



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I850331 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：109103941

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl. : C25D3/56 (2006.01)

C25D5/34 (2006.01)

C25D5/50 (2006.01)

C25D7/12 (2006.01)

H01L21/768 (2006.01)

(30)優先權：2019/02/08 法國

1901264

2020/01/14 法國

2000297

(71)申請人：法商阿文尼公司 (法國) AVENI (FR)

法國

(72)發明人：梅弗雷克 文森 MEVELLEC, VINCENT (FR)；凱拉德 路易斯 CAILLARD, LOUIS

(FR)；西亞姆 米凱劉 THIAM, MIKAILOU (FR)；蘇爾 多明尼可 SUHR,

DOMINIQUE (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201629272A

TW 201816192A

CN 102482417A

審查人員：張涵歲

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

電鍍鈷或銅合金及其在微電子領域之用途

(57)摘要

本發明係關於一種用於製造鈷或銅互連件之方法，且係關於一種能夠實施該方法之電解質。pH 小於 4.0 之該電解質包含鈷或銅離子、氯離子、錳或鋅離子及具有低分子量之至多兩種有機添加劑。此等添加劑中之一者可為 α -羥基羧酸。

The present invention relates to a process for fabricating cobalt or copper interconnects, and to an electrolyte enabling implementation of said process. The electrolyte, with a pH of less than 4.0, comprises cobalt or copper ions, chloride ions, manganese or zinc ions, and at most two organic additives of low molecular mass. One of these additives may be an alpha-hydroxy carboxylic acid.

【中文發明名稱】

電鍍鈷或銅合金及其在微電子領域之用途

【英文發明名稱】

ELECTRODEPOSITION OF A COBALT OR COPPER ALLOY,
AND USE IN MICROELECTRONICS

【中文】

本發明係關於一種用於製造鈷或銅互連件之方法，且係關於一種能夠實施該方法之電解質。pH小於4.0之該電解質包含鈷或銅離子、氯離子、錳或鋅離子及具有低分子量之至多兩種有機添加劑。此等添加劑中之一者可為 α -羥基羧酸。

【英文】

The present invention relates to a process for fabricating cobalt or copper interconnects, and to an electrolyte enabling implementation of said process. The electrolyte, with a pH of less than 4.0, comprises cobalt or copper ions, chloride ions, manganese or zinc ions, and at most two organic additives of low molecular mass. One of these additives may be an alpha-hydroxy carboxylic acid.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電鍍鈷或銅合金及其在微電子領域之用途

【英文發明名稱】

ELECTRODEPOSITION OF A COBALT OR COPPER ALLOY,
AND USE IN MICROELECTRONICS

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種電解質及其用於在導電表面上電鍍第一金屬及第二金屬之合金的用途，該第一金屬選自鈷、銅及其混合物，該第二金屬選自錳、鋅及其混合物。本發明同樣係關於一種採用此電解質且可用於產生積體電路中之電鈷或銅互連件的製造方法。本發明最後係關於一種包含與第二金屬之層接觸的第一金屬之層的裝置。

【先前技術】

【0002】用於用鈷填充互連件之習知方法採用含有鈷鹽及眾多有機添加劑之電解質，該等有機添加劑包括具有互補功能之抑制劑及加速劑，以供獲得稱為自下而上填充之物。為獲得良好品質之鈷塊，更特定言之不具有材料空隙，通常需要合併此等添加劑。抑制劑藉由吸收至鈷表面上或藉由與鈷離子錯合來控制鈷在空腔之開口處及在包圍空腔的基板之平坦表面上之沈積。因此，此化合物可為具有高分子質量之分子，諸如不能在空腔內部擴散之聚合物或錯合鈷離子之試劑。就其本身而言，加速劑擴散至空腔之底部，且其之存在在具有較大深度之空腔中為更加必需的。其允許增加鈷在空腔之底部及亦在其壁上的沈積速率。將經由自下而上機制進行之填充方法與稱為「保形(conformal)」或「連續(continuous)」之填充方

法進行對比，其中鈷沈積物在中空圖案之底部處及壁上以相同速率生長。

【0003】此等電鍍浴及其用途具有大量缺陷，該等缺陷最終限制所製造之電子裝置之良好操作且使該等電子裝置對於太昂貴而不能製造。原因在於該等缺陷產生被所需之有機添加劑污染之鈷互連件，從而限制鈷中填充孔之形成。此外，由此等化學品獲得之填充速率太慢且不與工業規模生產相容。

【0004】專利申請案US 2015/0179579描述了出於製造MOSFET電晶體之光柵之目的用於增強在互連件中、更特定言之在經混合鈷/介電基板上的鈷之黏著力的錳之用途。然而，在所描述之方法中，錳及鈷在兩個順次、獨立的材料沈積步驟期間沈積：以氣相化學沈積錳之步驟，隨後為電鍍鈷之步驟。

【0005】因此仍需要提供電解浴，該等電解浴產生具有經增強效能之鈷沈積物，亦即該等鈷沈積物具有極低雜質含量，該等沈積物之形成速率足夠高以有利的製造電子裝置且/或允許減小基於例如二氧化矽之絕緣基板與鈷之間的諸如氮化鉭的鈷擴散障壁材料層之厚度或甚至避免沈積該鈷擴散障壁材料層。

【0006】本發明人已發現，含有鈷II離子及選自錳II離子及鋅II離子之金屬離子的pH在1.8與4.0之間的溶液允許實現此目標。

【0007】從未提議在保形電鍍方法中尤其使用 α -羥基羧酸在小於4之pH下沈積鈷合金的可能性，因此使本發明之結果更出人意料。除此之外，從未提出在沈積鈷之前在不需要化學或物理沈積步驟之情況下形成基於錳或基於鋅之薄層的可能性。

【0008】本發明人已發現，用銅II離子取代鈷II離子達成相同結果，

使得本發明能夠產生具有經增強效能之銅沈積物，亦即該等銅沈積物具有極低雜質含量，該等銅沈積物之形成速率足夠高以有利的製造電子裝置及/或允許減小基於例如二氧化矽之絕緣基板與銅之間的諸如氮化鉭的鈷擴散障壁材料層之厚度或甚至避免沈積該鈷擴散障壁材料層。

【發明內容】

【0009】因此，本發明係關於一種用於電鍍第一金屬及第二金屬之合金的電解質，該第一金屬選自鈷、銅及其混合物，該第二金屬選自錳、鋅及其混合物，其特徵在於該電解質為水溶液，該水溶液包含：

- 鈷II離子或銅II離子，其呈1 g/L至5 g/L之質量濃度，

- 氯離子，其呈1 g/L至10 g/L之質量濃度，

- 金屬離子，其選自錳II離子及鋅II離子，該等金屬離子呈使得鈷II離子或銅II離子之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率為1/10至25/1的質量濃度，

- 有機酸或無機酸，其呈足以獲得該電解質之pH在1.8與4.0之間的量，及

- 僅一種或至多兩種有機添加劑，其不為聚合物，其中該有機添加劑、該兩種有機添加劑中之一者或該兩種有機添加劑在存在於組合物中時可為該有機酸，且其中該有機添加劑之濃度或該兩種有機添加劑之濃度之總和在5 mg/L與200 mg/L之間。

【0010】鈷II離子(或銅II離子)之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率可高於選自由以下組成之群中的值：1/10、1/5、1/3、1/2、1/1、2/1、3/1、5/1、10/1、15/1及20/1。鈷II離子(或銅II離子)之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率可低於選自由以下組成之群中的值：

1/5、1/3、1/2、1/1、2/1、3/1、5/1、10/1、15/1、20/1及25/1。

【0011】本發明同樣係關於一種用於用鈷或銅填充空腔之方法，該方法包含使用上文電解質保形地沈積合金之第一步驟及使合金退火以得到鈷或銅沈積物之第二步驟。

【0012】本發明之電解質及方法提供獲得具有高純度之鈷或銅之連續沈積物且在與工業應用相容之製造時間內獲得的途徑。

【0013】鈷或銅沈積物之優點在於其基本上出於三個原因而具有極高純度。

【0014】在先前技術中實行之目標中之一者為在不穿過導電金屬將填充之中空體的情況下使用特定地在基板之平坦表面上吸收的抑制劑(表面抑制劑)減慢空腔之入口處的金屬沈積。在先前技術中以較大數量使用且需要確保品質填充的此等有機添加劑引起對鈷或銅沈積物之污染。然而，藉助於本發明之電解質所採用之電鍍方法遵循保形且不需要使用此等添加劑的空腔填充方法。

【0015】因此，本發明之電解質及方法使得能夠藉由限制有機分子之濃度、呈高濃度之緩衝液物質之存在及在電鍍期間氫氧鈷或氫氧化銅之形成而對鈷或銅沈積物之污染有相當多的限制。

【0016】此外，本發明之電解質及方法提供獲得具有極低雜質率的具有較佳小於1000 ppm原子同時以較大沈積速率形成之鈷或銅互連件的途徑。

【0017】最後，本發明之電解質及方法使得有可能藉由使鈷及錳之合金、鈷及鋅之合金、銅及錳之合金或銅及鋅之合金退火以形成包含錳或鋅之薄層，此合金在單一步驟中藉由電鍍沈積。

【0018】在一個特定實施例中，鈷-錳或銅-錳合金沈積於由金屬材料製成之晶種層之表面上，此層覆蓋絕緣材料。接著對合金進行熱處理，從而允許分離鈷與錳或銅與錳，且一方面產生含有鈷或銅之層，且另一方面產生錳層。在合金之退火期間，分佈於合金內之錳原子遷移至金屬層與絕緣材料之間的界面，以形成插入於金屬層與絕緣材料之間的薄錳層。結果為覆蓋有薄錳層、薄金屬層及鈷或銅之沈積物的絕緣基板之堆疊。退火增強了製造之有利性及包含鈷或銅互連件之電子裝置之可靠性。

【0019】最後，在鈷之情況下，本發明之方法允許減小基於二氧化矽之絕緣基板與鈷之間的諸如氮化鉭的鈷擴散障壁材料層之厚度或甚至不沈積該鈷擴散障壁材料層。在銅之情況下獲得相同結果。

【0020】

定義

「電解質」係指含有用於電鍍方法中之金屬塗層之前驅物的液體。

【0021】「連續填充」係指不含空隙之鈷塊或銅塊。在先前技術中，可在圖案之壁與金屬沈積物之間的鈷或銅沈積物中觀測到材料之孔或空隙(「側壁空隙」)。亦存在可觀測的空隙，該等空隙以孔或線(「縫隙」)形式以距圖案壁之相等距離定位。可藉由傳輸或掃描電子顯微法，藉由製得沈積物之橫截面來觀測及量化此等空隙。本發明之連續沈積物較佳地具有小於10體積%，較佳小於或等於5體積%之平均空隙百分比。可藉由電子顯微術以50 000與350 000之間的放大率或藉由TEM來實現待填充的結構內之空隙百分比之量測。

【0022】空腔之「平均直徑」或「平均寬度」係指在待填充之空腔之開口處量測的尺寸。空腔例如呈楔形通道或圓柱體形式。

【0023】「保形填充(conformal filling)」係指其中鈷及錳之合金、鈷及鋅之合金、銅及錳之合金或銅及鋅之合金之沈積物以相同速率在中空圖案之底部處及壁上生長的填充模式。將此填充模式與底部至頂部之填充(「自下而上」填充)進行對比，其中合金之沈積速率在空腔之底部處較高。

【實施方式】

【0024】本發明係關於一種用於電鍍第一金屬及第二金屬之合金的電解質，該第一金屬選自鈷、銅及其混合物，該第二金屬選自錳、鋅及其混合物，該合金包含選自錳及鋅之金屬，其特徵在於該電解質為水溶液，該水溶液包含

- 鈷II或銅II離子，其呈1 g/L至5 g/L之質量濃度，

- 氯離子，其呈1 g/L至10 g/L之質量濃度，

- 金屬離子，其選自錳II離子及鋅II離子，該等金屬離子呈使得鈷II離子或銅II離子之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率為1/10至10/1的質量濃度，

- 有機或無機酸，其呈足以獲得pH在1.8與4.0之間的量，及

- 僅一種或至多兩種有機添加劑，其不為聚合物，其中兩種添加劑中之一者可為酸；當此酸為有機酸時，添加劑之濃度或兩種添加劑之濃度之總和在5 mg/L與200 mg/L之間。

【0025】有機添加劑較佳地為不含硫之添加劑，其中該等有機添加劑中之至少一者或甚至兩者較佳地為 α -羥基羧酸。電解質較佳地包含單一有機添加劑。

【0026】一或多種有機添加劑較佳具有小於250 g/mol，較佳小於

200 g/mol且大於50 g/mol，更佳大於100 g/mol之分子量。

【0027】添加劑之濃度或兩種添加劑之濃度之總和較佳地在5 mg/L與200 mg/L之間。在此實施例中，添加劑可各自為不含硫之 α -羥基羧酸。

【0028】有機添加劑中之至少一者可選自檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、杏仁酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甘油酸、乳清酸、丙二酸、L-丙胺酸、乙醯水楊酸及水楊酸。

【0029】鈷II或銅II離子之質量濃度可為1 g/L至5 g/L，例如2 g/L至3 g/L。氯離子之質量濃度可為1 g/L至10 g/L。

【0030】高酸性pH下之鈷或銅離子之相對高濃度相對於具有鹼性或弱酸性pH及較低鈷或銅離子濃度的先前技術之電解浴具有若干優點。

【0031】原因在於本發明人發現不需要在大於4之pH下操作以便限制沈積物中之鈷或銅之腐蝕。藉由增加鈷離子或銅離子之濃度且藉由降低pH之值，似乎有可能藉由實質上增加存在於水溶液中之離子之濃度來使金屬鈷或銅穩定。本發明人因此已觀測到大於先前技術之沈積速率的沈積速率，且亦觀測到在退火步驟之後沈積物中的鈷或銅之晶粒之較大大小，通常地大於20 nm。

【0032】金屬離子選自錳II離子及鋅II離子。其質量濃度使得鈷離子或銅離子之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率為1/10至25/1或1/10至10/1。

【0033】可藉由將i)氯化鈷或氯化銅或其水合物中之一者(諸如氯化鈷六水合物)及ii)氯化錳或氯化鋅溶解於水中來提供氯離子。

【0034】組合物較佳地不藉由溶解包含硫酸鹽之鹽來獲得，此引起鈷或銅沈積物之硫污染，為非所需現象。

【0035】一或多種有機添加劑較佳地不含硫，且較佳地選自 α -羥基羧酸，諸如化合物檸檬酸、酒石酸、乙醇酸、乳酸、蘋果酸、杏仁酸、順丁烯二酸、草酸及2-羥基丁酸。

【0036】電解質可包含除 α -羥基羧酸以外之有機添加劑，諸如甘胺酸或乙二胺。電解質可屬於任何種類，其限制條件為其不產生自下而上的填充效果。本發明之電解質實際上較佳地不含表面抑制劑聚合物，諸如聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯吡咯啉酮或聚乙二亞胺。

【0037】鈷II或銅II離子以及金屬離子(錳II或鋅II)有利地呈游離形式，意謂其不與一或多種有機添加劑錯合，更特定言之當pH小於3時，不論在不存在極化之情況下或在極化導電表面期間。

【0038】不具有實質數量之鈷或銅錯合物或具有有機分子之其他金屬錯合物存在眾多優點：其使得能夠減少金屬沈積物之有機污染，因為溶液中之有機分子之濃度可能極低；其同樣使得能夠在鈷或銅沈積於結構中的時間段期間避免易於使溶液不穩定之pH的任何不可控變化。此外，鈷或銅離子不藉由錯合物穩定，且可更容易還原，且因此鈷或銅之沈積速率更大。最後，鈷或銅離子之極高濃度保護空腔之導電表面免遭腐蝕。此效果測定基板何時覆蓋有具有極低厚度之層(晶種層)，該層在電鍍期間充當導電表面。

【0039】本發明之電解質有利地包含單獨或以組合形式採取的以下特徵中之一者：

- 其不包含圖案之底部處的鈷或銅生長之加速劑，

- 電解質不含有能夠藉由特定地在鈷上或在銅上吸收而減慢空腔之開口處的基板之平坦部分上的鈷或銅之生長的有機抑制劑分子，該鈷或該銅

在電鍍期間沈積在此位點處，

-其不包含產生自下而上填充機制的添加劑之組合，特定言之抑制劑及加速劑之組合，或抑制劑、加速劑及調平劑之組合，

-其不包含聚合物，其中聚合物意謂具有至少四個重複單元之分子，

-其不包含含硫之化合物。

【0040】表面抑制劑包括以下化合物：羧甲基纖維素、壬基苯酚聚二醇醚、聚乙二醇二甲醚、辛二醇雙(聚仲烷二醇醚)、辛醇聚仲烷二醇醚、油酸之聚二醇酯、聚乙二醇-丙二醇、聚乙二醇、聚乙二亞胺、聚乙二醇二甲醚、聚氧丙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇、硬脂酸之聚二醇酯、十八烷醇之聚二醇醚、丁醇-環氧乙烷-環氧丙烷共聚物、2-巰基-5-苯并咪唑磺酸、2-巰基苯并咪唑。

【0041】加速劑通常為包含硫原子之化合物，例如N,N-二甲基二硫基胺基甲酸之3-磺丙基酯；3-巰丙基磺酸、3-硫基-1-丙烷磺酸酯之3-磺丙基酯；二硫碳酸鄰乙酯s-酯與3-巰基-1-丙磺酸、雙磺丙基二硫化物之鉀鹽之酯；3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸、吡啶鎘丙基磺酸甜菜鹼、1-鈉3-巰基丙烷-1-磺酸酯之鈉鹽；N,N-二甲基二硫基胺基甲酸之3-磺乙基酯；3-巰乙基丙基磺酸之3-磺乙基酯；3-巰乙基磺酸、吡啶鎘乙基磺酸甜菜鹼或硫脲之鈉鹽。

【0042】在第一實施例中，電解質之pH較佳地在1.8與4.0之間。在一個特定實施例中，pH在2.0與3.5之間或在2.0與2.4之間。

【0043】組合物之pH可視情況用熟習此項技術者已知之鹼或酸調節。酸可為有機或無機的。較佳考慮使用強無機酸，諸如氫氯酸。

【0044】儘管原則上不存在對溶劑之性質的限制(其限制條件為該溶

劑充分溶解溶液之活性物種且不干擾電鍍)，但該溶劑將較佳為水。根據一個實施例，溶劑主要包含水(按體積計)。

【0045】根據一個變型，本發明之電解質具有1.8與4.0之間，例如2.0與4.0之間的pH且在水溶液中包含鈷II或銅II離子、錳II或鋅II之金屬離子、氯離子及5 mg/L與200 mg/L之間的一或多種化合物，該一或多種化合物具有1.8至3.5，較佳2.0至3.5且更佳2.2至3.0之pKa。

【0046】化合物較佳地具有小於250 g/mol，較佳小於200 g/mol且大於50 g/mol、較佳大於100 g/mol之分子量。

【0047】在某些情況下，pKa值為1.8至3.5之化合物可與用於第一實施例中的有機添加劑中之至少一者相同。更特定言之，該化合物可選自檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、順丁烯二酸及杏仁酸。

【0048】該化合物亦可選自化合物反丁烯二酸(pKa = 3.03)、甘油酸(pKa = 3.52)、乳清酸(pKa = 2.83)、丙二酸(pKa = 2.85)、L-丙胺酸(pKa = 2.34)、磷酸(pKa = 2.15)、乙醯水楊酸(pKa = 3.5)及水楊酸(pKa = 2.98)。

【0049】在施加極低電流密度及對具有鈷具有特異性之抑制劑化合物時，鈷填充之先前技術方法採用鹼性電解質，例如pH大於4，且因此溝槽內部之pH在整個填充步驟中保持大於4，因此引起在所得鈷沈積物中大量形成氫氧化鈷，其中該氫氧化鈷減小鈷互連件之導電性且降低積體電路的效能位準。

【0050】本發明之電解質及本發明之方法特定地旨在藉由顯著限制氫氧化鈷之形成以使得其僅以痕量存在於已沈積之鈷中來解決此問題。此問題之解決方案涉及使用pH在1.8與4.0之間(例如在2.0與4.0之間)的電解

質，向該電解質添加添加劑，該添加劑較佳地展現諸如以下之特徵中之至少一者或甚至全部：

- 在其表面上的溝槽內之局部緩衝能力，其允許在整個基板極化時間中將電解質之pH維持處於大於1.8或2.0且小於3.5且較佳小於2.5的值處，

- 低分子量，使得添加劑能夠擴散至在開口處具有低平均直徑或具有低平均寬度之結構中，及

- 在電解質中之極低濃度，使得在極化開始之前存在於電解質中的添加劑之量幾乎全部擴散至結構之空腔中，且使得添加劑具有局部緩衝能力。

【0051】包含此類型之添加劑的電解質能夠例如僅僅在結構之空腔中且不在基板之平坦表面處將pH之增加選擇性限制至小於4.0，較佳小於3.0之值且更佳地選擇性限制至2.0與2.5之間的值。因此添加劑能夠藉由局部發揮其效果(亦即僅僅在空腔中)來有利地滿足緩衝液之功能。有機添加劑或pKa為1.8至3.5或2.0至3.5之化合物能夠充當局部緩衝液，僅在空腔中觀測到其效果。

【0052】根據第一實施例，第一金屬為鈷且第二金屬為錳。根據第二實施例，第一金屬為鈷且第二金屬為鋅。根據第三實施例，第一金屬為銅且第二金屬為錳。根據第四實施例，第一金屬為銅且第二金屬為鋅。

【0053】舉例而言，電解質為水溶液，該水溶液包含：

- 鈷II離子，其呈1 g/L至5 g/L之質量濃度，

- 氯離子，其呈1 g/L至5 g/L之質量濃度，

- 鋅II離子，其呈使得鈷II離子之質量濃度與鋅II離子之質量濃度之間的比率為15/1至20/1的質量濃度，

-無機酸，其呈足以獲得pH在2.0與2.4之間的量，及

-僅一種有機添加劑，該有機添加劑之濃度在10 mg/L與20 mg/L之間。

【0054】在此實例中，有機添加劑可為酒石酸。

【0055】本發明同樣係關於一種用於填充空腔之電化學方法，該等空腔在開口處具有15 nm與100 nm之間的平均寬度或平均直徑及50 nm與250 nm之間的深度，該方法包含：

-使該等空腔之導電表面與如上文描述之電解質接觸的步驟，

-使該導電表面極化持續足以藉由沈積第一金屬及第二金屬之合金進行該等空腔之保形及完全填充之一段時間的步驟，該第一金屬選自鈷、銅及其混合物，該第二金屬選自錳、鋅及其混合物，及

-使在極化步驟結束時所獲得的合金之沈積物退火的步驟，該退火在允許金屬遷移以形成第一層及第二層之溫度下進行，該第一層主要含有金屬，該層具有0.5 nm與2 nm之間的厚度，該第二層基本上含有鈷或銅。

【0056】退火步驟亦能夠改良鈷或銅之結晶度且抑制沈積物中之任何材料空隙。

【0057】在一個特定實施例中，導電表面為厚度為1至10奈米之金屬晶種層之第一表面，該晶種層具有與包含二氧化矽之介電材料接觸的第二表面。金屬晶種層可包含選自由以下組成之群的金屬：鈷、銅、鎢、鈦、鋁、鈉、鎳、氮化鈦及氮化鋁。

【0058】在一個特定實施例中，晶種層為鈷晶種層。本發明之方法可藉由上文所描述之電解質中之一者實施，該等電解質包含一或兩種非聚合有機添加劑或包含pKa為1.8至3.5，較佳2.0至3.5且更佳2.2至3.0的5

mg/L與200 mg/L之間的一或多種化合物。

【0059】在實施本發明之方法之填充步驟期間的整個時間中，視所使用之電解質類型而定，空腔內部之pH有利地保持小於3.5或甚至小於3.0。

【0060】可在實施金屬鑲嵌法或雙金屬鑲嵌法之情形中設計空腔。可尤其藉由實施以下步驟來獲得空腔：

- 將結構蝕刻至矽基板中的步驟，
- 在結構之矽表面上形成氧化矽層以得到氧化矽表面的步驟，
- 在該氧化矽層上沈積金屬層以便得到空腔導電表面的步驟。

【0061】金屬層較佳為厚度在1 nm與10 nm之間的金屬晶種層。金屬層較佳地沈積於氧化矽層上，該氧化矽層與矽接觸。金屬可包含至少一種選自由以下組成之群的化合物：鈷、銅、鎢、鈦、鉭、鈮、鎳、氮化鈦及氮化鉭。金屬層較佳地包含鈷層。在第一實施例中，金屬層由鈷層構成。在第二實施例中，金屬層包含鈷層及具有鈷擴散障壁特性之材料層。金屬層可藉由熟習此項技術者已知之任何適當方法沈積。

【0062】相較於先前技術之「自下而上」或「超級保形(super-conformal)」方法，本發明之方法為「保形」方法。在本發明之保形填充方法中，鈷合金或銅合金沈積物在待填充之中空圖案之底部處及壁上以相同速率生長。將此填充模式與先前技術之其他方法進行對比，其中鈷合金之沈積速率在空腔之底部處比在空腔之壁上更高。

【0063】在電鍍步驟結束時沈積的合金之錳含量或鋅含量較佳地在0.5原子%與10原子%之間，例如在1.0原子%與5.0原子%之間或在1.5原子%與2.5原子%之間。

【0064】用於電步驟中的極化強度較佳為 2 mA/cm^2 至 50 mA/cm^2 ，而極化強度在使用鹼性電解質之先前技術方法中通常為 0.2 mA/cm^2 至 1 mA/cm^2 。

【0065】本發明之方法之電步驟可包含僅一個或若干個極化步驟，其中熟習此項技術者將知道如何基於其常識選擇變量。

【0066】電步驟可使用至少一個選自由以下組成之群的極化模式進行：斜升模式(ramp mode)、恆電流模式(galvano-static mode)及脈衝電流模式(galvano-pulsed mode)。

【0067】電步驟可因此包含在脈衝電流模式中進行電鍍的至少一個步驟及在恆電流模式中進行電鍍的至少一個步驟，在恆電流模式中進行之電鍍步驟較佳地於在脈衝電流模式中進行之電鍍步驟之後。

【0068】舉例而言，電步驟包含在脈衝電流模式中極化陰極的第一步驟，從而使電流自 3 mA/cm^2 至 20 mA/cm^2 、例如自 12 mA/cm^2 至 16 mA/cm^2 交流較佳地介於 5 ms 與 50 ms 之間的一段時間(T_{on})且零極化較佳地介於 50 ms 與 150 ms 之間的一段時間(T_{off})。

【0069】在此第一步驟中，基板可在極化之前或在極化之後與電解質接觸。與空腔接觸較佳地在施加電壓之前執行，以便限制對與電解質接觸之金屬層的腐蝕。

【0070】在第二步驟中，陰極可在恆電流模式中極化，其中電流的範圍介於 3 mA/cm^2 至 50 mA/cm^2 。兩個步驟較佳地具有實質上相同的持續時間。

【0071】恆電流模式中之第二步驟自身可包含兩個步驟：第一步驟，其中電流之強度為 3 mA/cm^2 至 8 mA/cm^2 ，及第二步驟，其中施加強

度為9 mA/cm²至50 mA/cm²之電流。

【0072】此電步驟可尤其在電解質之pH在2.5與3.5之間時使用。

【0073】在另一實例中，電步驟包含在斜升模式中極化陰極之第一步驟，其中其之電流較佳為0 mA/cm²至15 mA/cm²，較佳0 mA/cm²至10 mA/cm²，隨後為在恆電流模式中之步驟，其中施加10 mA/cm²至50 mA/cm²，較佳8 mA/cm²至20 mA/cm²之電流。此電步驟可尤其在電解質之pH在2.0與2.5之間時使用。

【0074】電鍍步驟通常在合金沈積物覆蓋基板之平坦表面時停止：在此情況下，沈積物包含空腔內部之材料及覆蓋其中空腔已經挖空的基板之表面的材料。覆蓋表面之合金層之厚度可在50 nm與400 nm之間，且可例如在125 nm與200 nm之間。

【0075】鈷合金或銅合金之沈積速率在0.1 nm/s與3.0 nm/s之間，較佳在1.0 nm/s與3.0 nm/s之間，且更佳在1 nm/s與2.5 nm/s之間。

【0076】本發明之方法包含使如上文所描述之在填充結束時所獲得的合金沈積物退火的步驟。

【0077】此退火熱處理可在50°C與550°C之間的溫度下，較佳在諸如於N₂中呈4%之H₂的還原氣體下執行。

【0078】低雜質含量以及極低百分比之空隙的組合提供獲取具有較低電阻率之鈷沈積物或銅沈積物的途徑。

【0079】在退火步驟期間，存在於合金中之錳或鋅原子朝向導電基板之表面遷移，因此引起兩個層之形成：第一層，其基本上包含鈷或銅；及第二層，其基本上包含錳或鋅。「基本上」包含鈷之層可為包含至多100%鈷及最少量之選自由以下組成之群之鈷的層：95%、96%、97%、

98%、99%、99.5%、99.8%及99.9%。「基本上」包含銅之層可為包含至多100%銅及最少量之選自由以下組成之群之銅的層：95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%及99.9%。「基本上」包含錳之層可為包含至多100%錳及最少量之選自由以下組成之群之錳的層：95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%及99.9%。「基本上」包含鋅之層可為包含至多100%鋅及最少量之選自由以下組成之群之鋅的層：95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.8%及99.9%。此等百分比為原子%，且可藉由熟習此項技術者已知之任何方法來量測。

【0080】在一個實施例中，導電表面為鈷晶種層之表面，該層覆蓋包含二氧化矽之絕緣基板。在此實施例中，錳或鋅原子在退火步驟期間遷移穿過鈷晶種層以到達第一晶種層與包含二氧化矽之絕緣基板之間的界面。

【0081】藉由本發明之電鍍及退火方法獲得之鈷沈積物或銅沈積物之總雜質含量小於1000 ppm原子，不將錳或鋅視為雜質。雜質主要包括氧，隨後包括碳及氮。總碳及氮含量小於300 ppm。鈷或銅沈積物為有利地連續的。鈷或銅沈積物較佳地具有小於10體積%或表面積%，較佳小於或等於5體積%或表面積%的平均空隙百分比。鈷或銅沈積物之空隙百分比可藉由利用電子顯微術進行觀測來量測，該電子顯微術為熟習此項技術者所已知，該等熟習此項技術者將選擇對於其而言似乎最適當的方法。此等方法中之一者可為使用50 000與350 000之間的放大率之掃描電子顯微法(scanning electron microscopy；SEM)或穿透電子顯微術(transmission electron microscopy；TEM)。可藉由量測在包含經填充空腔之基板之一或多個橫截面上觀測到的空隙表面積來評估空隙體積。當在兩個或更多個

橫截面上量測兩個或更多個表面積時，將計算此等表面積之平均值以便評估空隙體積。

【0082】基本上包含錳或鋅之層較佳為平均厚度為0.5 nm至2 nm之連續層。「連續」意謂層覆蓋介電基板之整個表面而後者沒有傳透。相對於平均厚度，層之厚度較佳地變化 $\pm 10\%$ 。

【0083】方法可包含藉由還原電漿進行處理之基本步驟，以便還原存在於基板之表面處的天然金屬氧化物。電漿亦作用於溝槽之表面上，由此能夠改善導電表面與合金之間的界面之品質。後續電鍍步驟較佳地緊接在電漿處理之後進行，以便最小化自然氧化物之再形成。

【0084】本發明之方法發現特定言之在半導體裝置之製造中、在生產諸如沿表面延伸的溝槽或連接不同整合位準之通孔的導電金屬互連件期間的應用。

【0085】最後，本發明係關於一種配備有金屬互連件的半導體裝置，該金屬互連件包含介電材料層，該介電材料層由基本上包含錳或鋅之層覆蓋且與該層接觸，該層由鈷或銅層覆蓋。

【0086】可將金屬晶種層插入於基本上包含錳或鋅之層與鈷或銅層之間，且可與此兩個層中之每一者接觸。

【0087】互連件基本上由鈷或銅構成且可藉由上文所描述之方法獲得。在此情況下，該等互連件對應於填充空腔之鈷或銅沈積物。互連件可具有15 nm與100 nm之間的平均寬度及50 nm與250 nm之間的平均深度。

【0088】基本上包含錳或鋅之層有利地具有0.5 nm與2 nm之間的厚度且與諸如二氧化矽之介電材料接觸。

【0089】本說明書亦涉及一種形成金屬互連結構的方法，該金屬互

連結構包含一種黏著層材料及金屬填充材料，該黏著層材料為錳或鋅，且該金屬填充材料為鈷或銅，其中黏著層由至多兩個步驟形成：無電極沈積包含金屬填充材料及黏著層材料之合金的第一步驟，及使造成黏著層材料與金屬填充材料分離以形成兩個分離區域(黏著層及金屬填充物層)之合金沈積物熱退火的第二步驟。此方法包含：在基板中之介電層中形成開口的步驟，其中開口暴露導電表面；用包含第一金屬及第二金屬之合金無電極填充開口的步驟，該第一金屬為鈷或銅，該第二金屬為錳或鋅；及使合金熱退火的步驟。根據此實施例，方法不包含在用合金無電極填充開口之前形成包含錳之黏著層的步驟。

【0090】與電解質及方法有關且上文所描述的特徵可在適當時應用於本發明之半導體裝置。

【0091】

實例1：在包含鈷晶種層之基板上電鍍來自pH=2.2之溶液的鈷及鋅之合金

將鈷及鋅之合金電鍍於包含鈷晶種層之平坦基板上。在存在酒石酸之情況下藉助於含有鈷(II)離子之含氯鹽及鋅(II)離子之含氯鹽的組合物(pH 2.2)進行沈積。

【0092】

A.-材料及裝備：

基板：

用於此實例中之基板由4×4 cm矽試片組成。矽覆蓋有與3 nm厚之鈹層接觸的氧化矽，該鈹層自身由3 nm厚之鈷層覆蓋且由CVD沈積。基板之經量測電阻率為約168歐姆/平方。

【0093】

電鍍溶液：

此溶液中之 Co^{2+} 濃度為2.35 g/L，獲自 $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ 。 Zn^{2+} 濃度為0.136 g/L，獲自 ZnCl_2 。酒石酸以15 mg/L存在。藉助於添加氫氯酸將溶液之pH調節至pH=2.2。

【0094】**裝備：**

在此實例中，所使用之電解沈積裝備由兩個部分構成：用於容納電鍍溶液之電池，其配備有流體再循環系統以便控制系統之流體動力學；及旋轉電極，其配備有適用於所使用的試片之大小(4 cm × 4 cm)的試樣夾。電解沈積電池由兩個電極構成：

-鈷陽極

-矽試片塗佈有上文所描述之層，其構成陰極，參考連接至陽極。

【0095】連接件使得能夠與電極電接觸，該等電極藉由電線連接至供應至多20 V或2 A之穩壓器。

【0096】**B.-實驗方案：****基本步驟：**

由於具有高齡或已經不佳地儲存之晶圓，基板通常僅在天然氧化鈷層太大量時需要特殊處理。此儲存通常在氮氣下發生。在此情況下，有必要產生含有氫氣之電漿，其為純氫氣或於氮氣中含有4%氫氣之混合氣體。

【0097】**電氣方法：**

方法如下執行：在連續電流模式中在50 mA (或11 mA/cm²)至120 mA (或26 mA/cm²) (例如，100 mA (或22.1 mA/cm²))之電流範圍內極化陰極。使此步驟在60 rpm之旋轉之情況下進行1小時。使電解質在施加電壓之前與基板接觸5秒之時間。合金之沈積速率為3.3 nm/s。在另一實施例中，在脈衝電流模式中在80 mA (或17.6 mA/cm²)至160 mA (或35.2 mA/cm²) (例如，130 mA (或28.6 mA/cm²))之電流範圍內極化陰極，其中脈衝持續時間在陰極極化時為5 ms至1000 ms且在兩個陰極脈衝之間的零極化中為5 ms至1000 ms。

【0098】

退火：

退火在400°C之溫度下在含氫氛圍(4%氫氣於氮氣中)下進行30分鐘，以便使鋅遷移至SiO₂與鈷之間的界面。

【0099】

C.-所獲得之結果：

藉由掃描電子顯微法進行之概況分析展示接近於200 nm之合金厚度。此厚度在退火之後略微減少至190 nm。退火之前的XPS分析展示合金中存在約2原子%之鋅。在一方面，在退火之後，此相同形式之分析展示鋅朝向SiO₂-鈷界面及朝向最外表面兩者的遷移。在另一方面，氧、碳及氮之總污染不超過600 ppm原子。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於電鍍第一金屬及第二金屬之合金的電解質，其特徵在於該第一金屬係鈷且該第二金屬係錳、該第一金屬係銅且該第二金屬係錳或該第一金屬係銅且該第二金屬係鋅，其特徵在於該電解質為水溶液，該水溶液包含：

鈷II離子或銅II離子，其呈1 g/L至5 g/L之質量濃度，

氯離子，其呈1 g/L至10 g/L之質量濃度，

金屬離子，其選自錳II離子及鋅II離子，該等金屬離子呈使得鈷II離子或銅II離子之質量濃度與金屬離子之質量濃度之間的比率為1/10至25/1的質量濃度，

有機酸或強無機酸，其呈足以維持pH在1.8與4.0之間的量，及

不超過兩種有機添加劑，其不為聚合物，其中該不超過兩種有機添加劑中之至少一者以該有機酸存在於該水溶液，且其中該不超過兩種有機添加劑之濃度在5 mg/L與200 mg/L之間。

【請求項2】

如請求項1之電解質，其中該強無機酸係氫氯酸，其中該不超過兩種有機添加劑包含僅一種有機添加劑，且其中該僅一種有機添加劑係選自pKa介於1.8至3.5之有機化合物。

【請求項3】

如請求項1之電解質，其中該有機酸係 α -羥基羧酸，該 α -羥基羧酸選自由以下組成之群：檸檬酸、酒石酸、乙醇酸、乳酸、蘋果酸、杏仁酸、草酸及2-羥基丁酸。

【請求項4】

如請求項1之電解質，其中其pH介於2.0與3.5之間。

【請求項5】

如請求項1之電解質，其中該第一金屬為鈷且該第二金屬為錳。

【請求項6】

如請求項1之電解質，其中該第一金屬為銅且該第二金屬為錳。

【請求項7】

如請求項1之電解質，其中該第一金屬為銅且該第二金屬為鋅。

【請求項8】

如請求項1之電解質，其中該有機酸為酒石酸。

【請求項9】

一種用於填充空腔之電化學方法，該等空腔在開口處具有15 nm與100 nm之間的平均寬度或平均直徑及50 nm與250 nm之間的深度，該方法包含：

使該等空腔之導電表面與如請求項1至8中任一項之電解質接觸的步驟，

使該導電表面極化持續足以藉由沈積第一金屬及第二金屬之合金進行該等空腔之保形及完全填充之一段時間的步驟，該第一金屬選自鈷、銅或其混合物，該第二金屬選自錳、鋅或其混合物，及

使在該極化步驟結束時所獲得的該合金之沈積物退火的步驟，該退火在允許該第二金屬遷移以形成第一層及第二層的溫度下進行，該第一層主要含有該第二金屬且與該導電表面接觸，該第一層具有0.5 nm與2 nm之間的厚度，該第二層基本上含有鈷或銅且覆蓋該第一層之該表面，該第

二層不與該導電表面接觸。

【請求項10】

如請求項9之方法，其中該導電表面為金屬晶種層之第一表面，該金屬晶種層由與該第二金屬不同之第三金屬組成，該金屬晶種層具有1奈米至10奈米之厚度，且該金屬晶種層具有與包含二氧化矽之介電材料接觸的第二表面。

【請求項11】

如請求項10之方法，其中該第三金屬選自由以下組成之群：鈷、銅、鎢、鈦、鉭、釷、鎳、氮化鈦、氮化鉭及其混合物。