底放置在反应室内，所述液化气体溶液还包括还原剂和氧化还原对，以在所述引入操作进行时在所述沟槽内产生所述材料的无电沉积。

6. 如权利要求 1 所述的方法，还包括：

在所述引入操作之前，将所述衬底放置在反应室内，该反应室之中具有与电源耦合的阳极；以及

在所述引入操作之后，通过所述阳极将电流从所述外部电源导向与所述阳极接触的所述液化气体溶液，进行电镀，使所述材料沉积在所述沟槽内。

7. 如权利要求 6 所述的方法，还包括：

利用表面氧化物清洗剂清洗所述衬底，以从所述沟槽中去除所有表面氧化物；以及

在所述引入操作之前，漂洗所述衬底，以去除所述表面氧化物清洗剂的一部分。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中所述一部分是第一部分，所述漂洗

操作留下所述表面氧化物清洗剂的第二部分，以在所述引入操作过程中和所述液化气体溶液混合来为所述电镀操作提高电导率。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述液化气体溶液包括液化氨，作为所述材料的溶剂。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述材料的所述离子通过溶解在所述液化氨中的所述材料的盐和氨化物中的一种来提供。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述盐是卤素盐。

12. 如权利要求 1 所述的方法，还包括：向所述沟槽添加添加剂，以确保在所述材料被沉积时自底向上填充所述沟槽。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述添加剂包括积聚在所述沟槽的较低的部分的硫化物加速剂。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述添加剂包括在所述沟槽的较高部分具有较大浓度的聚醚抑制剂。

15. 一种方法，包括：

提供在其表面上具有阻挡层的衬底；以及

将包含金属离子的液化气体溶液引入至所述阻挡层，以在所述阻挡层上沉积所述金属的金属层。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其中向所述阻挡层引入所述液化气体溶液在无氧环境中进行。

17. 如权利要求 15 所述的方法，其中所述液化气体溶液包括液化氨气，所述金属的所述离子是由溶解在所述液化氨气中的铜盐所提供的铜离子。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述阻挡层至少部分由选自下面的组中的阻挡材料形成，该组由钽、锰、镁、铼、钌、钨、锇、锆、铌、钛、铪、钒、铱和钴组成。

19. 一种方法，包括：

提供衬底，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；

通过气相沉积在所述衬底的表面沉积阻挡层；以及

将包含金属离子的液化气体溶液引入至所述阻挡层，以在所述阻挡层

上沉积所述金属的金属层。

20. 如权利要求 19 所述的方法，其中所述气相沉积是等离子体增强化学气相沉积。

21. 一种方法，包括：

提供沉淀，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；

将包含材料的离子的液化气体溶液引入至所述衬底的表面，以在所述衬底的所述表面沉积所述材料的阻挡层；以及

将所述阻挡层暴露在包含金属离子的液化气体溶液中，以在所述阻挡层上沉积所述金属的金属层。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中所述阻挡层和所述金属层通过电镀被沉积。

23. 一种将形成在衬底的沟槽中的材料层，通过引入包含材料的离子的液化气体溶液来在所述沟槽内形成所述材料层。

24. 如权利要求 23 所述的材料层，其中所述材料层是钽阻挡层。

25. 如权利要求 24 所述的材料层，其中所述材料层是将被形成为至少一个导电金属线的铜层。

从液化气体溶液沉积材料

技术领域

本发明涉及半导体制造。更具体地，本发明涉及半导体加工构造的沉积方法。

背景技术

在半导体器件的制造中，各种用途的材料被沉积在半导体衬底上。例如，金属层可以被沉积在图案化的衬底上用于形成诸如平行金属线的电容器构造（feature）。图案化的衬底包括用于容纳金属线的沟槽。

阻挡层通常被首先形成在图案化的衬底上和沟槽之中来阻止金属离子扩散到衬底中。例如，在沟槽内将形成铜（Cu）金属线的地方，可以首先沉积钽（Ta）阻挡层，以阻止铜离子（例如 Cu^+）扩散出沟槽进入衬底之中并影响半导体器件的性能。然后可以在钽（Ta）阻挡层上沉积铜（Cu）。例如，可以通过物理气相沉积（PVD）工艺、化学气相沉积（CVD）工艺或等离子体增强化学气相沉积（例如 PECVD）工艺来进行沉积。

在如上所述的阻挡层所沉积的地方，当阻挡层的表面暴露在空气中时就会在其表面上发生氧化。这种情况一般发生在将衬底从阻挡层沉积反应器转移到用于金属层沉积的另一个反应器的时候。遗憾的是，一旦阻挡层被氧化，将要沉积的金属就不能很好地附着在其上。因此，为了确保金属与阻挡层之间更好地附着，在完成金属层沉积之前采取额外的措施。例如，待沉积金属的晶种层一般被沉积在包括在狭窄沟槽内的阻挡层上。薄的晶种层均匀而连续。晶种层可以通过物理气相沉积（PVD）工艺来沉积。在完成金属层沉积之前形成初始的晶种层在一定程度上增强了阻挡层与完全沉积的金属层之间的附着性。但是，附加晶种层需要额外的时间和成本，从而降低了半导体处理的整体效率。

除了降低效率以外，如上所述的晶种层的厚度的均匀程度是有限的。遗憾的是，在将要完全由金属充填的沟槽内，不均匀的晶种层可以导致沟槽阻塞。例如，在自沟槽相对的壁而起的晶种层的较厚的部分彼此相接触（或彼此相接近）的地方，可以阻碍沟槽在其下方接受足够的金属沉积，从而留下截留空洞（trapped void）。较厚的晶种层部分接近沟槽的顶部和台阶部分。晶种层的这些较厚的部分一般称为“外伸（overhang）”。随着沟槽变得越来越小，并且沟槽的壁变得越来越接近，外伸的问题就变得越来越突出。

为了附着的目的，可以将表面氧化物溶解以及避免使用晶种层。但是，通过诸如 CVD 或 PECVD 的传统方法，直接在阻挡层上进行的整个金属层的沉积并不以“自底向上”（上覆填充（super-fill））的方式进行。也就是，传统的沉积方法不能确保金属层从沟槽的底部开始向上形成。因此，仍然有形成截留空洞和不充分金属层的可能性。

发明内容

一方面，本发明提供了一种方法，包括：

提供衬底，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；以及

将包含材料的离子的液化气体溶液引入至所述沟槽，以在所述沟槽内沉积所述材料。

另一方面，本发明提供了一种方法，包括：

提供在其表面上具有阻挡层的衬底；以及

将包含金属离子的液化气体溶液引入至所述阻挡层，以在所述阻挡层上沉积所述金属的金属层。

另一方面，本发明提供了一种方法，包括：

提供衬底，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；

通过气相沉积在所述衬底的表面沉积阻挡层；以及

将包含金属离子的液化气体溶液引入至所述阻挡层，以在所述阻挡层上沉积所述金属的金属层。

另一方面，本发明提供了一种方法，包括：

提供沉淀，所述衬底具有被刻蚀至其中的沟槽；

将包含材料的离子的液化气体溶液引入至所述衬底的表面，以在所述衬底的所述表面沉积所述材料的阻挡层；以及

将所述阻挡层暴露在包含金属离子的液化气体溶液中，以在所述阻挡层上沉积所述金属的金属层。

另一方面，本发明提供了一种将形成在衬底的沟槽中的材料层，通过引入包含材料的离子的液化气体溶液来在所述沟槽内形成所述材料层。

附图说明

图 1 是示出了其中的半导体衬底的反应器的横截面侧视图，所述半导体衬底将接受从液化气体溶液的材料沉积。

图 2 是用于接受阻挡层沉积方法的图 1 中的半导体衬底的横截面侧视图。

图 3 是用于接受金属层沉积方法的图 2 中的半导体衬底的横截面侧视图。

图 4 是在阻挡层和金属层沉积之后的图 3 中的半导体衬底的横截面侧视图。

图 5 是在 CMP 抛光之后的示出了隔离的金属线的图 4 中的半导体衬底的横截面侧视图。

图 6 是概述半导体衬底处理的实施例的流程图。

具体实施方式

下面描述在半导体构造的形成中从液化气体溶液沉积材料的方法。通过附图描述并举例说明实施例的若干方面。虽然实施例是参照通过某些液化气体沉积某些材料来描述的，但是这些实施例可以适用于利用适当的液化气体在衬底上沉积任何半导体材料。当在已图案化衬底的沟槽内将形成金属线，其中沟槽在金属线形成之前包括有阻挡层的时候，实施例是特别有用的。

下面所描述的实施例通常应用于已图案化衬底的半导体处理。一旦沟

槽被图案化至衬底之中，就将包括特定材料的离子的液化气体溶液引向衬底，并通过电镀沉积或无电沉积使该材料沉积在衬底上。在一个实施例中，用阻挡层作为沟槽的内衬，并将材料沉积在该阻挡层上。

参照图 1，所示的是反应室 101 的实施例，该反应室 101 包括基座 102，用于在液体沉积应用中支撑半导体衬底 100。如此处所进一步描述的，从液化气体溶液沉积材料的方法包括将液化气体溶液（例如阻挡层形成液化气体溶液 175）引入反应室 101 之中。在沉积过程中，衬底 100 被浸没在液化气体溶液中，该液化气体溶液包含将要沉积在衬底 100 表面上的材料。如此处所进一步描述的，各种液化气体溶液可以被用于沉积。如此处所述的，液化气体溶液的意思是指包括这样的溶剂的液体溶液，即其中所述溶剂是气态的，但由于诸如温度或压力之类的因素的改变而通过此处所进一步描述的方法以液态形式提供。

参照图 2，所示的是衬底 100 的实施例，该衬底 100 暴露在阻挡层形成液化气体溶液 175 中，以便在衬底 100 的沟槽 255 中沉积阻挡层材料。当电流通过阳极 290，从而将阻挡层材料从阻挡层形成液化气体溶液 175 中电镀到沟槽 255 内的衬底 100 的表面时，就发生沉积。

在所示的实施例中，所示的是形成在衬底 100 上的层间电介质（ILD）210（也见图 6 的 610）。作为在被金属填充的沟槽 255 之间保持低电容的方法，该 ILD 210 优选具有小于 4 的介电常数（k）。这种 ILD 210 材料通常被称为低 k 材料。这里用于 ILD 210 实施例的低 k 材料包括但不限于氟化硅玻璃（FSG）和基于硅的掺碳氧化物（CDO）。

通过将衬底 110 放置在反应器内来沉积 ILD 210，而在一个实施例中，所述反应器是等离子体增强化学气相沉积（PECVD）装置。在传统条件下操作该 PECVD 装置，并将气体混合物引入该装置，由射频（RF）在其中产生所述混合物的等离子体。气体中的低 k 材料被沉积在衬底 100 上。气体混合物还包括诸如惰性氦的辅助气体，该辅助气体作为体积填充物并在低 k 材料层的形成过程中提高热均匀性。

参照图 2，如所示出的（又见图 6 的 620），将沟槽 255 刻蚀至低 k 材料层中，以便将其用作 ILD 210。在所示的实施例中，通过传统方法，优

选的是干法刻蚀，将 ILD 210 图案化并刻蚀，以便形成平行沟槽 255。可以选择干法刻蚀以保持无氧环境，避免衬底 100 被氧化。当将保护性的掩模图案布置在低 k 材料层的暴露区域上时，开始刻蚀以形成沟槽 255。然后利用化学刻蚀剂在低 k 材料裸露的部分进行刻蚀。这样就形成沟槽 255，并且剩下低 k 材料层用作 ILD 210。

如在此进一步所述的，沟槽 255 用来容纳金属线 500（见图 5）。但是，如上所述，ILD 210 和通常基于硅的衬底 100 容易受到某些金属离子的扩散的影响。例如，在一个实施例中，沟槽 255 用来容纳铜（Cu），其中铜具有向诸如上述的用在 ILD 210 中的低 k 材料之类的基于硅的材料的高扩散能力。

为了保持将形成在沟槽 255 内的金属的隔离并阻止金属离子扩散到 ILD 210 之中，在沟槽 255 内形成阻挡层 325（见图 3）。在一个实施例中，在沟槽 255 内铜（Cu）将被沉积的地方，首先将钽（Ta）沉积在沟槽 255 内。铜向钽（Ta）的扩散能力较低，因此，当沟槽 255 容纳铜（Cu）时，钽用来阻止铜（Cu）扩散到下层的 ILD 210 之中。

在将要通过电镀沉积阻挡层材料的实施例中，将阻挡层材料的晶种层置于衬底 100 的表面上，例如，可通过 PECVD 沉积。然后，将已刻蚀的衬底 100 放置在反应室 101 内来完成阻挡层的沉积（也见图 6 的 630）。在一个实施例中，衬底 100 的表面通常是通过引入包括常用清洗剂的液化氨（NH_3）混合物来进行清洗。混合物的实施例包括常用的柠檬酸（$COOHOHC(CH_2COOH)_2$）、氢氟酸（HF）及盐酸（HCl）清洗剂。

表面的氧化物缺陷可以阻碍所沉积的阻挡层材料的附着和性能。因此，在另一个实施例中，在将要把表面氧化物从衬底表面去除的地方，将表面氧化物清洗剂引入到衬底 100 的表面，以溶解所有存在的表面氧化物（也见图 6 的 640）。表面氧化物清洗剂的实施例包括可与液化氨（NH_3）组成混合物的氟硼酸铵（NH_4BF_4）、氢氟酸（HF）以及盐酸（HCl）。

在另一个实施例中，将液化氨漂洗液施加到衬底 100 的表面以去除上述混合物的任何剩余物或任何游离氧化物。但是，在另一个实施例中，如

上所述的清洗剂的一些剩余混合物被留下，以与阻挡层形成液化气体溶液 175 混合。这样可以提高下述用于电镀的阻挡层形成液化气体溶液 175 的电导率。

在另一个实施例中，将诸如二甲基胺硼烷（DMAB）（$(CH_3)_2NHBH_3$）、联氨（N_2H_4）或硼氢化钠（$NaBH_4$）的还原剂溶液和催化金属一起施加到衬底 100 的表面上，以促使在下述的电镀过程中沉积只发生在衬底 100 的表面上而不是反应室 101 内的其他地方（见图 1）。催化金属包括但不限于钯（Pd）、金（Au）、银（Ag）、镍（Ni）、钌（Ru）、铑（Rh）以及钴（Co）。

继续参照图 2，阻挡层材料将沉积在衬底 100 的表面上。衬底 100 暴露在被引入到反应室 101 的密封环境的阻挡层形成液化气体溶液 175 中（也见图 6 中的 650）。阻挡层形成液化气体溶液 175 是所要沉积的阻挡层材料和液态形式的气体溶剂的混合物。例如，在一个实施例中，将诸如氯化钽的盐混合并溶解到液化氨（NH_3）溶剂中，从而形成阻挡层形成液化气体溶液 175。这样，阻挡层材料钽离子（Ta^{5+}）就被分配在整个阻挡层形成液化气体溶液 175 之中。在一个实施例中，钽离子（Ta^{5+}）的浓度范围是从大约 5.0g/l 到大约 100g/l。

在其他实施例中，通过上述方式将其他盐溶解在阻挡层形成液化气体溶液 175 中。可以以这种方式被溶解从而用于形成阻挡层的盐的实施例包括由氟化物、溴化物、碳化物、碘化物及上述氯化物组成的卤素金属盐。在另一实施例中，阻挡层形成离子通过金属氨化物提供并溶解在阻挡层形成液化气体溶液 175 中。

如上所述，阻挡层形成液化气体溶液 175 的实施例可以由各种金属盐溶解到液化氨中而形成。这可以在引入到反应室和衬底 100 之前，在远处混合室的真空中进行。这样，就没有空气被引入到阻挡层形成液化气体溶液 175 中或被随后引入到衬底 100。因此，在阻挡层形成液化气体溶液 175 被引入时，避免了衬底 100 表面的氧化。

一旦将阻挡层形成液化气体溶液 175 引入，则诸如上述的钽之类的阻挡层材料就从溶液 175 被镀到衬底 100 的表面上。在一个实施例中，该过

程由从阻挡层形成液化气体溶液 175 中电镀阻挡层材料来实现（又见图 6 的 660）。

在电镀方法中，反应室 101 内的压力维持在大约 0 psig 到 400 psig 之间，温度维持在大约室温到液氮（N_2）温度之间。反应室 101 的阳极 290 靠近衬底 100 并与加入到反应室 101 内的阻挡层形成液化气体溶液 175 接触。电流就从外部电源通过阳极 290 导入液化气体溶液 375。

在上述装置中，衬底 100 表面上的晶种层作为阴极，金属离子（例如阻挡层材料离子）被沉积在衬底 100 的表面上，包括沟槽 255 的内部。例如，在其中阻挡层形成液化气体溶液 175 包括所溶解的氯化钽盐（例如具有 Ta^{5+}和 Cl^-离子）的实施例中，带正电的阳极 290 将吸引非金属的氯盐离子（Cl^-），而金属钽离子（Ta^{5+}）则被沉积在阴极衬底 100 上。

参照图 3，通过上述方法形成了阻挡层 325。阻挡层 325 作为沟槽 255 的内衬。因此，如下进一步所述的在沟槽 255 将要容纳金属的地方，就避免了金属离子扩散到 ILD 210 或其他的下部衬底 100 的部分之中。例如，在一个实施例中，钽（Ta）阻挡层 325 作为沟槽 255 的内衬，以便当在沟槽内沉积铜时阻止铜离子（Cu^+）向 ILD 210 的扩散。

如上所述形成钽（Ta）阻挡层 325。但是，在其他实施例中，可以如上所述形成阻挡层 325，该阻挡层 325 至少部分地由：锰（Mn）、镁（Mg）、铼（Re）、钌（Ru）、钨（W）、锇（Os）、锆（Zr）、铌（Nb）、钛（Ta）、铪（Hf）、钒（V）、铱（Ir）、钴（Co）或者这些元素中的一种（或钽(Ta)）的合金，并包括结合有诸如硅（Si）、硼（B）、磷（P）、锗（Ge）及镓（Ga）这些非金属的合金所形成。

如上所述，阻挡层 325 是通过利用阻挡层形成液化气体溶液 175 的电镀法而形成的（见图 2）。但是这不是必需的。在另一个实施例中，可以通过诸如在传统的条件下操作的 PECVD 装置的反应器中进行的此类的传统的方法来形成阻挡层 325（又见图 6 的 631）。在这个实施例中，包括阻挡层材料前驱体（precursor）的气体混合物被以蒸气的形式引入装置（又见图 6 的 641）。通过向蒸气施加射频产生等离子体，导致阻挡层材料在衬底 100 上进行沉积而形成阻挡层 325（又见图 6 的 661）。该沉积

以传统的 PECVD 操作参数进行。随后，衬底 100 被移至上述反应室内（又见图 6 的 662）。

在通过诸如 PECVD 的传统方法形成阻挡层 325 的情况下，可于在 PECVD 装置中形成了阻挡层 325 之后，在反应室内清洗衬底 100（又见图 6 的 663）。衬底 100 可以如上所述的通过引入具有常用清洗剂的液化氨（NH_3）混合物来清洗。此外，在阻挡层 325 形成之后，还可以将上述的表面氧化物清洗剂引入到反应室内。在这个实施例中，在阻挡层 325 形成之后引入清洗剂是因为衬底 100 当在 PECVD 装置和进行进一步处理的反应室之间转移时由于暴露在空气中而被氧化。因此，清洗并去除阻挡层 325 上的任何表面氧化物可能是有好处的。在阻挡层 325 是在反应室内形成或者用其它方式避免了从沉积装置的开放式转移时，这就不是必需的。

参照图 2 和图 3，如上所述，一旦阻挡层 325 被形成并且不含任何表面氧化物，就可以将催化金属和还原剂溶液施加在阻挡层 325 上，以促使只在阻挡层 325 上产生沉积（例如，在此处所述的金属层形成过程中）。然后，将金属层形成液化气体溶液 375 引入反应室中（又见图 6 的 670）。就如阻挡层形成液化气体溶液 175 的情形，金属层形成液化气体溶液 375 是所要沉积的金属和诸如液化氨的液态形式的气体溶剂的混合物。值得注意的是，在引入金属层形成液化气体溶液 375 之前阻挡层 325 上不需要晶种层。

在一个实施例中，将诸如碘化铜（CuI）的铜（Cu）盐，混合到液化氨（NH_3）溶剂中，从而形成金属层形成液化气体溶液 375。在这个实施例中，铜离子（Cu^+）的浓度范围是从大约 5g/l 到大约 100g/l。金属层形成液化气体溶液 375 的实施例可以部分地参考阻挡层形成液化气体溶液 175 由如上所述的金属卤素盐或金属氨化物形成。

参照图 3，金属层形成液化气体溶液 375 的实施例可以如上所述的通过将各种金属盐溶解到液化氨（NH_3）中而形成。这可以在引入到反应室之前，在远处混合室的真空中进行。这样，就没有空气被引入到金属层形成液化气体溶液 375 中或随后被引入到阻挡层 325。

如图 4 所示（又见图 6 的 680），与阻挡层 325 的电镀相似，从金属

层形成液化气体溶液 375 中电镀金属层材料从而形成金属层 400。在该电镀过程中，再次将反应室内的压力维持在大约 0 psig 到约 400 psig 之间，温度维持在大约室温到液氮（N_2）温度之间。接近衬底 100 的阳极 290 将电流导入到金属层形成液化气体溶液 375 中。

衬底 100 的表面再次作为阴极从而金属离子（这次是金属层材料离子）在阻挡层 325 上被沉积至沟槽 255 内。例如，在其中金属层形成液化气体溶液 375 包括所溶解的碘化铜盐（例如具有 Cu^+和 I^-离子） 的实施例中，带正电的阳极 290 将吸引非金属的碘盐离子（I^-），而金属铜离子（Cu^+）则在阻挡层 325 上被沉积在阴极的衬底 100 上。

参照图 3 和图 4，形成金属层 400。如上所述，电镀避免了在形成金属层 400 中使用晶种层的低效率。在沟槽 255 的台阶部分 350 处没有晶种层的堆积或外伸。这就有助于防止否则将影响金属层 400 的性能和完整性的截留空洞的形成。事实上，即使随着沟槽 255 变得越来越窄（例如参考沟槽侧壁之间的距离 d），在利用金属层形成液化气体溶液 375 来沉积金属层 400 的地方也不用担心出现外伸。在金属层形成液化气体溶液 375 包括液化氨（NH_3）的实施例中，氨（NH_3）的零表面张力进一步增强了在狭窄沟槽 255 内的沉积。

除了上述优点，上述整个沉积过程可以在无氧环境中进行，因而不用担心氧化。因此，与通过传统沉积方法获得的附着性相比，金属层 400 与阻挡层 125 之间的附着得到了改善。

在另一实施例中，通过确保金属从液化气体溶液 375 中自底向上地沉积在沟槽 255 内来避免截留空洞。可以将添加剂加入到金属层形成液化气体溶液 375 中以确保沉积从沟槽 255 的底部向上进行。添加剂可以是在其他传统沉积方法中用于促进自底向上的填充的已知添加剂。这样的添加剂包括诸如双（磺钠丙基）二硫（bis-(sodium-sulfopropyl)-disulfide）或丙磺酸之类的硫化物，以及诸如聚酰胺或聚乙二醇之类的聚醚。诸如上面所提到的硫化物之类的加速剂与在沟槽 255 上部所见的浓度较大的抑制剂（例如聚醚）相比更重，被沉到沟槽 255 较低的部分。因此，沉积在沟槽 255 较低的部分以较大的速率进行。这就确保了自底向上填充沟槽 255。

如上所述，铜（Cu）金属层 400 形成在钽（Ta）阻挡层 325 之上。但是，金属层 400 像阻挡层 325 一样，可被设计为各种形式。例如，在其他实施例中，其他类型的金属层 300 被沉积，该金属层 300 中包括铜合金和含有诸如硅（Si）、硼（B）、磷（P）、锗（Ge）及镓（Ga）等非金属的铜合金。此外，在本发明的其他实施例中，可以通过在电镀之前向金属层形成液化气体溶液 375 添加诸如掺杂离子、超导材料或半导体材料的各种材料，来设计所得到的金属层 400。

继续参照图 3 和图 4，一旦金属层形成，就准备将衬底 100 从反应室移走。在一个实施例中，反应室排干金属层形成液化气体溶液 375。然后将包括新形成的金属层 400 的衬底 100 用液化氨（NH_3）漂洗，并利用诸如氦（He）的惰性气体将其干燥。

参照图 5，衬底 100 接受传统的化学机械抛光（CMP）（又见图 6 的 690）。这样就获得去除了其上的所有多余金属的光滑的衬底表面 550。金属层 400 所剩下的部分通过阻挡层 325 以金属线 500 的形式被隔离在沟槽 255 内。

参照图 6，通过流程图概括上述液体沉积的方法，所述流程图说明了容纳隔离金属线的衬底的半导体衬底处理的优选实施例。但是，没有包含这些构造的其它实施例也是可以的。在所示的实施例中，ILD 首先被形成在衬底上（610）。然后衬底被刻蚀（620）以形成沟槽，在所述沟槽之间 ILD 材料将作为绝缘 ILD。在可选的实施例中，没有沉积 ILD 材料，刻蚀也可以被避免。然后，衬底被转移到用于从液化气体溶液中沉积材料的反应室中（630）。在下述可选的实施例中，衬底被放置在 PECVD 装置中（631），以代替用于液体沉积的反应室。

一旦进入反应室内，衬底就可以被可选地清洗并漂洗（640），以去除所有表面氧化物或其它碎屑。然后，阻挡层形成液化气体溶液被引入（650）。依据溶液的组成，可以通过施加电流从而进行电镀（660）或代之以通过无电沉积（665）在衬底表面沉积阻挡层。

在可选的实施例中，阻挡层在 PECVD 装置中通过 PECVD 沉积形成在衬底表面上（631）。将阻挡层形成蒸气引入装置（651）并且施加射

频，以在衬底表面上沉积阻挡层（661）。一旦形成阻挡层，就将衬底转移到用于从液化气体溶液中沉积材料的反应室中（662），其中可以如上所述的对其进行可选的清洗和漂洗（663）。

一旦在用于液体沉积的反应室内阻挡层被形成在衬底上，金属层形成液化气体溶液就被引入（670）。还是依据溶液的组成，可以施加电流从而在衬底表面上电镀金属层（680），或代之以通过无电沉积来沉积金属层（685）。一旦形成其上具有金属层的衬底，就通过传统的化学机械抛光方法完成金属线的隔离（690）。

上述沉积方法表示通过电镀的方法进行的用于形成阻挡层或金属层的液体沉积。但是，在可选的实施例中，阻挡层或金属层的液体沉积是通过在其它的传统无电沉积方法中采用液化气体溶液来完成的。例如，如上所述，液化气体溶液可以被引入反应室。该液化气体溶液还是可以包含溶解在液化氨（NH_3）中的所要沉积的材料的离子。但是，溶液将还包含传统的诸如氢气（H_2）的还原剂以及氧化还原对，来实现其它的传统的沉积材料离子的无电沉积（又见图 6 的 665、685）。氧化还原对可以是钛（Ti^{3+}/Ti^{4+}）、锡（Sn^{2+}/Sn^{4+}）、铬（Cr^{2+}/Cr^{3+}）、铁（Fe^{2+}/Fe^{3+}）或钒（V^{2+}/V^{3+}）。此外，选择性沉积可以通过在沉积过程中只加热衬底来实现。无电沉积可以在大约室温到约 300℃之间的温度下进行。

上述实施例包括液体沉积的方法。此外，实施例包括用于半导体构造的沉积材料的方法。虽然，示例性实施例描述了具体的阻挡层和金属层沉积，但也可以是其他实施例。例如，可以根据上述方法沉积包括用于超导体的各种互连结构材料。此外，在不脱离这些实施例的精神和范围的情况下，可以进行许多变化、修改或替换。

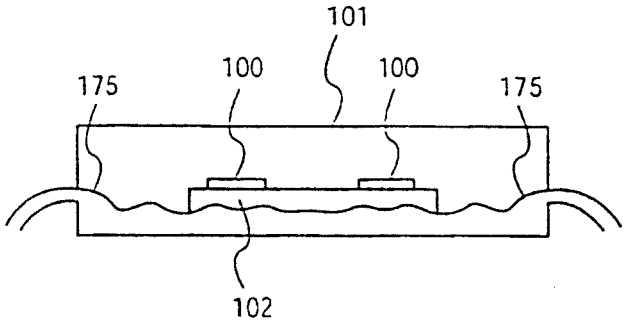


图1

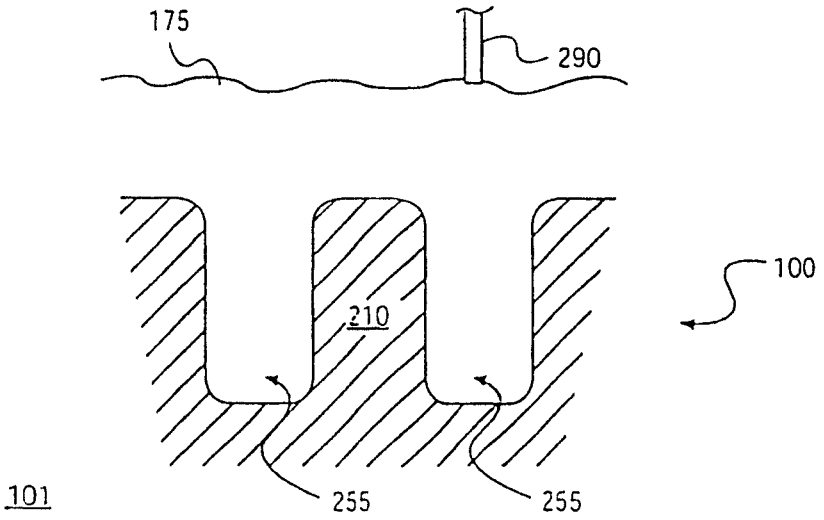


图2

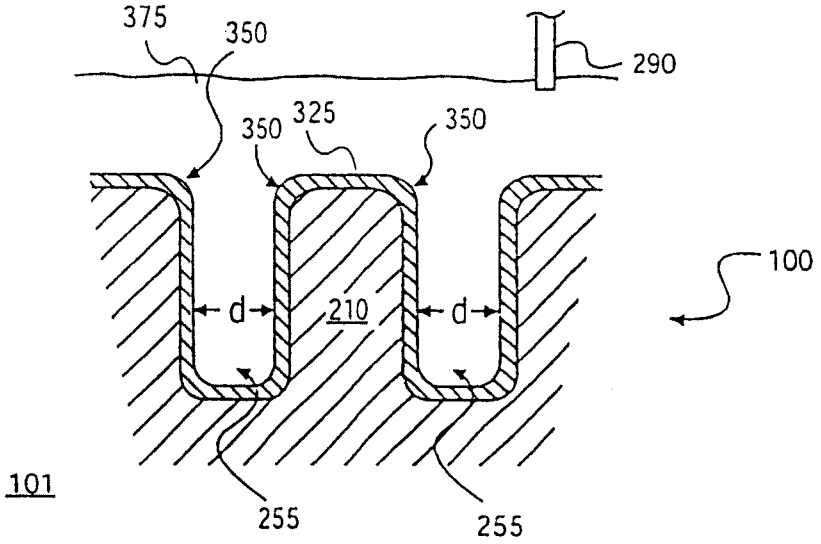

375
350
290
350
325
350
100
d
210
d
101
255
255

图3

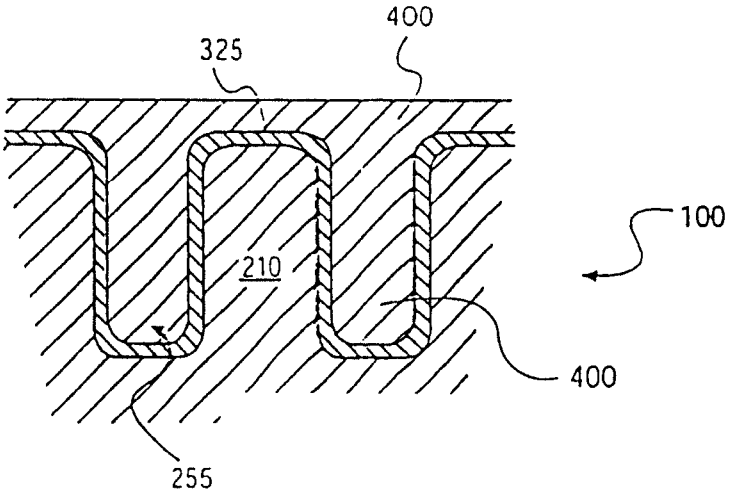

400
325
100
210
400
255

图4

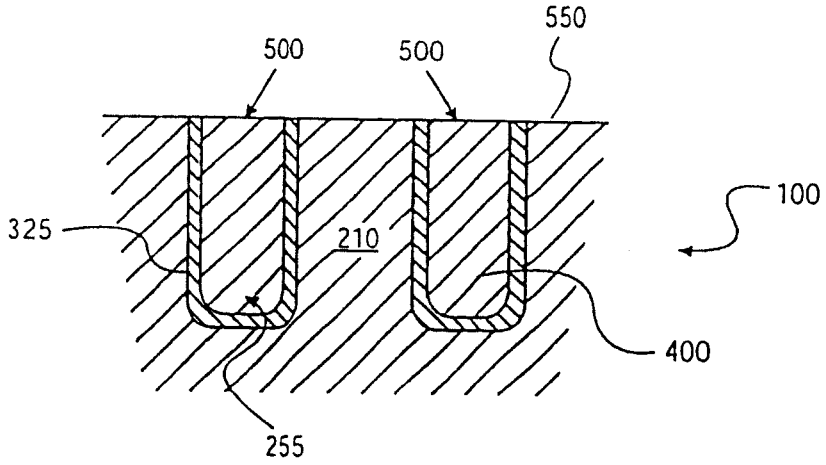


图5

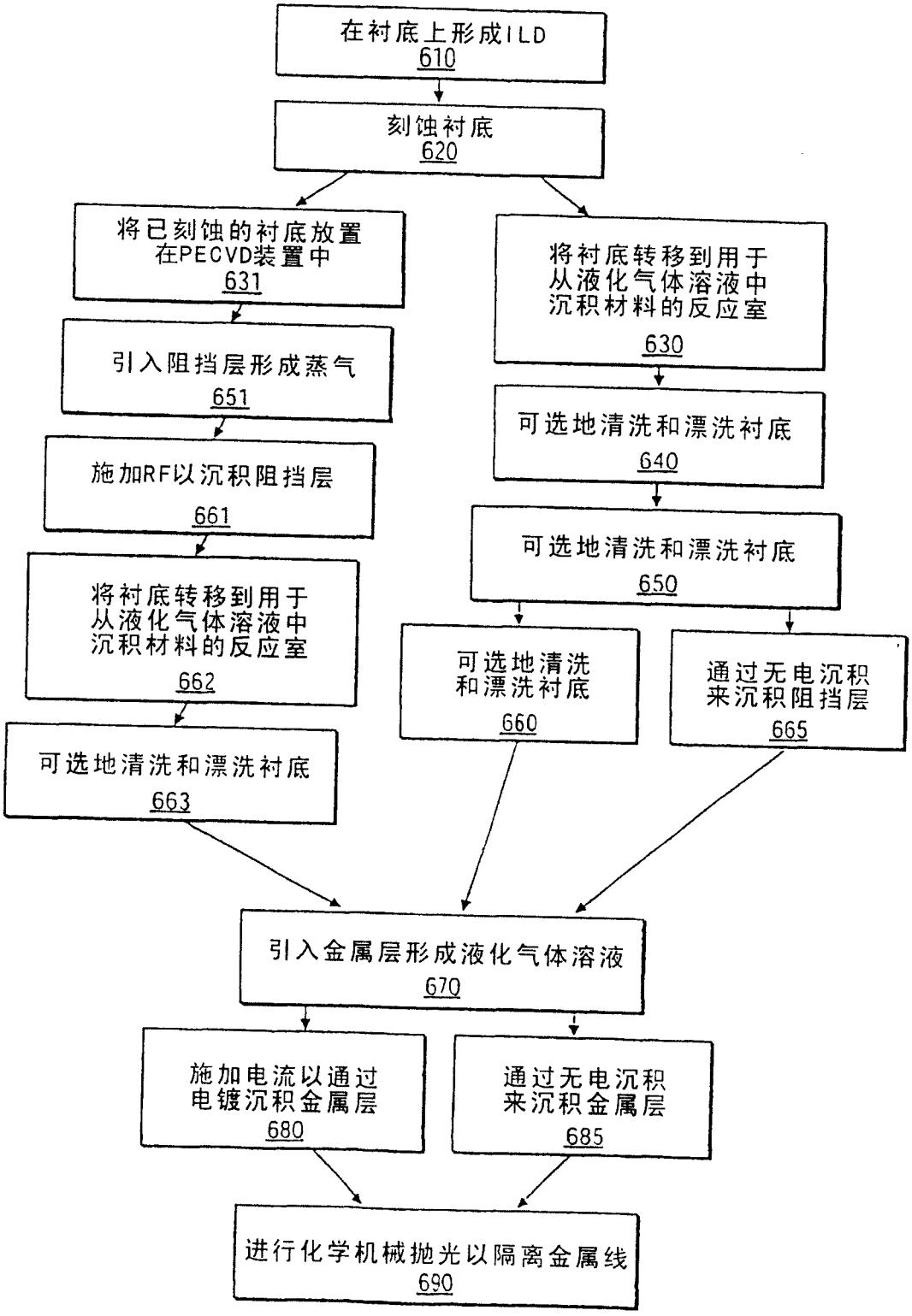

在衬底上形成ILD
610
刻蚀衬底
620
将已刻蚀的衬底放置在PECVD装置中
631
引入阻挡层形成蒸气
651
施加RF以沉积阻挡层
661
将衬底转移到用于从液化气体溶液中沉积材料的反应室
662
可选地清洗和漂洗衬底
663
将衬底转移到用于从液化气体溶液中沉积材料的反应室
630
可选地清洗和漂洗衬底
640
可选地清洗和漂洗衬底
650
可选地清洗和漂洗衬底
660
通过无电沉积来沉积阻挡层
665
引入金属层形成液化气体溶液
670
施加电流以通过电镀沉积金属层
680
通过无电沉积来沉积金属层
685
进行化学机械抛光以隔离金属线
690

图6