



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007844 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098127186 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 12 日
(51)Int. Cl. : *H01L21/3205(2006.01)* *H01L21/768 (2006.01)*
C23C16/18 (2006.01) *C07F19/00 (2006.01)*
C07F11/00 (2006.01)
(30)優先權：2008/08/15 美國 12/192,603
(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國
(72)發明人：程漢頌 CHENG, HANSONG (US)；雷新建 LEI, XINJIAN (US)；史賓西 丹尼爾
P SPENCE, DANIEL P. (US)；諾門 約翰 安東尼 湯馬士 NORMAN, JOHN
ANTHONY THOMAS (GB)；羅伯茲 大衛 亞倫 ROBERTS, DAVID ALLEN
(US)；韓波 HAN, BO (CN)；周成剛 ZHOU, CHENGGANG (CN)；吳金平 WU,
JINPING (CN)
(74)代理人：陳展俊；林聖富
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：10 共 41 頁

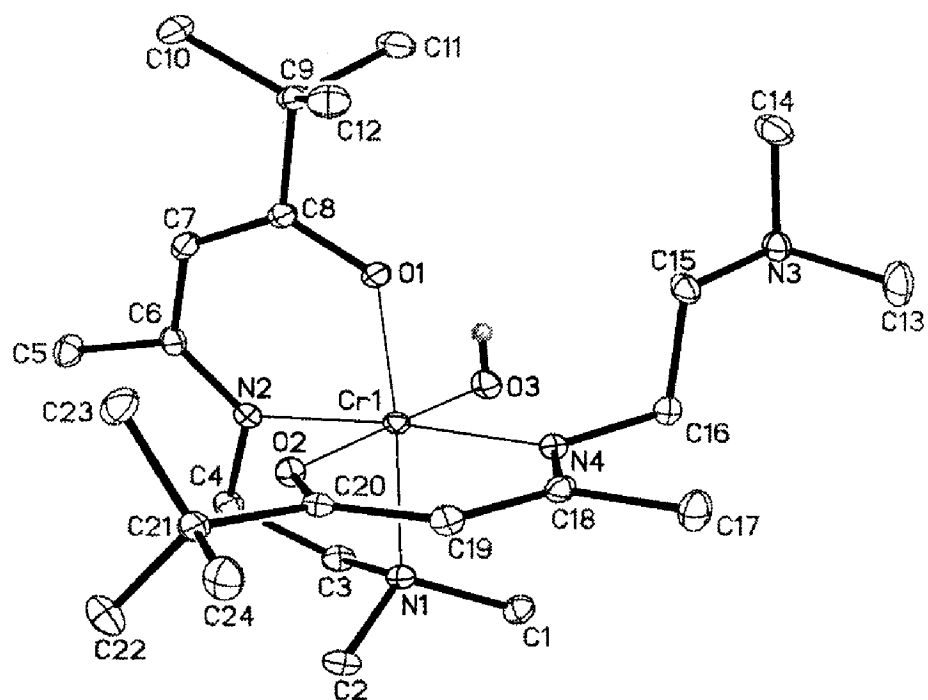
(54)名稱

用於增進銅薄膜附著於擴散阻絕層上的材料

MATERIALS FOR ADHESION ENHANCEMENT OF COPPER FILM ON DIFFUSION BARRIERS

(57)摘要

本發明已經使用現有技術的計算化學技術來鑒定為銅種子層到附著增進層以及附著增進層到阻絕層提供良好附著的附著增進層材料。已經鑒定了導致在各種金屬表面上提供銅層的優良附著的因素以及發生銅膜凝聚的環境。已經預測數種有前景的基於鉻合金的附著增進層材料能顯著地增強銅膜的附著。多牙 β -酮亞胺鹽的含鉻錯合物已被鑒定作為含鉻前驅物用於製造具有鉻的合金。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201007844 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：098127186

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 12 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/3205(2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

C23C16/18 (2006.01)

C07F19/00 (2006.01)

C07F11/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/15 美國 12/192,603

(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國

(72)發明人：程漢頌 CHENG, HANSONG (US)；雷新建 LEI, XINJIAN (US)；史賓西 丹尼爾
P SPENCE, DANIEL P. (US)；諾門 約翰 安東尼 湯馬士 NORMAN, JOHN
ANTHONY THOMAS (GB)；羅伯茲 大衛 亞倫 ROBERTS, DAVID ALLEN
(US)；韓波 HAN, BO (CN)；周成剛 ZHOU, CHENGGANG (CN)；吳金平 WU,
JINPING (CN)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：10 共 41 頁

(54)名稱

用於增進銅薄膜附著於擴散阻絕層上的材料

MATERIALS FOR ADHESION ENHANCEMENT OF COPPER FILM ON DIFFUSION BARRIERS

(57)摘要

本發明已經使用現有技術的計算化學技術來鑒定為銅種子層到附著增進層以及附著增進層到阻絕層提供良好附著的附著增進層材料。已經鑒定了導致在各種金屬表面上提供銅層的優良附著的因素以及發生銅膜凝聚的環境。已經預測數種有前景的基於鉻合金的附著增進層材料能顯著地增強銅膜的附著。多牙 β -酮亞胺鹽的含鉻錯合物已被鑒定作為含鉻前驅物用於製造具有鉻的合金。

六、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明涉及用於在擴散阻絕層上的銅膜的附著增強的材料。

先前技術

在半導體器件的製造中，增加的密度和速度已導致金屬化體系中從鋁(Al)到銅(Cu)的轉變，以減少導體的電阻。為了減少相鄰金屬線之間的電容耦合，具有低k介電常數的材料被用來在相鄰金屬線之間形成介電層(dielectric layers)。此外，為了防止含銅材料擴散進入周圍的低k介電層，在金屬層和介電層之間置入了擴散阻絕層。

然而，由於電遷移阻力(electromigration resistance)和空洞形成的可靠性問題，銅和擴散阻絕層之間的附著是主要的問題。對於現有的典型銅擴散阻絕層，銅對阻絕層的附著小於所希望的值，並且對於未來的技術節點如 22 nm 以及超出的未來尺寸具有凝聚的趨勢。

US 6271131 公開了通過化學氣相沉積形成含銠(Rh)層如鉑-銠(Pt-Rh)合金作為擴散阻絕層的方法。但是Pt和Rh是非常昂貴的貴金屬，這使得它們不可能在半導體工業中採用。

US 1063687 描述了用於與互連膜如Cu一起使用的鈦-鉭(Ti-Ta)阻絕層膜。富Ti/貧Ta的部分提供對介電膜的良好附著，並且富Ta/貧Ti的部分形成與所述互連膜的異質磊晶

介面並抑制金屬間化合物的形成。

US 5942799 公開了多層擴散阻絕層，包括高熔點金屬如鎢(W)、鈦(Ti)、鉭(Ta)、鉬(Mo)；和[0006]高熔點金屬氮化物如 WN_x 、TiN、TaN；和由高熔點金屬氮化物、高熔點金屬矽氮化物如 $TiSi_xN_y$ 、 $TaSi_xN_y$ 、 WSi_xN_y 形成的第二子層(sublayer)。

US 20050070097 公開了非常薄的用於半導體器件的多層擴散阻絕層以及它們的製造方法。該多層擴散阻絕層通過形成由甚至更薄的子層組成的非常薄的多層擴散阻絕層而製造，其中所述子層只有幾個原子厚。

US 2006001306 披露了使用由Ti前驅物和Ta前驅物組成的前驅物、通過形成利用原子層沉積而沉積的混雜型奈米複合材料擴散阻絕層來增強熱穩定性和可靠性的方法。

US 2006115476 涉及鈎合金作為銅擴散阻絕層，包含鈎和週期表中第IV、V或VI族或它們的組合的至少一種元素。

US20070264816A1 公開了用於形成金屬互連的方法以在阻絕層上使用Cu-Al合金層。該Cu-Al合金層可通過鋁層和銅層的順序ALD或CVD沉積、接著進行退火過程而形成。可選擇地，該Cu-Al合金層可通過共脈衝(co-pulsing)鋁和銅前驅物而原位形成。

US 20070123043 描述了在銅互連中作為擴散阻絕層的含錫和鎳的銅合金。該含錫和鎳的銅合金可在氣態環境中基於氫化錫和鎳、一氧化碳在熱驅動反應中形成。

Maury, F和 F. Ossola(1992). "Evaluation of Tetra-Alkylchromium Precursors for Organometallic Chemical Vapor-Deposition .2.Unusual Low-Temperature Chromium Carbide Deposition from $\text{Cr}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_4$." Thin Solid Films , 219(1-2): 24-29 。

Ossola, F和 F. Maury(1997). "MOCVD route to chromium carbonitride thin films using $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$ as single-source precursor: Growth and mechanism." , Chemical Vapor Deposition , 3(3): 137-143 。

因此，仍然需要改進的附著方法、或金屬化方法，其控制銅的凝聚(agglomeration)並改善阻絕層和其後沉積的金屬層之間的附著。還需要增進附著的材料或膠層材料，它們增進阻絕層和其後沉積的金屬層之間的附著。

發明內容

在本發明中，已使用現有技術的計算化學技術來確認附著增進層(adhesion promoting layer)材料，其提供金屬種子層(metal seed layer)到附著增進層以及附著增進層到阻絕層的良好附著。還公開了控制凝聚和改善附著的方法、具有受控的凝聚和改善附著的半導體器件結構、以及用於製造作為附著增進層材料的鉻合金的鉻前驅物。

根據具體實施方案之一，用於控制凝聚並改善半導體器件附著的方法包括：

(1)提供包括至少一個圖案化介電層和至少一個阻絕

層的基材；

(2)在所述至少一個阻絕層上沉積包含鉻合金的附著增進層；和

(3)在該附著增進層上沉積金屬種子層；

其中所述附著增進層和所述阻絕層之間的附著能(adhesion energy)高於所述附著增進層和所述金屬種子層之間的附著能。

根據另一具體實施方案，用於控制銅層的凝聚並改善銅層和阻絕層之間的附著的方法包括：

(1)提供基材，其包括在至少一個圖案化介電層上的所述至少一個阻絕層；

(2)在所述至少一個阻絕層上沉積包含鉻合金的附著增進層；和

(3)在該附著增進層上沉積所述銅層；

其中所述附著增進層和所述阻絕層之間的附著能高於所述附著增進層和所述銅層之間的附著能。

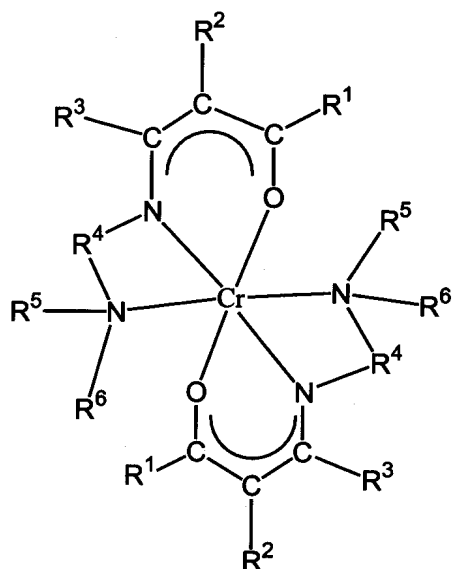
根據又一具體實施方案，半導體器件結構包括：

(1)至少一個圖案化介電層和覆蓋該至少一個圖案化介電層的至少一個阻絕層；

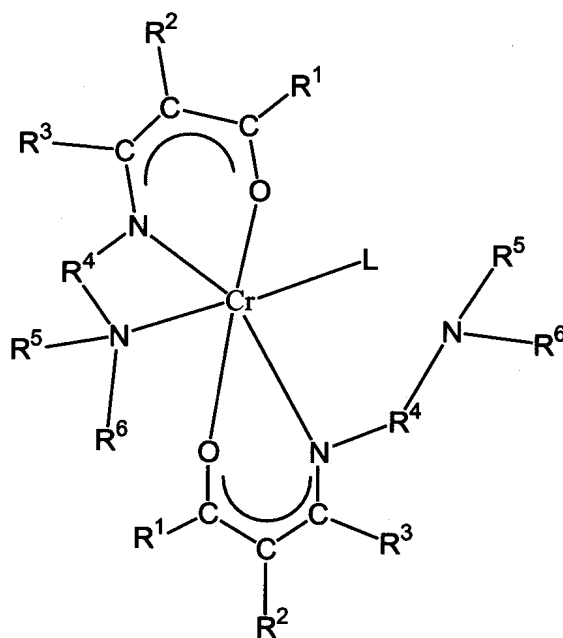
(2)沉積在所述至少一個阻絕層上的附著增進層，所述附著增進層基本上由鉻合金組成；和

(3)覆蓋所述附著增進層的導電金屬種子層(conductive metal seed layer)。

根據又一具體實施方案，多牙 β -酮亞胺鹽(polydentate β -ketoiminate)的含鉻錯合物選自結構A和結構B，



結構 A



結構 B

其中： R^1 是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基 (branched bulky alkyl group)； R^2 選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基 (cycloaliphatic)、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{3-4} 是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{5-6} 是直

鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基 (fluoroalkyl)、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基 (heterocyclic)；L 是單牙授體配位基。

實施方式

銅對阻絕層的附著和電遷移阻力是影響器件產率和器件壽命的非常重要的性質。

在本發明中，已使用現有技術的計算化學技術來鑒別附著增進層材料，這些材料提供金屬種子層到附著增進層以及附著增進層到阻絕層的良好附著。

根據本發明的具體實施方案，附著增進層、或"膠"層被直接施加到阻絕層以改善其後沉積的金屬種子層的附著。

適宜的阻絕層包含選自鉭 (Ta)、一氮化鉭 (TaN)、鉭矽氮化物 (tantalum -silicon-nitride) (TaSiN)、鈦 (Ti)、一氮化鈦 (TiN) 以及它們的混合物的材料。

適宜的金屬種子層選自銅層、銅合金層以及它們的組合。

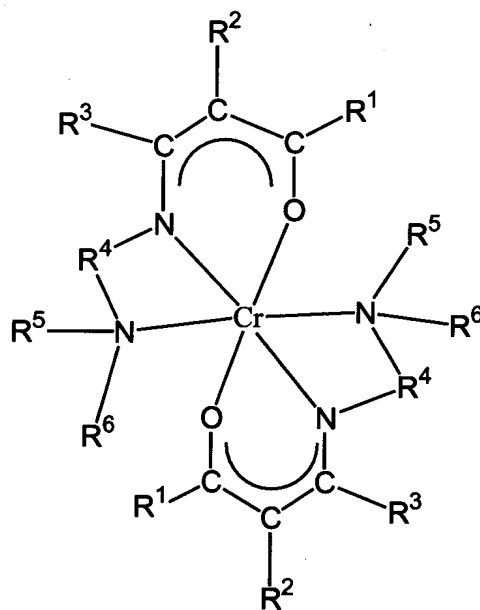
基於鉻合金的幾種附著增進層材料已經顯示能夠顯著地增強銅種子層的附著。所述附著增進層、或"膠"層包含具有式 Cr_xM_y 的鉻合金，其中 M 是第 4 到 12 族的金屬，如銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈦 (Ru)、鈦 (V)、鉭 (Ta)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr)

以及鈮(Nb)， x 是Cr的原子量百分比(atomic weight percentage)， y 是M的原子量百分比，且 $x+y = 100\%$ 。

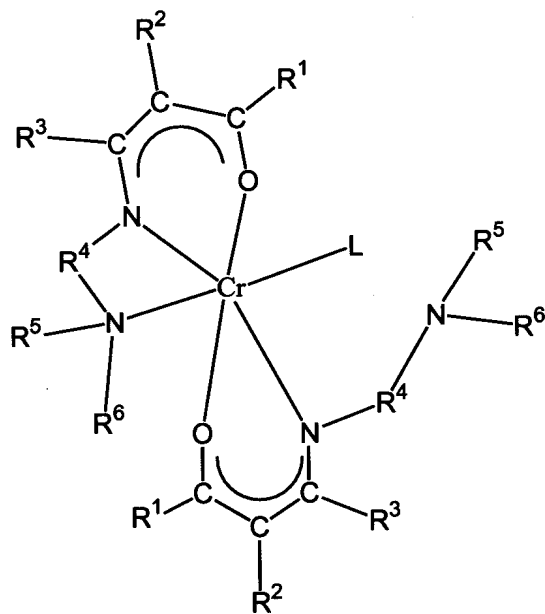
適宜的鉻合金包含鉻和大約 10%到大約 90%原子量百分比的合金元素。作為實例，所述鉻合金包括鉻-銅(Cr_xCu_y)、鉻-銀(Cr_xAg_y)、鉻-鈮(Cr_xRu_y)、鉻-鈮(Cr_xV_y)、鉻-鉭(Cr_xTa_y)、鉻-鈦(Cr_xTi_y)、鉻-鋯(Cr_xZr_y)以及鉻-鈮(Cr_xNb_y)；其中 x 為 10%到 90%。

用於沉積所述鉻合金的適宜含鉻前驅物是由下列結構

A和B表示的多牙 β -酮亞胺鹽的含鉻錯合物：



結構 A



結構 B

其中： R^1 是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基； R^2 選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{3-4} 是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{5-6} 是直鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基；L是單牙授體配位基。

對本領域技術人員而言，在考察下列具體實施方案後，本發明的其他目的、優點和新穎特徵將變得顯而易見，但是這些具體實施方案並不意味著限制。

實施例

用包含Ta(鉭)和N(氮)的四個交替層且N在頂部的薄片模型(slab model)描述TaN(111)表面(圖 1)。所選擇的單位晶胞包含 32 個 Ta和 32 個 N原子，且表面晶胞參數被完全最佳化($a = 12.416 \text{ \AA}$ ， $b = 10.7533 \text{ \AA}$ ， $\alpha = 90^\circ$)。在薄片之間存在大約 24 \AA 的真空空間，以防止薄片之間的有效相互作用。底部的兩層保持固定，而頂部的兩層和 Cu 吸附原子完全鬆馳。

使用 Perdew-Wang 提出的交換-關聯函數 (exchange-correlation functional)，在廣義梯度近似下，執行密度泛函理論 (DFT) 計算。PAW 廣勢被用於表示芯電子，而價軌道通過具有 400 eV 能量截止 (energy cut-off) 的平面波基組描述，這足以產生良好收斂的結果。用自旋極化方案處理電子開殼層體系。使用 Monkhorst 和 Pack 方案以 $2 \times 2 \times 1$ κ -點來進行布裏淵區積分。還對在 TaN(111) 表面上的二聚物形成使用更高的 κ -點 ($4 \times 4 \times 2$) 進行計算，發現結果實質上與用 $2 \times 2 \times 1$ κ -點得到的結果相同。

所有結構首先使用共軛梯度演算法優化，且通過計算本體銅 (bulk copper) 的內聚能來檢測計算精度。計算的內聚能比 3.49 eV 的實驗值高 0.05 eV ，表明用於本研究的方法是非常精確的。

我們隨後在正則系綜中在 500 K 進行從頭計算分子動力學 (MD) 模擬，以 1 fs 的時間步長持續 3.5 ps ，以研究在阻絕層表面上的 Cu 單層的動力學行為，使用 Nose 恆溫器 (Nose thermostat) 進行溫度控制。所有的計算都使用 VASP

模擬包進行。

在 500°K (其處於典型的 ALD 溫度範圍內)，在具有 Cu 單層的完全平衡的 TaN(111) 表面上實施從頭計算分子動力學模擬 (MD)。

圖 2 顯示了幾種選擇的 MD 軌跡的瞬態圖。

最初，Cu 單層良好排列並與基材匹配。由於 MD 的發生，然後 Cu 原子快速散開並通過表面擴散而離開它們的平衡位置。在 $t = 1 \text{ ps}$ 時，一些 Cu 原子開始向上移動而三維生長。在 $t = 3 \text{ ps}$ 時，Cu 原子聚集在一起，形成表面島 (surface islands)，並且完美有序的單層結構變得非常雜亂。進一步的 MD 的發生促使 Cu 原子連續移動，形成各種形狀的表面島，但是沒有觀察到銅簇在表面上的潤濕 (wetting)。

在 TaN(111) 上 Cu 單層的計算附著能是 2.65 eV 。

第一實施方案

Ru(鈦)作為附著增進材料

在 500°K ，對在與 TaN(111) 表面匹配的 Ru 單層上具有 Cu 單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 3a 顯示了 4ps MD 模擬後完全平衡的結構。除了簡單的热運動外沒有觀察到 Cu 原子的凝聚。如圖 3b 所示，將相同的單層放置在幾層 Ru 上，沒有引起 Cu 原子的凝聚。

Cu 單層在 Ru 單層上的計算附著能是 3.50 eV ，而 Ru 單層在 TaN(111) 上的計算附著能是 5.01 eV ，明顯大於 Cu 單層在 TaN(111) 上的附著能。該結果表明 Cu 單層將不會在 Ru 附

著增進層上凝聚。

第二實施方案

Ta(鈹)作為附著增進材料

在 500°K ，對在與 TaN(111)表面匹配的 Ta 單層上具有 Cu 單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 4 顯示了 4ps MD 模擬後完全平衡的結構。除了簡單的热運動外沒有觀察到 Cu 原子的凝聚。將相同的單層放置
在多層 Ta 上沒有引起 Cu 原子的凝聚。

Cu 單層在 Ta 單層上的計算附著能是 3.84 eV ，而 Ta 單層在 TaN(111)上的計算附著能是 7.72 eV ，明顯大於 Cu 單層在 TaN(111)上的附著能。該結果表明 Cu 單層將不會在 Ta 附著增進層上凝聚。

第三實施方案

Cr(鉻)作為附著增進材料

在 500°K ，對在與 TaN(111)表面匹配的 Cr 單層上具有 Cu 單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 5 顯示了 4ps MD 模擬後完全平衡的結構。除了簡單的热運動外沒有觀察到 Cu 原子的凝聚。將相同的單層放置
在多層 Cr 上沒有引起 Cu 原子的凝聚。Cu 單層在 Cr 單層上的計算附著能是 3.52 eV ，而 Ta 單層在 TaN(111)上的計算附著能是 5.10 eV ，明顯大於 Cu 單層在 TaN(111)上的附著能。該結果表明 Cu 單層將不會在 Cr 附著增進層上凝聚。

第四實施方案

Cr(鉻)與V(釩)二元體系作為附著增進材料

在 500°K，對在與TaN(111)表面匹配的 Cr_xV_y 合金($x:y=1:1$)單層上具有Cu單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 6 顯示了 4ps MD 模擬後的平衡結構。圖 6(a)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表面上的CrV附著增進層的完全平衡結構。圖 6(b)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表面上的CrV附著增進層上的Cu單層的完全平衡結構。

除了簡單的熱運動外沒有觀察到Cu原子的凝聚。Cu單層在CrV合金單層上的計算附著能是 3.65eV，而CrV單層在TaN(111)上的計算附著能是 5.03 eV，明顯大於Cu單層在TaN(111)上的附著能。該結果表明Cu單層將不會在CrV附著增進層上凝聚。

第五實施方案

Cr(鉻)與Ti(鈦)二元體系作為附著增進材料

在 500°K，對在與TaN(111)表面匹配的 Cr_xTi_y 合金($x:y=1:1$)單層上具有Cu單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 7 顯示了 4ps MD 模擬後的平衡結構。圖 7(a)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表面上的CrTi附著增進層的平衡結構。圖 7(b)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表

面上的CrTi附著增進層上的Cu單層的平衡結構。

除了簡單的熱運動外沒有觀察到Cu原子的凝聚。Cu單層在CrTi合金單層上的計算附著能是 3.67eV，而CrTi單層在TaN(111)上的計算附著能是 5.51 eV，明顯大於Cu單層在TaN(111)上的附著能。該結果表明Cu單層將不會在CrTi附著增進層上凝聚。

第六實施方案

Cr(鉻)與Zr(鋯)二元體系作為附著增進材料

在 500°K，對在與TaN(111)表面匹配的 Cr_xZr_y 合金($x : y = 1 : 1$)單層上具有Cu單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 8 顯示了 4ps MD模擬後的平衡結構。圖 8(a)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表面上的CrZr附著增進層的平衡結構。圖 8(b)以頂視圖和側視圖顯示了在TaN(111)表面上的CrZr附著增進層上的Cu單層的平衡結構。

除了簡單的熱運動外沒有觀察到Cu原子的凝聚。Cu單層在CrZr合金單層上的計算附著能是 3.75eV，而CrZr單層在TaN(111)上的計算附著能是 6.09 eV，明顯大於Cu單層在TaN(111)上的附著能。該結果表明Cu單層將不會在CrZr附著增進層上凝聚。

第七實施方案

Cr(鉻)與Nb(鈮)二元體系作為附著增進材料

在 500°K，對在與 TaN(111)表面匹配的 Cr_xNb_y 合金 ($x : y = 1 : 1$) 單層上具有 Cu 單層的完全平衡的表面進行從頭計算分子動力學模擬。

圖 9 顯示了 4ps MD 模擬後的平衡結構。圖 9(a) 以頂視圖和側視圖顯示了在 TaN(111) 表面上的 CrNb 附著增進層的平衡結構。圖 9(b) 以頂視圖和側視圖顯示了在 TaN(111) 表面上的 CrNb 附著增進層上的 Cu 單層的平衡結構。

除了簡單的熱運動外沒有觀察到 Cu 原子的凝聚。Cu 單層在 CrNb 合金單層上的計算附著能是 3.77 eV，而 CrNb 單層在 TaN(111) 上的計算附著能是 5.64 eV，明顯大於 Cu 單層在 TaN(111) 上的附著能。該結果表明 Cu 單層將不會在 CrNb 附著增進層上凝聚。

工作實施例 含 Cr(鉻)前驅物

二(2,2-二甲基-5-(二甲基胺基乙基-亞胺基)-3-己酮根合 -N,O,N')(羥基)鉻的合成

在 -40°C，向 3.45 (16.27 mmol) 配位基 C 在 25 mL 己烷中的漿液 (slushy solution) 中滴加在己烷中的 6.51 mL (16.27 mmol) 的 2.5M n-BuLi。將黃綠色溶液升溫到室溫並攪拌 30 分鐘。真空下蒸發除去己烷，且將殘餘物吸收入 25 mL THF 中。在室溫通過套管將該溶液添加到 1.00 g (8.14 mmol) CrCl_2 在 10 mL THF 中的懸浮液中。加熱到 60°C 保持 16 小時。真空蒸發除去揮發物得到暗褐色油，將其吸收入熱己烷中並過濾。分離 2.12 g 粗產品，其在 100°C、在 90

mTorr真空下進行 16 小時的昇華。從昇華的物質從戊烷生長出針狀晶體。55%粗產率。

二(2,2-二甲基-5-(二甲基胺基乙基-亞胺基)-3-己酮根合-N,O,N')(羥基)鉻的晶體結構示於圖 10 中。

總之，已經鑒定了幾種基於鉻合金的附著增進層材料能顯著地增強銅膜的附著。表 1 概括了阻絕層 TaN(111)和附著增進層之間的附著能(ΔE_{AB})、以及銅種子層和附著增進層之間的附著能(ΔE_{CuA})(單位: eV)。

表 1 計算的附著能(eV)

TaN(1	Cu	Ru	Ta	Cr	CrTi	CrN	CrZr
ΔE_{AB}	2.65	5.01	7.72	5.10	5.51	5.64	6.09
ΔE_{CuA}		3.50	3.84	3.52	3.67	3.77	3.75

我們已經鑒別了導致在各種金屬表面上提供銅層的優良附著的因素以及發生銅膜凝聚的環境。

為了使附著增進層穩定且防止凝聚，附著增進層在阻絕層上的附著能應當高於銅在阻絕層上的附著能。

為了使銅膜穩定且防止凝聚，銅種子層在附著增進層上的附著能應該高於銅在阻絕層上的附著能(否則，該銅種子層將會在該膠層上凝聚)；

為了防止附著增進層原子擴散進入銅層，附著增進層在阻絕層上的附著能應該高於銅種子層在該膠層上的附著能。

多牙 β -酮亞胺鹽的含鉻錯合物已被鑒定為含鉻前驅物，以製造用於所述附著增進層的鉻合金。

上述本發明的具體實施方案，包括工作實施例，是本發明可以作出的眾多具體實施方案的示例。可預期的是可使用所述方法的許多其他形式，並且所述方法中使用的材料可從具體公開的那些材料之外的眾多材料中選擇。

圖式簡單說明

圖 1 一氮化鉭 TaN(111) 表面的結構：(a) 側視圖；(b) 頂視圖。

圖 2 MD 軌跡的瞬態圖 (Snapshot of the MD trajectory)。

圖 3(a) 在匹配到 (commensurate to) TaN(111) 基材的鈦 (Ru) 單層 (monolayer) 上的銅 (Cu) 單層。(b) 在 Ru 薄片上的 Cu 單層的初始和平衡結構。

圖 4 在匹配到 TaN(111) 基材的鉭 (Ta) 單層上的 Cu 單層。

圖 5 在匹配到 TaN(111) 基材的鉻 (Cr) 單層上的 Cu 單層。

圖 6(a) 在 TaN(111) 表面上的鉻與鈦二元 (CrV) 附著增進層的平衡結構，頂視圖和側視圖。圖 6(b) 在 TaN(111) 表面上的 CrV 附著增進層上的 Cu 單層的平衡結構，頂視圖和側視圖。

圖 7(a) 在 TaN(111) 表面上的鉻與鈦二元 (CrTi) 附著增進層的平衡結構，頂視圖和側視圖。圖 7(b) 在 TaN(111) 表面上的 CrTi 附著增進層上的 Cu 單層的平衡結構，頂視圖和側視圖。

圖 8(a)在 TaN(111)表面上的鉻與鋯二元(CrZr)附著增進層的平衡結構，頂視圖和側視圖。圖 8(b)在 TaN(111)表面上的 CrZr 附著增進層上的 Cu 單層的平衡結構，頂視圖和側視圖。

圖 9(a)在 TaN(111)表面上的鉻與鈮二元(CrNb)附著增進層的平衡結構，頂視圖和側視圖。圖 9(b)在 TaN(111)表面上的 CrNb 附著增進層上的 Cu 單層的平衡結構，頂視圖和側視圖。

圖 10 二(2,2-二甲基-5-(二甲基胺基乙基-亞胺基)-3-己酮根合-N,O,N')(羥基)鉻
(bis(2,2-dimethyl-5-(dimethylaminoethyl-imino)-3-hexanonato-N,O,N')(hydroxyl)chromium)的晶體結構。

七、申請專利範圍：

1、一種控制凝聚並改進半導體器件的附著的方法，包括：

(1)提供包括至少一個圖案化介電層和至少一個阻絕層的基材；

(2)在所述至少一個阻絕層上沉積含有鉻合金的附著增進層；和

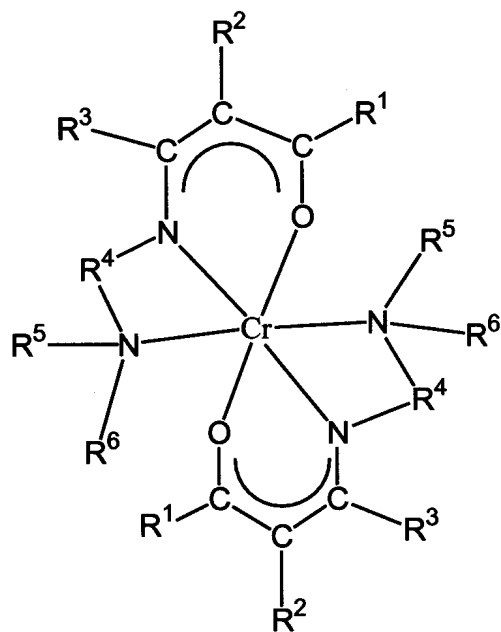
(3)在所述附著增進層上沉積金屬種子層；

其中所述附著增進層和所述阻絕層之間的附著能高於所述附著增進層和所述金屬種子層之間的附著能。

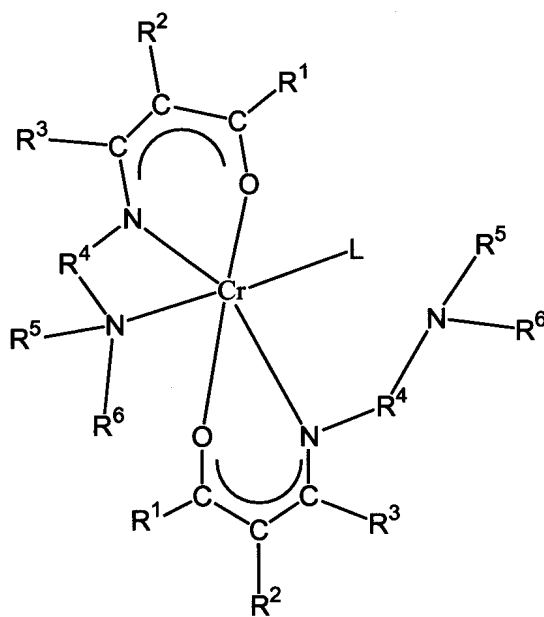
2、如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述鉻合金具有式 Cr_xM_y ，其中 M 是選自銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈦 (Ru)、鈦 (V)、鉭 (Ta)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr) 以及鈮 (Nb) 的金屬，x 是 Cr 的原子量百分比，y 是 M 的原子量百分比，且 $x+y = 100\%$ 。

3、如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中所述鉻合金選自鉻-銅 (Cr_xCu_y)、鉻-銀 (Cr_xAg_y)、鉻-鈦 (Cr_xRu_y)、鉻-鈦 (Cr_xV_y)、鉻-鉭 (Cr_xTa_y)、鉻-鈦 (Cr_xTi_y)、鉻-鋯 (Cr_xZr_y) 以及鉻-鈮 (Cr_xNb_y)；其中 x 為 10% 到 90%。

4、如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述鉻合金是從具有選自結構 A 和結構 B 的多牙 β -酮亞胺鹽的錯合物的含鉻前驅物沉積；



結構 A



結構 B

其中： R^1 是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基； R^2 選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{3-4} 是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基；

R^{5-6} 是直鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基；L 是單牙授體配位基。

5、如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述阻絕層包含選自鈿 (Ta)、氮化鈿 (TaN)、鈿矽氮化物 (TaSiN)、鈦 (Ti)、氮化鈦 (TiN) 以及它們的混合物的材料。

6、如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述金屬種子層選自銅層、銅合金層以及它們的組合。

7、如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述附著增進層通過選自以下的方法沉積：原子層沉積 (ALD)、電漿增強的原子層沉積 (PEALD)、化學氣相沉積 (CVD)、以及電漿增強的化學氣相沉積 (PECVD)、低壓化學氣相沉積 (LPCVD)、次常壓化學氣相沉積 (SACVD)、紫外輔助化學氣相沉積、燈絲輔助化學氣相沉積 (FACVD)、以及常壓化學氣相沉積 (APCVD)。

8、一種控制銅層的凝聚並改進銅層和至少一個阻絕層之間的附著的方法，包括：

(1) 提供基材，其包括在至少一個圖案化介電層上的所述至少一個阻絕層；

(2)在所述至少一個阻絕層上沉積含有鉻合金的附著增進層；和

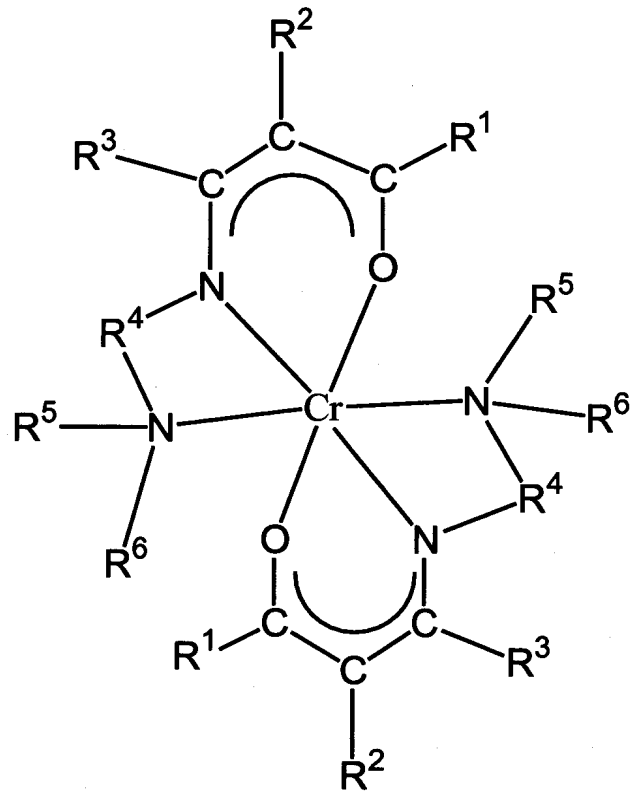
(3)在所述附著增進層上沉積所述銅層；

其中所述附著增進層和所述阻絕層之間的附著能高於所述附著增進層和所述銅層之間的附著能。

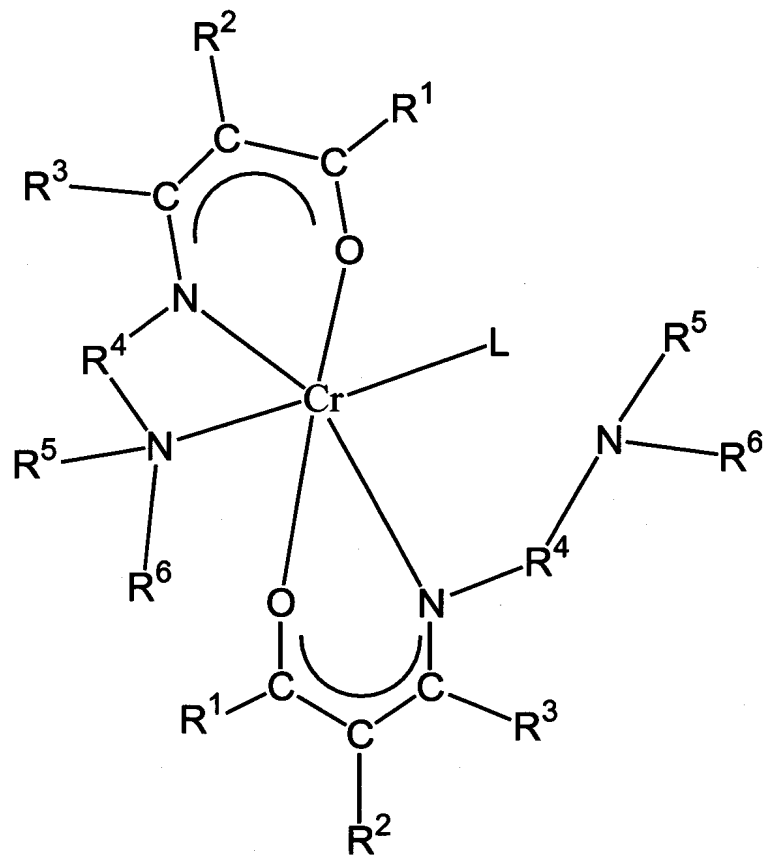
9、如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中所述鉻合金具有式 Cr_xM_y ，其中 M 是選自銅 (Cu)、銀 (Ag)、鈦 (Ru)、釩 (V)、鉭 (Ta)、鈦 (Ti)、鋯 (Zr) 以及鈮 (Nb) 的金屬，x 是 Cr 的原子量百分比，y 是 M 的原子量百分比，且 $x+y = 100\%$ 。

10、如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中所述鉻合金選自鉻-銅 (Cr_xCu_y)、鉻-銀 (Cr_xAg_y)、鉻-鈦 (Cr_xRu_y)、鉻-釩 (Cr_xV_y)、鉻-鉭 (Cr_xTa_y)、鉻-鋯 (Cr_xZr_y) 以及鉻-鈮 (Cr_xNb_y)；其中 x 為 10% 到 90%。

11、如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中所述鉻合金從具有選自結構 A 和結構 B 的多牙 β -酮亞胺鹽的錯合物的含鉻前驅物沉積，



結構 A



結構 B

其中： R^1 是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基； R^2 選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{3-4} 是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{5-6} 是直鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基；L 是單牙授體配位基。

12、如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中所述阻絕層包含選自鈿 (Ta)、氮化鈿 (TaN)、鈿矽氮化物 (TaSiN)、鈦 (Ti)、氮化鈦 (TiN) 以及它們的混合物的材料。

13、如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中所述附著層通過選自以下的方法沉積：原子層沉積 (ALD)、電漿增強的原子層沉積 (PEALD)、化學氣相沉積 (CVD)、以及電漿增強的化學氣相沉積 (PECVD)、低壓化學氣相沉積 (LPCVD)、次常壓化學氣相沉積 (SACVD)、紫外輔助化學氣相沉積、燈絲輔助化學氣相沉積 (FACVD)、以及常壓化學氣相沉積 (APCVD)。

14、一種半導體器件結構，包括：

(1)至少一個圖案化介電層和覆蓋所述至少一個圖案化介電層的至少一個阻絕層；

(2)沉積在所述至少一個阻絕層上的附著增進層，所述附著增進層基本上由鉻合金組成；和

(3)覆蓋所述附著增進層的導電金屬種子層。

15、如申請專利範圍第 14 項所述的結構，其中所述導電金屬種子層選自銅層、銅合金層以及它們的組合。

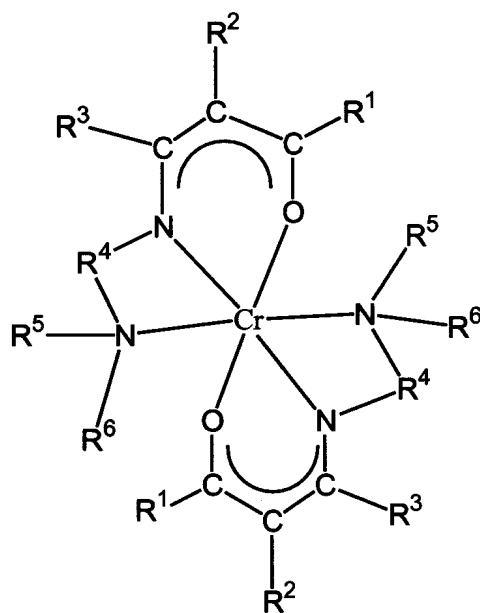
16、如申請專利範圍第 14 項所述的結構，其中所述阻絕層包含選自鉭(Ta)、氮化鉭(TaN)、鉭矽氮化物(TaSiN)、鈦(Ti)、氮化鈦(TiN)以及它們的混合物的材料。

17、如申請專利範圍第 14 項所述的結構，其中所述鉻合金具有式 Cr_xM_y ，其中 M 是選自銅(Cu)、銀(Ag)、鈦(Ru)、鈦(V)、鉭(Ta)、鈦(Ti)、鋯(Zr)以及鈮(Nb)的金屬，x 是 Cr 的原子量百分比，y 是 M 的原子量百分比，且 $x+y = 100\%$ 。

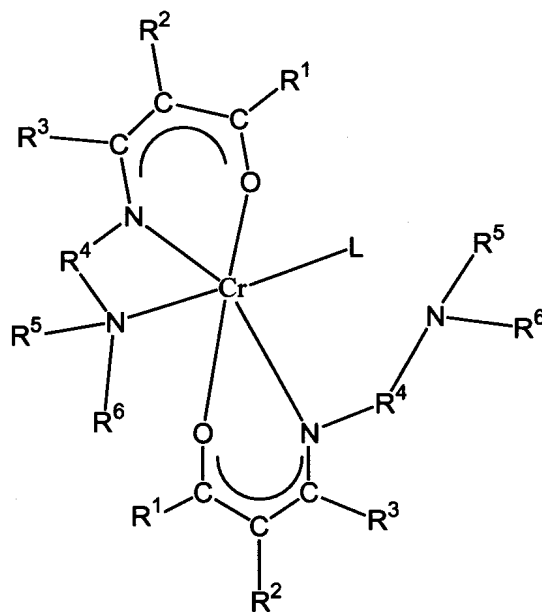
18、如申請專利範圍第 17 項所述的結構，其中所述鉻合金選自鉻-銅(Cr_xCu_y)、鉻-銀(Cr_xAg_y)、鉻-鈦(Cr_xRu_y)、鉻-鈦(Cr_xV_y)、鉻-鉭(Cr_xTa_y)、鉻-鋯(Cr_xZr_y)以及鉻-鈮(Cr_xNb_y)；其中 x 為 10% 到 90%。

19、如申請專利範圍第 14 項所述的結構，其中所述鉻

合金從具有選自結構A和結構B的多牙β-酮亞胺鹽的錯合物的含鉻前驅物沉積，



結構 A

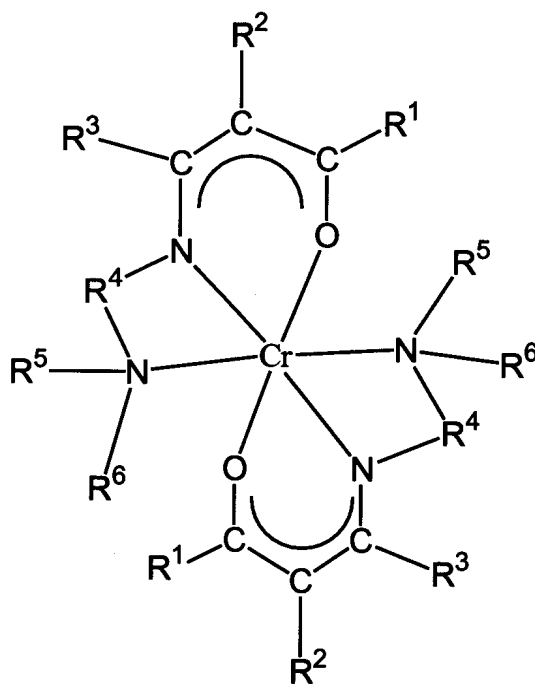


結構 B

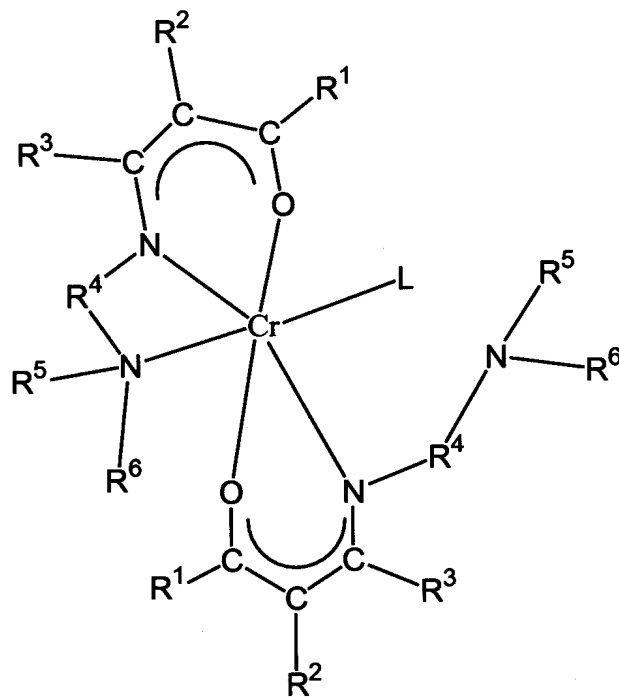
其中： R^1 是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基； R^2 選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{3-4} 是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個

碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基； R^{5-6} 是直鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基；L 是單牙授體配位基。

20、一種選自結構 A 和結構 B 的多牙 β -酮亞胺鹽的含鉻錯合物，



結構 A



結構 B

其中：R¹是含 1 到 6 個碳原子的支鏈龐大烷基；R²選自氫、具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基；R³⁻⁴是直鏈的或支鏈的，選自具有 1 到 6 個碳原子的烷基、具有 1 到 6 個碳原子的烷氧基、具有 3 到 6 個碳原子的脂環族基、以及具有 6 到 10 個碳原子的芳基；R⁵⁻⁶是直鏈的或支鏈的，分別選自具有 1 到 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 到 6 個碳原子的氟烷基、具有 3 到 10 個碳原子的脂環族基、具有 6 到 10 個碳原子的芳基、以及含氧或氮原子的雜環基；L 是單牙授體配位基。

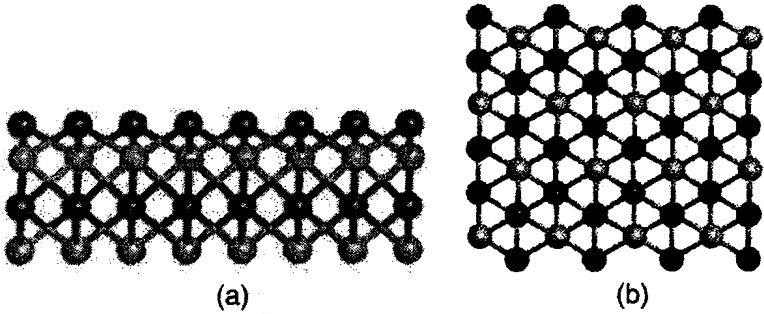


圖 1

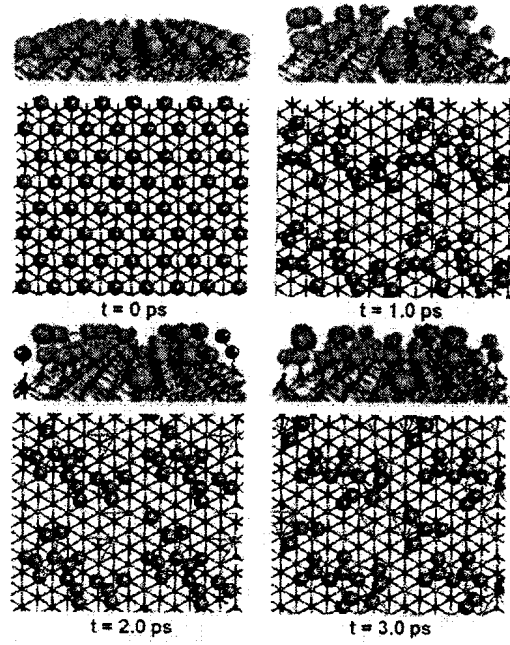
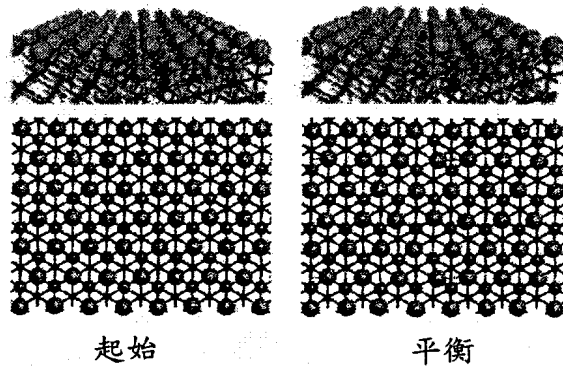
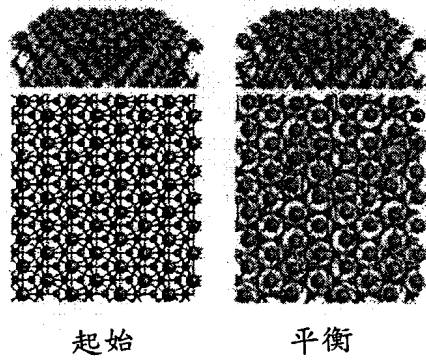


圖 2



(a)



(b)

圖 3

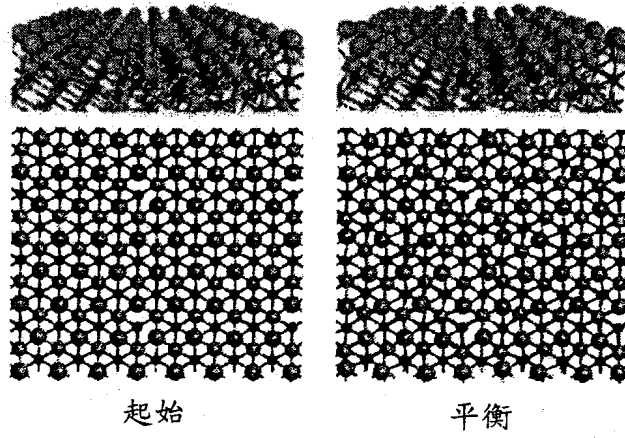


圖 4

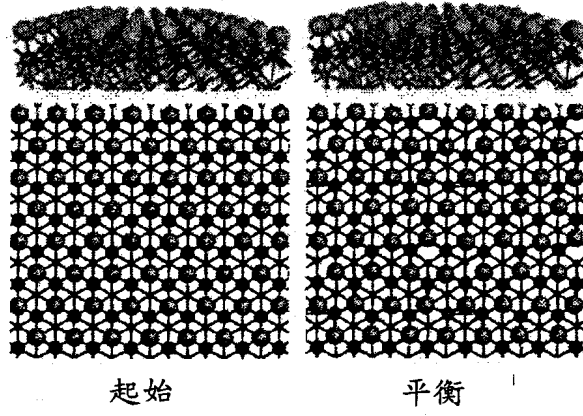


圖 5

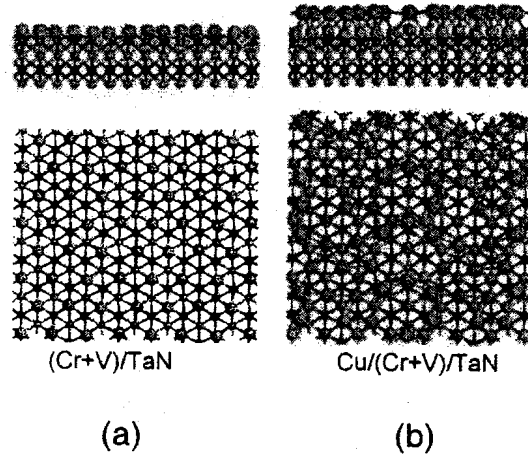


圖 6

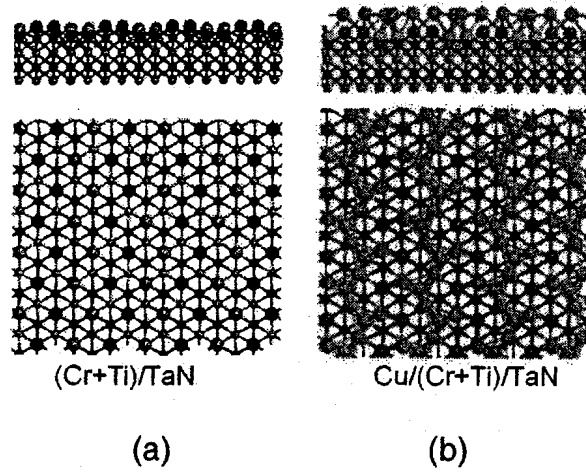


圖 7

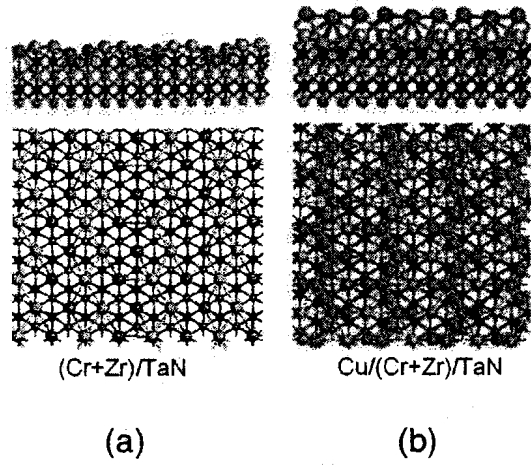


圖 8

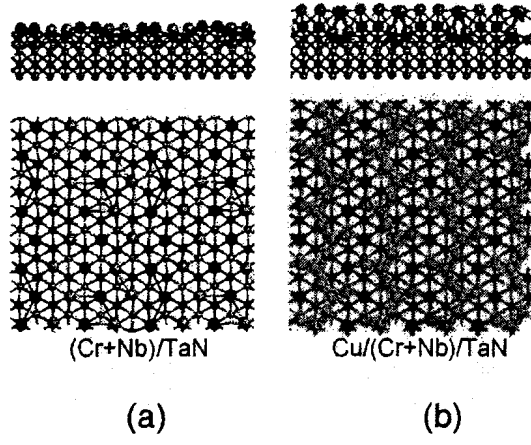


圖 9

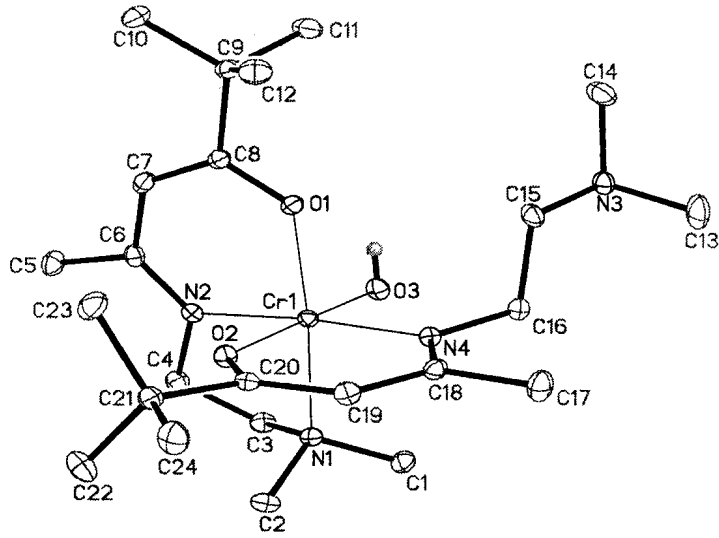


圖 10

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (10) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

[無]

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

