



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101616747 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 15

(21) 申请号 200780051739. 3

(22) 申请日 2007. 12. 12

(30) 优先权数据

11/644, 697 2006. 12. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/025460 2007. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/085256 EN 2008. 07. 17

(73) 专利权人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 阿尔及尔达斯·瓦斯凯利斯

阿尔冬娜·亚格米妮

伊娜·斯坦科维

尤金尼厄斯·诺尔库斯

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 周文强 李献忠

(51) Int. Cl.

B05D 1/18(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2005/038085 A2, 2005. 04. 28, 说明书  
0027-0044 段.

US 6528184 B2, 2003. 03. 04, 权利要求  
1-15.

WO 2006/044990 A1, 2006. 04. 27, 说明书  
0014-0051 段.

审查员 马振鹏

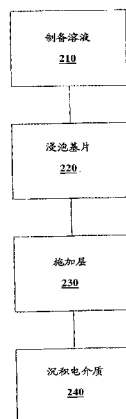
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

钴合金的无电沉积

(57) 摘要

在铜表面上无电沉积钴合金层的系统和方法包括具有低 pH 值特征的溶液。例如,此溶液可包括钴 (II) 盐、包括至少两个胺基的络合剂和被配置为将该 pH 值调整到低于 7.0 的 pH 值调节剂以及还原剂。在一些实施方式中,该钴合金被配置为促进集成电路中该铜表面和电介质之间的粘结以及铜扩散特性。



1. 一种溶液, 包含:  
钴盐;  
络合剂, 被配置为使用该钴盐在铜上沉积钴层, 该络合剂包含胺的化合物; 以及  
pH 值调节剂, 被配置为将该溶液的 pH 值调整到低于 6.0。
2. 根据权利要求 1 所述的溶液, 进一步包含晶粒边界填充剂。
3. 根据权利要求 1 所述的溶液, 进一步包含被配置为促进小晶粒生长的添加剂、球状生长阻遏剂或表面活性剂。
4. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该钴盐包含钴 (II) 盐。
5. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该钴盐包含胺基。
6. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该钴盐包含  $[\text{Co}(\text{II})[\text{胺}]_{1-3}]^{2+}[\text{阴离子}]^{2-}$  形式的胺基。
7. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该钴盐包含  $[\text{Co}(\text{En})]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Co}(\text{En})_2]\text{SO}_4$ 、 $[[\text{Co}(\text{En})_3]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Co}(\text{Dien})](\text{NO}_3)_2$  或  $[\text{Co}(\text{Dien})_2](\text{NO}_3)_2$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该胺的化合物包含二胺。
9. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该胺的化合物包含三胺。
10. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该胺的化合物包含  $\text{R}''-\text{NH}-\text{R}'-\text{R}-\text{NH}-\text{R}''$  形式的聚胺。
11. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该胺的化合物包含  $\text{R}''-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{R}''$  形式的聚胺。
12. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该胺的化合物包含  $\text{R}''-\text{NH}-[\text{R}'-\text{NH}]_n-[\text{R}'-\text{NH}]_m-\text{R}-\text{NH}-\text{R}''$  形式的聚胺。
13. 根据权利要求 1 所述的溶液, 该胺的化合物是芳香族。
14. 根据权利要求 1 所述的溶液, 进一步包含还原剂。
15. 根据权利要求 14 所述的溶液, 其中该还原剂包含 DMAB。
16. 根据权利要求 1 所述的溶液, 其中该溶液是用脱氧液体调配的。
17. 一种方法, 包含:  
调配溶液, 该溶液被配置为在铜上沉积钴层, 该溶液具有低于 6.0 的 pH 值且包含:  
钴 (II) 盐,  
包括至少两个胺基的络合剂, 以及  
被配置为将该 pH 值调整到低于 6.0 的 pH 值调节剂;  
将铜表面浸入该溶液; 以及  
使用该溶液在该铜表面沉积钴合金层。
18. 根据权利要求 17 所述的方法, 进一步包含在该钴合金层上沉积电介质层。
19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中该钴盐包含钴 (II) 盐。
20. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中该钴盐包含胺基。
21. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中该络合剂包含胺的化合物。
22. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中溶液进一步包括还原剂。

## 钴合金的无电沉积

### 技术领域

[0001] 本发明属于半导体制造领域,更具体地说,属于包括铜的多层结构的制造领域。背景技术

[0002] 包括 Cu-SiC 或 Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的电介质阻障层在半导体器件中被广泛使用。例如,这些电介质阻障层可能被合并和改进的后端生产线 (BEOL) 金属化结构中。已经发现,沉积在铜层和 SiC 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 层之间的钴合金盖层 (capping layer) 中的内含物带来各层间的粘着性的改善和电迁移和铜扩散特性的改善。该钴合金盖层可以通过化学气相沉积 (CVD) 或通过无电沉积沉积在铜上的。

[0003] 已经展示出 CoWBP 或 CoWP 等钴合金在铜上的无电沉积。一种典型的途径是在强碱性环境中使用钴盐、钨盐、次磷酸盐还原剂、如 DMAB (二甲基氨基硼烷) 等硼烷还原剂以及络合剂 (complexing agent)。例如,沉积通常在 pH 值是 9 或 9 以上时发生。当该钴合金只用于改善粘着性的目的时,钨和磷可以是不必要的,因为包括这些元素是为了通过填充 Co 晶粒边界和减少或消除 Cu 扩散的路径,而增加对铜扩散的阻力。

[0004] 铜上面氧化铜薄层的存在可能会抑制无电沉积。当铜暴露于空气或其它氧化环境中时,形成氧化铜层。而且,铜和电介质表面上的污染物可能导致基于图案的电镀效应,比如钴合金盖层的厚度基于图案的变化。因此,有这样一种需要,即在沉积该钴合金盖层之前,限制铜层上原生的氧化铜的形成。通常,限制处理环境以限制这种氧化物的形成,而且除去铜表面上已经存在的任何的氧化铜和有机污染物。不幸的是,像在现有技术中所用的一样,在钴合金的无电沉积中使用强碱性溶液,会促进而不是限制氧化铜的形成。发明内容

[0005] 本发明的各种实施方式包括使用低 pH 值 (比如,低于 7) 的制剂在铜上沉积钴合金。例如,这些制剂包含钴盐、含氮络合剂、pH 值调节剂、可选的晶粒边界填充剂和可选的还原剂。

[0006] 通常,使用低 pH 值制剂导致钴沉积之前氧化铜的形成的减少。羟基封端的电介质表面面积的减小可能导致颗粒形态的改进,因为更少的羟基导致从该沉积金属的视角来看的更加均匀的颗粒结构。沉积金属能够更直接地与该铜表面相互作用,如此,沉积的形态变得对比如沉积速率、DMAB 浓度、温度和溶液浓度等因素更不敏感。而且,在一些实施方式中,使用低 pH 值制剂消除了使用催化金属 (比如钯 (Pd)) 激活表面的需要。

[0007] 在各种实施方式中,与现有技术的电路相比,使用本发明导致集成电路具有铜和电介质阻障层之间更好的粘着性,改进的后端生产线 (BEOL) 金属化结构和 / 或改进的电迁移性能。

[0008] 本发明的各种实施方式包括一种溶液,该溶液包含钴盐、被配置为使用该钴盐在铜上沉积钴层的络合剂以及被配置将该溶液的 pH 值调整到低于 7.0 的 pH 值调节剂。

[0009] 本发明的各种实施方式包括一种方法,该方法包含制备溶液,该溶液被配置为在铜上沉积钴层,该溶液具有低于 7.0 的 pH 值,且包含钴 (II) 盐、包括至少两个氨基的络合剂和被配置为将该 pH 值调整到低于 7.0 的 pH 值调节剂;将铜表面浸入该溶液;以及使用该溶液在该铜表面沉积钴合金层。

[0010] 本发明的各种实施方式包括使用此处揭露的方法制造的半导体器件。附图说明

[0011] 图 1 描绘依照各种实施方式的无电沉积系统。

[0012] 图 2 描绘依照各种实施方式,使用图 1 的系统在铜层上沉积钴合金层的方法。

[0013] 图 3 描绘依照各种实施方式,使用图 2 中的方法可以制造的电介质,其包括铜层、钴合金层和电介质阻障层。具体实施方式

[0014] 图 1 描绘依照各种实施方式的无电沉积系统,其全体用 100 指示。此系统包含被配置为容纳溶液 120 的容器 110。可选地,容器 110 被配置为在 0 到 100°C 之间的反应温度下保持溶液 120,在一个实施方式中,在约 40 到 70°C 之间的温度下保持溶液 120。

[0015] 溶液 120 配置为用于在铜基片上沉积钴合金。在各种实施方式中,这些钴合金包含钴-钨磷合金 (CoWP)、钴-钨-硼合金 (CoWB)、钴-钨-硼-磷合金和 / 或类似合金。在各种实施方式中,这些钴合金被配置为改善铜和 SiC 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等电介质层之间的粘着性和 / 或铜扩散阻障特性。

[0016] 溶液 120 的特征在于其 pH 值小于 9。例如,在各种实施方式中,溶液 120 具有小于 7.5、7、6.5、6、5.5 或 5.0 的 pH 值。

[0017] 溶液 120 包含钴盐。此钴盐可以包含钴 (II),例如 CoSO<sub>4</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之类。此钴盐可包含络合物盐,比如 [Co(II)[胺]<sub>1 到 3</sub>]<sup>2+</sup>[阴离子]<sub>2-</sub>,例如, [Co(En)]SO<sub>4</sub>、[Co(En)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub>、[[Co(En)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>、[Co(Dien)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、[Co(Dien)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之类,其中 En 是乙二胺而 Dien 是二亚乙基三胺。所包括的钴盐的浓度可以是很宽的范围。在一个实施方式中,该浓度是 1x10<sup>-4</sup>M 或更小。

[0018] 溶液 120 进一步包含络合剂。通常,该络合剂包含胺基,然而,在替代实施方式中,氨及其它简单有机胺和聚胺可以被替换。例如,该络合剂可包含氨、NH<sub>4</sub>OH、或二胺和三胺化合物。在各种实施方式中,该络合剂包含乙二胺、丙二胺、二亚乙基三胺,3-亚甲二胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、更高脂族多胺和 / 或其它的聚胺。在各种实施方式中,该聚胺包含四胺、五胺、环二胺和 / 或三胺。这些可以是通式 R''-NH-R'-R-NH-R''' 或 R''-NH-R'-NH-R-NH-R''' 或更通常地, R'''-NH-[R'-NH]<sub>n</sub>-[R'-NH]<sub>m</sub>-R-NH-R'''。

[0019] 在各种实施方式中,该络合剂包含芳香族聚胺比如苯-1,2-二胺和氮杂环比如吡啶、双吡啶和氮杂环胺和 / 或聚胺比如吡啶-1-胺。在一些实施方式中,在酸性介质中将该胺质子化以形成胺盐。尽管该络合剂的浓度可在很宽的范围内变化,在一些实施方式中,选定浓度以优化钴沉积和薄膜特性。该络合剂的浓度通常大于该钴盐的阳离子的浓度。

[0020] 溶液 120 进一步包含 pH 值调节剂。例如,根据所需的阴离子,该 pH 值调节剂可包含,例如,乙酸、硫酸、硝酸或其它的无机或有机酸。在一些实施方式中,该 pH 值调节剂包含缓冲剂 (buffer)。该 pH 值调节剂的浓度通常是选定的,以使溶液 120 达到期望的 pH 值,比如小于 7.5、7、6.5、6、5.5 或 5.0 的 pH 值。

[0021] 可选地,溶液 120 进一步包含晶粒边界填充剂 (grainboundary stuffer)。例如,此晶粒边界填充剂可包含钨酸 (WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 盐。替代的或额外的晶粒边界填充剂可包括磷基化合物,然而其它的对于本领域的普通技术人员来说也是显而易见的。

[0022] 溶液 120 进一步包含活化剂或 DMAB 等还原剂。该活化剂被配置为在沉积之前激活该铜表面。其它的活化剂包括其它的胺基硼烷,比如 NaBH<sub>4</sub>。对于本领域的普通技术人员来说,包括其它类型的胺基硼烷作为还原剂是显而易见的。

[0023] 在各种实施方式中,溶液 120 可进一步包含选定的添加剂以针对特定应用性能来优化溶液 120。这些可选的添加剂可包含成核增强添加剂(被配置为制造更小尺寸的晶粒生长)、球状生长阻遏剂、表面活性剂、稳定剂和 / 或类似物质。

[0024] 在一个实施方式中,溶液 120 包含浓度在 0.01M 到 0.05M 之间的  $\text{CoSO}_4$ ;浓度在约 0.015M 的 Dien;浓度在 0.1M 到 0.4M 之间的 DMAB;以及  $\text{CH}_3\text{COOH}$  以将 pH 值调整到约 5.5。

[0025] 可选地,使用脱氧(de-oxygenated)液体制备溶液 120。

[0026] 图 2 描绘依照各种实施方式,使用图 1 的系统在铜层上沉积钴合金层的方法。在一些实施方式中,此方法用于集成电路的制造。

[0027] 在制备溶液的步骤 210 中,制备溶液 120。可以在容器 110 中进行制备或在外部容器中进行制备,然后将溶液 120 从该外部容器传送到容器 110 中。

[0028] 在浸泡基片的步骤 220 中,把要用钴合金涂覆的铜表面浸泡到溶液 120 中。可选地,该铜表面是集成电路的一部分和 / 或可能是被配置在半导体晶片上的。

[0029] 在施加层的步骤 230 中,通过该铜表面和溶液 120 之间的化学反应在该铜表面上沉积该钴合金。

[0030] 在可选的沉积电介质的步骤 240 中,在该钴合金上沉积电介质。此沉积可以是在无电镀溶液中,通过化学气相沉积等进行的。

[0031] 图 3 描绘了根据本发明的各种实施方式,使用图 2 的方法可能生产的晶片上形成的半导体器件(例如电路)的一部分,包括铜层 310、钴合金层 320 和电介质阻障层 330。可选地,该钴合金层 320 基本上比该铜层 310 和该电介质阻障层 330 更薄。在一些实施方式中,该电路的特征在于,相对于现有技术的电路,该铜层 310 和该电介质阻障层 330 之间的粘着性更好和 / 或铜向该电介质阻障层 330 中的扩散更少。

[0032] 此处具体描绘和 / 或描述了一些实施方式。然而,应当理解,修改和变种被上述教导涵盖并在所附权利要求的范围内,而不背离其精神和预定的范围。例如,尽管此处所述的系统和方法是以电路制造为背景的,然而它们可以被应用于其它类型器件的制造。而且,此处所述的溶液可以是水成或非水成溶液。

[0033] 此处讨论的实施方式是对本发明的示例。尽管本发明的这些实施方式是参照示例进行描述的,对本领域的技术人员来说,对所述方法和 / 或具体结构的各种修改或调整是显而易见的。依赖于本发明的教导的所有这些修改、调整、或变种,以及通过这些教导对此技术所作的改进,都被认为是在本发明的精神和范围内。因此,这些描述和附图不应当被认为是具有限制意义的,应当理解,本发明决不仅限于所示的实施方式。

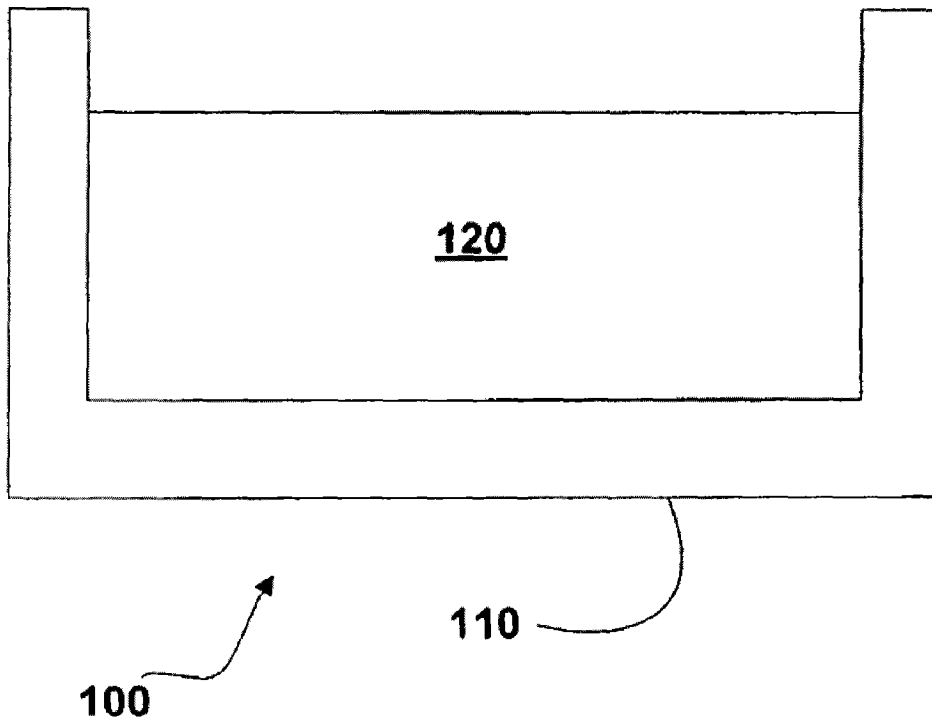


图 1

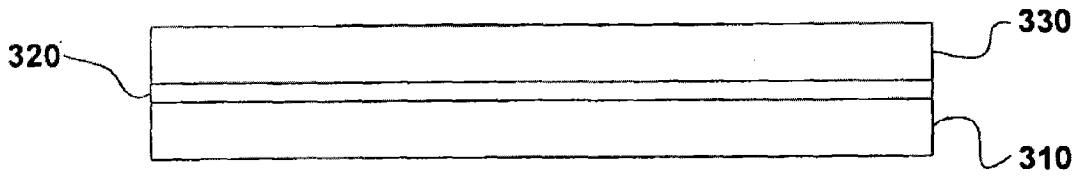


图 3

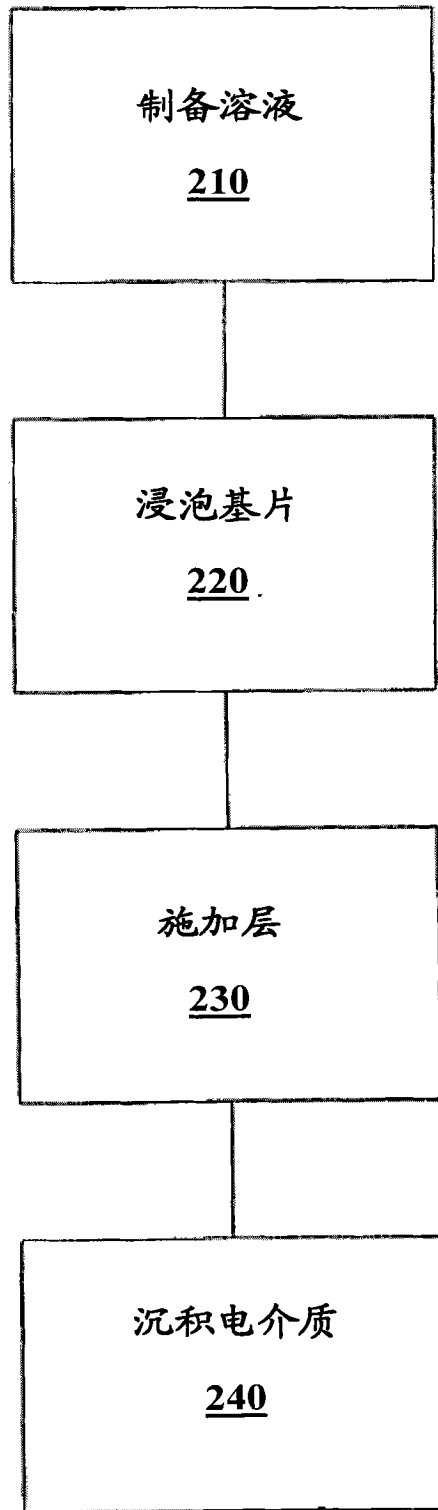


图 2