

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/768 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480041149.9

[43] 公开日 2007 年 1 月 31 日

[11] 公开号 CN 1906753A

[22] 申请日 2004. 12. 30

[21] 申请号 200480041149.9

[30] 优先权

[32] 2004. 1. 30 [33] US [31] 10/769,408

[86] 国际申请 PCT/US2004/043910 2004. 12. 30

[87] 国际公布 WO2005/076348 英 2005. 8. 18

[85] 进入国家阶段日期 2006. 7. 31

[71] 申请人 兰姆研究有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 A·D·贝利三世 S·P·娄荷凯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

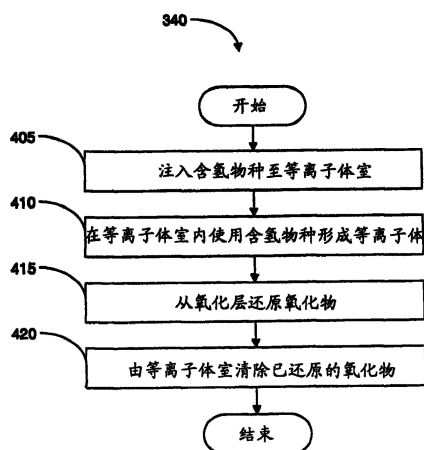
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

铜表面的表面还原、钝化、防止腐蚀及活化用的系统与方法

[57] 摘要

一种钝化裸露的导电材料的系统与方法，其包含放置基材至处理室及注入含氢物种至处理室。含氢物种等离子体在处理室内形成。表面层物种从基板的上表面开始还原。从处理室清除已还原的表面层物种。



1. 一种裸露的导电材料的钝化方法，包含：
将基板放置于处理室中；
注入含氢物种至处理室；
于处理室中形成含氢物种等离子体；
由基板的上表面还原表面层物种；以及
由处理室清除已还原的表面层物种。
2. 如权利要求第 1 项的方法，其中该导电材料包括由含铜材料、元素铜、铁镍、铁钴、元素镍、钴、钨、AlO、钽、氮化钽、铂及铱所组成的组中的至少一种。
3. 如权利要求第 1 项的方法，其中该钝化处理是原地实施的。
4. 如权利要求第 1 项的方法，其中该钝化处理是移地实施的。
5. 如权利要求第 1 项的方法，其中该钝化处理是在蚀刻制造过程中原地实施的。
6. 如权利要求第 5 项的方法，其中该钝化处理是在无应力平坦化制造过程中原地实施的。
7. 如权利要求第 1 项的方法，其中该钝化处理是在化学机械抛光操作之后移地实施的。
8. 如权利要求第 1 项的方法，其中该处理室的温度介于约 30 至约 400℃ 之间。
9. 如权利要求第 1 项的方法，其中该处理室是小容积的等离子体室。
10. 如权利要求第 1 项的方法，其中该处理室包括电感式耦合系统、ECR 及微波能量系统中的至少一种。
11. 如权利要求第 1 项的方法，其中该处理室的压力介于约 1 至约 500 毫托之间。
12. 如权利要求第 1 项的方法，其中该处理室为电容式耦合系统。
13. 如权利要求第 1 项的方法，其中该含氢物种包括由氢气、氯化氢、溴化氢、甲烷及氨气所组成的组中的至少一种。
14. 如权利要求第 1 项的方法，其中注入含氢物种包括注入载体气体。
15. 如权利要求第 14 项的方法，其中该载体气体包括由氩气、氮

气、氟气、氖气及氩气所组成的组中的至少一种。

16. 如权利要求第 1 项的方法，其中该表面层物种包括氧化物、卤化物及氮化物中的至少一种。

17. 如权利要求第 1 项的方法，其中用该含氢物种形成等离子体包括使在基板及处理室的内壁至少之一上的残留物挥发；且其中从处理室清除还原的表面层物种包括挥发的残留物的清除。

18. 如权利要求第 1 项的方法，其中，由基板的上表面还原表面层物种包括：

活化基板的上表面，以及
粗糙化该上表面。

19. 如权利要求第 1 项的方法，其中，该裸露的导电材料受到预定时间的钝化，该预定时间足够从基板的上表面还原所需量的该表面层物种。

20. 如权利要求第 1 项的方法，其中该预定时间大于约 15 秒。

21. 一种钝化裸露的铜内连线的方法，包括：

将基板放置于处理室中；

注入含氢物种至处理室；

于处理室中形成含氢物种等离子体；

从裸露的铜内连线的上表面来还原铜氧化物；以及

从处理室清除已还原的铜氧化物。

22. 如权利要求第 21 项的方法，其中处理室的多个内表面中的每一个的温度都等于或大约于 250℃；其中处理室的多个内表面的每一个皆暴露于基板。

23. 一种在基板上实施非接触平坦化的方法，包含：

将基板放置于处理室中；

蚀刻基板；

注入含氢物种至蚀刻处理室内；

在蚀刻处理室中形成含氢物种等离子体；

从基板的上表面还原表面层物种；以及

从处理室清除已还原的表面层物种。

铜表面的表面还原、钝化、防止腐蚀及活化用的系统与amp;方法

技术领域

本发明一般是关于镶嵌半导体的制造过程，尤有关于在半导体制造过程中，用以使各特征部及各层平坦化的方法与系统。

背景技术

通常，集成电路元件（成半导体基板及晶片的形式）的制造包括等离子体蚀刻室的使用。等离子体蚀刻室可依掩模或图案所定义蚀刻基板上的选择层。等离子体蚀刻室配置为在施加射频能量至等离子体蚀刻室的一个或数个电极的同时，接收处理气体（亦即蚀刻化学品）。等离子体蚀刻室内的压力也依特定制造过程加以控制。一旦施加所要的射频能量至电极，室内的处理气体会被活化以致产生等离子体。此等离子体用来对半导体晶片的选择层进行所要的蚀刻。

在一些现有技术的等离子体蚀刻制造过程中会产生低挥发性副产物。举例而言，在使用含氯气体（例如氯气、氯化氢等）的铜的蚀刻过程中，其副产物为 CuCl_x 。 CuCl_x 在室温下不会挥发。通常，低挥发性副产物会凝聚于室壁上。在每一等离子体蚀刻循环期间，副产物会积累于室壁。最后，副产物积累至一定的厚度。然后，积累的副产物开始自室壁成片状剥落，且因此成为显著的颗粒来源。颗粒会污染正在室内蚀刻的基板。

铜蚀刻剂化学品通常对剩余铜的表面具有腐蚀性。这种腐蚀作用会造成不均匀的点蚀，且留下在进行后续处理前必须移除的残留层。通常，将基板自等离子体蚀刻室移出并清洗和/或漂洗。

图 1 为一典型清洗过的基板 100。在裸露的铜元件 104 之上，基板 100 有一相当厚的氧化层 102（例如铜氧化物）。氧化层 102 会干扰后续处理（例如底层铜元件内连线的形成），因此在尝试后续处理之前必须移除该氧化层。基板 100 也可有阻障层 106。

化学机械抛光（CMP，Chemical mechanical Polishing）用的化学品也会造成类似上述蚀刻化学品的问题。在化学机械抛光操作之后，典型地会清洗及漂洗基板。化学机械抛光方法本身和/或清洗和/或漂洗操作也会造成氧化层的形成。

鉴于上述情况，就需要一种残留物层的移除系统与方法，其同时基本上能消除氧化层或任何其他不要的终止层的形成。

发明内容

广泛而言，借由提供钝化裸露的导电材料的改善方法，本发明可满足这些需求。应了解的是：本发明可以多种方式实施，包括制造过程、装置、系统、电脑可读介质或元件。本发明的数个发明性实施例说明如下。

一种钝化裸露的导电材料的方法，包含放置基板至处理室中及注入含氢物种至处理室。在处理室中形成含氢物种等离子体。表面层物种从基板的上表面开始还原。从处理室清除已还原的表面层物种。导电材料可包括下组中的至少一种：含铜材料、元素铜、合金例如铁镍及铁钴、元素镍、钴、钕、AlO、钽、氮化钽、铂及铱。

前述钝化处理可原地实施。钝化处理也可移地实施。钝化处理可在蚀刻制造过程中原地实施。钝化处理可在无应力平坦化制造过程中原地实施。钝化处理也可在化学机械抛光操作后移地实施。

处理室的温度介于约 30 至约 400℃。处理室可以是一小容积的等离子体室。等离子体室可以是电容式耦合系统、电感式耦合系统、ECR 或微波能量系统。处理室的压力可以介于约 1 至约 1000 毫托。

表面层物种可以是氧化物、卤化物（例如含氟化物、溴化物、氟化物或碘化物的物种）及氮化物或其组合。含氢物种可包括下组中的至少一种：氢气、氯化氢、溴化氢、甲烷及氨气。注入含氢物种也可包括载体气体的注入，例如氩气、氮气、氦气、氖气及氙气。

使用含氢物种形成等离子体，可包括使至少在基板及处理室内壁之一上的残留物挥发。清除处理室的还原表面层物种，也可包含挥发的残留物的清除。

基板上表面的表面层物种的还原，也可包括基板上表面的活化及基板上表面的粗糙化。以预定时间来钝化裸露的导电材料。该预定时间足够从基板的上表面还原所需量的表面层物种。该预定时间可大于约 15 秒。

另一实施例提供了钝化裸露的铜内连线的方法。此方法包含放置基板至处理室，及注入含氢物种至处理室。此方法也包括在处理室形成含氢物种等离子体，及从裸露的铜内连线的上还原表面铜氧化物。

从处理室清除已还原的铜氧化物。处理室的几个内表面的每一个，其温度可等于或大于约 250℃。处理室的每一内表面都面对基板。

另一实施例提供了在基板上实施非接触平坦化的方法。本方法包括在蚀刻处理室中放置基板及蚀刻该基板。本方法也包括注入含氢物种至蚀刻处理室，及在蚀刻处理室内形成含氢物种等离子体。表面层物种是从基板的上表面开始还原，且已还原的表面层物种被从处理室清除。

从下面的详细说明，配合附图，经由范例说明本发明的原理，本发明的其他方面与优点将更为明显。

附图说明

通过如下的详细描述并结合附图，本发明将更加容易理解，并且类似的参考数字表示类似的结构元件。

图 1 为一典型清洗干净的基板。

图 2A 显示依本发明一实施例的铜基材。

图 2B 显示依本发明一实施例的钝化的铜基材。

图 3A 为依本发明一实施例的化学机械抛光制造过程的操作方法流程图。

图 3B 为依本发明一实施例的蚀刻制造过程的操作方法流程图。

图 4 为依本发明一实施例的钝化处理的操作方法流程图。

实施方式

数个钝化及还原蚀刻表面的举例性实施例说明如下。本领域技术人员清楚，在欠缺此处披露的部份或全部的具体细节情况下，显然仍可实施本发明。

裸露的铜对于腐蚀是相当脆弱的。当内连线施加曝露于各种处理化学品（例如湿或干化学品）时，这对于处理过的铜尤其是如此。有些这些条件也可以使用腐蚀性化学品。举例来说，由于在低温下不具挥发性，铜的干式蚀刻典型地是很缓慢且是非选择性的。在高温（例如大于约 200℃），在含有卤素的化学品（例如氯、氟、溴及碘化学品）的情况下，挥发性化合物的形成是可能的。由于铜表面残留卤素化合物与水汽的作用，或处理室内残留的卤素与未钝化铜表面位置的反应，腐蚀是一重要的课题。在铜的化学机械抛光或电解抛光之后，后者可包含无应力阻碍层的移除。另一实施例为镶嵌用途的铜处理，其

使用利用腐蚀性的碱性研磨液的化学机械抛光。尽管是典型的湿式处理，腐蚀仍旧持续。再者，典型的湿式处理会引进额外的处理模组、额外的化学需求，因此增加制造成本及制造时间。

对于电性需求及下一层沉积的需求而言，稳定与活化的表面在双镶嵌制造过程中是重要的。典型地，新裸露的铜表面的表面特征有别于须进一步处理的铜表面性质。为了达成这些需求，须要额外的制造过程步骤与处理模组，来调整新裸露的铜表面。新裸露铜表面的调节，包括表面铜氧化物层还原成元素铜，及在真空的条件下（例如小于约100毫托）铜表面的活化。其它的调整可包括化学机械抛光残留物的移除，其残留物含有化学机械抛光处理化学品的多种成份（例如亮光剂、抑制剂及加速剂等）；因此，在化学机械抛光过程后，可避免任何的湿式清洗过程。

一实施例提供钝化新蚀刻表面以防止腐蚀的系统与方法。所揭示的系统与方法，可将蚀刻剂化学品残留物从蚀刻基板移除。所揭示的系统与方法，也可将蚀刻剂化学品残留物从蚀刻室内壁移除。再者，所揭示的系统与方法，也可基本上消除铜层在裸露出之后形成的以及进一步于湿式清洗制造过程中所形成的氧化层。

所揭示的系统与方法，可在等离子体蚀刻室中原地实施。在此实施例中，原地钝化操作可结合且在某些例子中可导入在等离子体蚀刻室中执行的其它制造过程。以这种方式，在等离子体蚀刻室中的全部制造过程时间并未显著改变。举例来说，在一实施例中，钝化操作需要约30秒，同时去夹头操作则须要约60秒，因此，并未导致等离子体室的制造过程时间的增加。

可选择的实施例包含移地制造过程，例如化学机械抛光清洗及漂洗操作后。举例来说，基板经过化学机械抛光操作，然后清洗及漂洗操作。然后，基板便可放置在可实施钝化处理的等离子体反应室，来还原在清洗及漂洗操作期间所形成的氧化层。倘若随后的操作是可在等离子体室中发生的等离子体蚀刻或沉积操作，本实施例特别有用。

本发明额外的好处是新裸露层是活化的。此活化层曝露出导电材料的基材，以便进行导电材料的后续连接。图2A为符合本发明一个实施例的铜基材200。氧化层204覆盖着铜分子202的基材。氧化层204的厚度为数百至数千埃。图2B为符合本发明一个实施例的钝化铜基材

200, 在钝化操作后, 氧化层 204 基本上被还原, 以便铜分子 202 的基材充分裸露出来。铜分子 202 基材具有略微粗糙的表面。该粗糙表面可增加对形成于铜分子裸露基材 202 之上的下一层的附着力。

钝化操作包含在单一操作中曝露出新裸露的铜表面于氢气化学品, 以还原表面氧化物、钝化表面及防止腐蚀。在等离子体条件下氢气气体或产生氢气的其它气体(例如氯化氢、甲烷及氨气等), 可用于获得所要的结果。此等离子体制造过程可用于各式各样的等离子体反应器, 包括电感式或电容式耦合等离子体或微波反应器。额外添加剂的气体可包括但不局限于氨气、氧气及氮气。

图 3A 为符合本发明一个实施例的化学机械抛光制造过程的方法操作 300 流程图。在操作 305 中, 在基板上实施块材移除或平坦化或其它化学机械抛光操作。举例来说, 化学机械抛光操作可用来移除例如用于镶嵌或双镶嵌内连线结构的导电材料的过载部分。化学机械抛光操作曝露出导电内连线。化学机械抛光操作可以是任何类型, 例如线性带式、旋转式、平面桌或下力式的化学机械抛光操作。

在操作 310 中, 基板是用湿式操作来清洗的, 例如去离子水漂洗或类似的清洗操作。湿式清洗操作从基板移除残留的化学机械抛光的研磨浆液及化学机械抛光的副产物。该湿式清洗操作通常可纳入化学机械抛光的过程工具或者在单独过程工具或模组中。

在操作 315 中, 将经清洗的基板放置在处理室中。处理室可以是适用于等离子体操作的任一处理室。在一实施例中, 处理室包括如下的一个处理室, 其可让所有内部表面基本均匀地加热到让可能附着在处理室内部表面的任何残留物挥发所需温度以上的温度(例如约 200 至约 400℃)。内部表面包括基板所暴露的处理室的内部表面。在一实施例中, 处理室是一小容积的处理室, 例如说明于 2003 年 12 月 22 日所提出申请的由本案申请人同时拥有且同在专利审查中的美国专利申请案 10/744,355, 其名称为“具有热内部表面的小容积处理室”。小容积处理室有上电极及下电极, 其间由约 0.5 至约 5cm 的距离所隔开。

在操作 340 中, 钝化裸露的导电内连线结构的表面。详细的表面钝化说明于图 4 中。如图 3A 中所说明的, 表面钝化操作 340 是从化学机械抛光操作 305 而来的移地操作。

图 3B 为符合本发明一个实施例的蚀刻过程的方法操作 320 的流程

图。在操作 325 中，基板放置于适合等离子体操作的处理室。对于其它操作，基板也可放置于处理室之中。举例而言，其它操作可包括例如等离子体蚀刻制造过程或沉积制造过程（例如化学气相沉积）的操作。

在操作 330 之中，在处理室中将制造过程（例如等离子体蚀刻制造过程）施加于基板。制造过程是指可于处理室中实施的任一制造过程。在一实施例中，制造过程为无应力等离子体蚀刻制造过程，例如说明于 2003 年 3 月 14 日所申请的美国专利申请案 10/390,117，其名称为“用于改善的全面双镶嵌平坦化的系统、方法与装置”，及 2003 年 3 月 14 日申请的美国专利申请案 10/390,520，其名称为“用于改善的局部双镶嵌平坦化的系统、方法与装置”中的过程。等离子体蚀刻制造过程会曝露出导电内连线或元件的结构。

在操作 340 之中，钝化裸露导电内连线结构的表面。详细的表面钝化说明于下图 4 中。如图 3B 中所说明的，表面钝化操作 340 是原地操作，其可在相同的处理室中作为前置或后续操作予以实施。

图 4 为符合本发明一个实施例的钝化处理的方法操作 340 流程图。在操作 405 中，注入含氢的物种至等离子体室。等离子体室加热到约 75 至约 300℃。等离子体室的压力介于约 1 至约 100 毫托。在一实施例中，氢气是以约 20 至 200sccm（标准立方厘米/分钟）的流量速率注入。氢气可以承载在流量速率为约 20 至 2000sccm 的惰性载体气体（如氩气）上。

在操作 410 中，等离子体是由含氢物种所形成。等离子体的高能量及相对高的温度（例如 75 至 300℃或更高），可使在基板上的大多数残留物质（例如化学机械抛光残留物或蚀刻剂残留物）挥发。对于基板而言，所要的温度区间为约 200 至约 400℃。同样地，在处理室内部表面上的蚀刻剂残留物也会挥发。对于处理室而言，所要的温度区间为约 200 至约 400℃。所挥发的残留物质可在下面的操作 420 中清除干净。等离子体可于任一形式的等离子体室（如电感式、电容式等）中形成。举例而言，在一示范性的电感式等离子体室，施加至上电极的能量为约 500 至约 3000 瓦。下电极所施加的能量在约 0 至约 100 瓦。同样地，在电容式等离子体室，施加至下电极或上电极的系统能量，可介于约 500 至约 5000 瓦。射频能量的供应受单一或双频率的影响。

在操作 415 之中，氧化层被还原。举例而言，氢气等离子体造成氧化物表面层的氧原子与导电材料（如铜）离解，且和氢结合形成水分子。任何剩余的氢原子、从导电材料离解出来的任何氧原子，及所形成的水分子，可在下面的操作 420 之中清除干净。氧化层的还原及残留物质的挥发，可于约 15 秒至约 2 分钟内完成。虽然没指出最长时间，但大多数的氧化层的还原及残留物质的挥发，可在少于约 2 分钟内完成。在操作 420 之中，氧化物、氢气、水蒸气及挥发的残留物质，被从处理室清除干净，从而该方法操作便结束。

举例而言，在一实施例中将基板放入至电容式耦合等离子体蚀刻室。在大约 20 毫托的压力下，等离子体蚀刻室加热至约 250℃。施加大约 1000 瓦的能量至等离子体蚀刻室的上电极，而下电极则不施加能量。注入约 100 sccm 的氢气及大约 100sccm 的氩气至等离子体蚀刻室，以产生含氢物种等离子体。将基板暴露于氢等离子体约 60 秒，以还原基板上表面中的氧化物。

虽然以铜元件及内连线结构的方式说明上述实施例，但实施例不局限于铜。磁性材料（铁镍、铁钴、AlO 等）及电极材料（钽、氮化钽）铂、铱等）的蚀刻，也可以类似的制造过程来实施。

将会进一步了解，任何一个以上的图示中的操作所说明的指示，不须依照举例说明的顺序来实施；且由操作所说明的全部过程，也并非都是必须的。再者，说明于任何一个以上的图示中的制造过程，也可用储存在任一或组合的随机存取存储器、只读存储器或硬盘驱动器中的软件来实施。

显而易见，虽然前面的发明已部分详细地说明，但在所附权利要求范围内，仍可做特定改变或修正。因此，本实施例可视为示范性的，而非限制性的；且本发明并不局限于此处所给的细节，在后附权利要求范围内仍可修改。

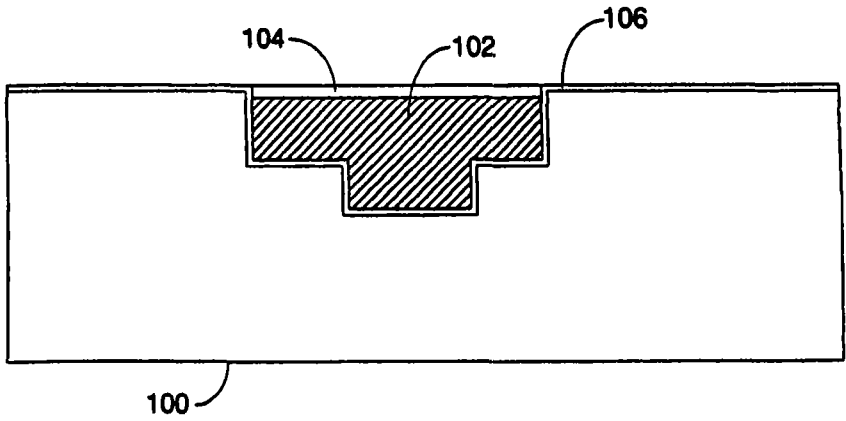


图 1

现有技术

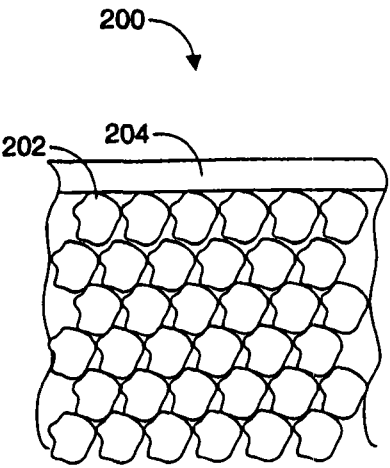


图 2A

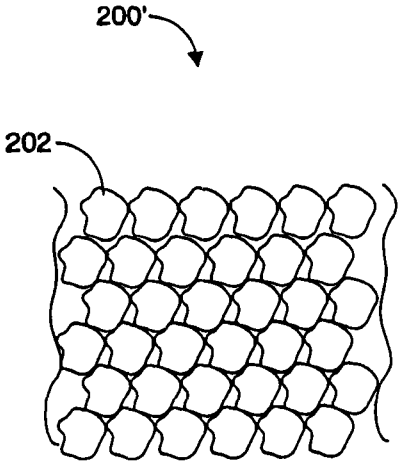


图 2B

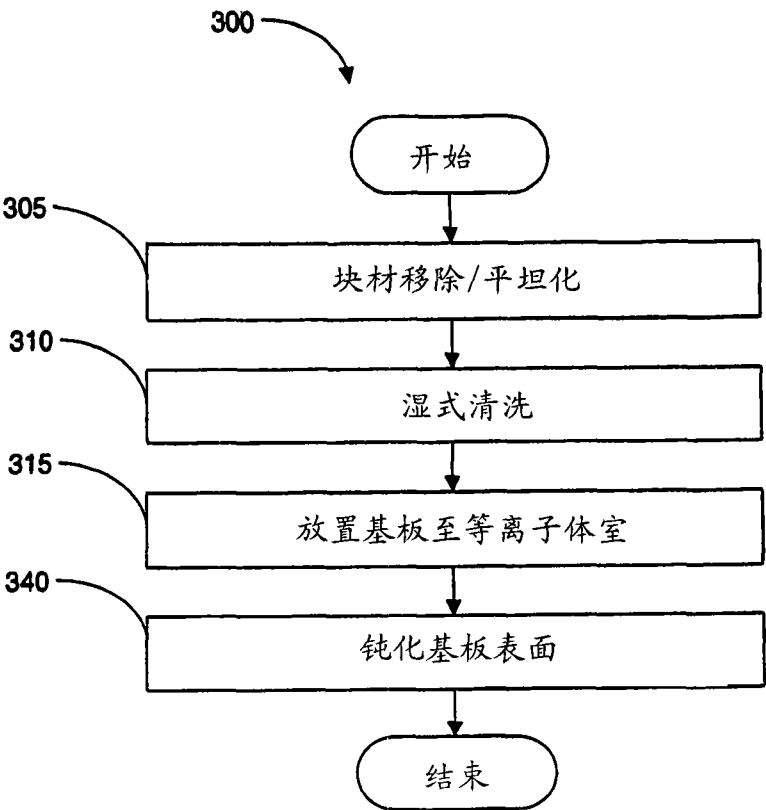


图 3A

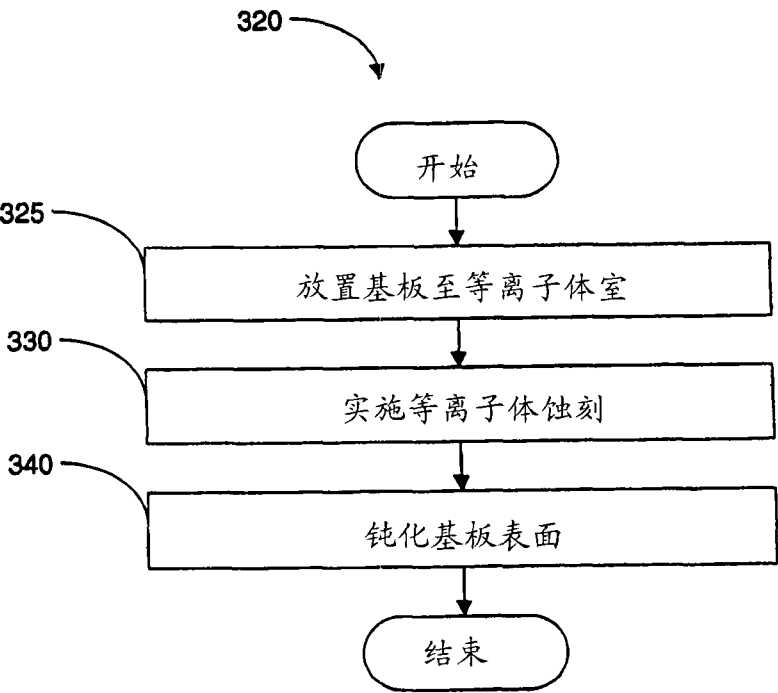


图 3B

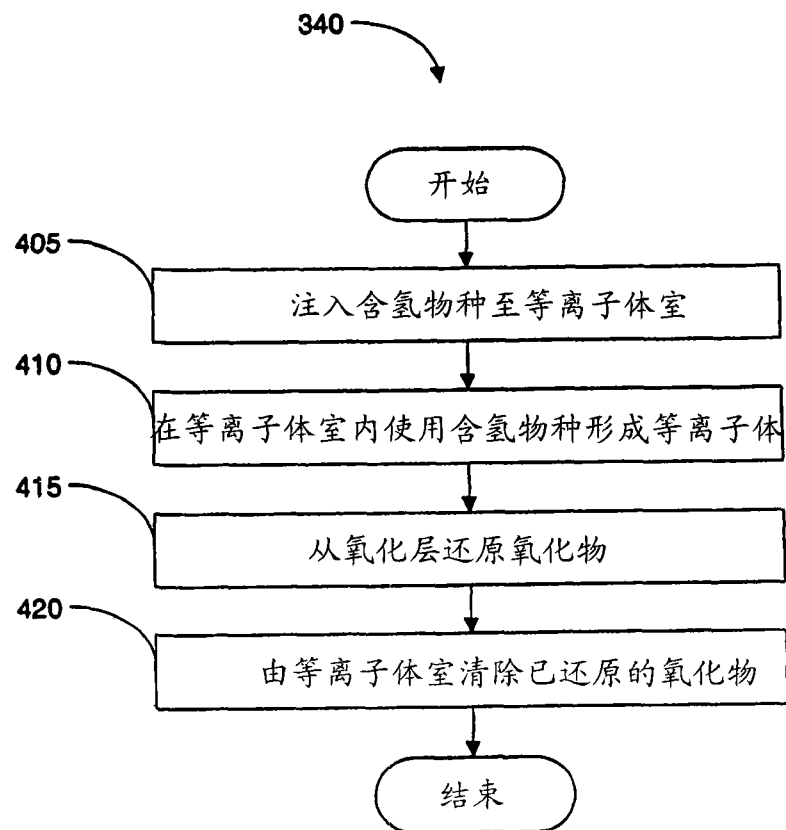


图 4