

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99804128.9

[51] Int. Cl.

C25D 3/58 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 5/02 (2006.01)

B41M 5/20 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1246504C

[51] Int. Cl. (续)

H01L 21/288 (2006.01)

H01L 21/445 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

[22] 申请日 1999.3.22 [21] 申请号 99804128.9

[30] 优先权

[32] 1998.3.20 [33] US [31] 09/045,245

[32] 1998.5.15 [33] US [31] 60/085,675

[86] 国际申请 PCT/US1999/006306 1999.3.22

[87] 国际公布 WO1999/047731 英 1999.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.18

[71] 专利权人 塞米图尔公司

地址 美国蒙大拿州

[72] 发明人 陈林林

审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 武玉琴 朱登河

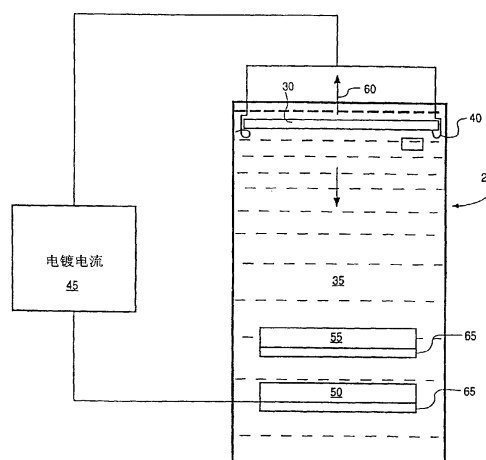
权利要求书 7 页 说明书 14 页 附图 10 页

[54] 发明名称

在工件上电镀金属的装置和方法

[57] 摘要

本发明使用了一种新的方法来形成工件的铜镀层。按照本发明,使用一碱性电镀液(35)来在种层(30)上电镀铜、直接在一阻挡层上电镀铜、或强化已经用 PVD 等法沉积在阻挡层上的超薄铜种层。所获得的铜层是优良的共形铜镀层,填充了工件中的沟槽、转接电路和其他微结构。用于强化种层时,所获得的铜种层是优良的共形铜镀层,它允许微结构用均匀性优良的铜镀层使用电化学沉积技术填充。另外,按照所公开的方法电镀的铜层显示出低的薄层电阻,并可在低温下退火。



5 1. 一种向工件沉积金属的方法, 该工件朝外放置的表面包含多个由侧壁限定的微凹结构, 该工件还包括沉积在其朝外放置的至少一部分表面和所述多个微凹结构的侧壁的至少主要部分上的阻挡层, 所述方法包括以下步骤:

(a) 采用气相沉积工艺在阻挡层外形成一金属种层, 该种层具有小于或等于 500 埃的厚度;

10 (b) 采用不同于第一个沉积工艺的第二个沉积工艺, 通过电化学地沉积附加金属来强化所述金属种层, 产生一强化种层, 该强化种层分布在工件内的所有微凹结构的侧壁上所有点上的厚度, 使强化种层适合随后的大量电镀工艺过程。

15 2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中附加的金属是铜。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属种层通过一由一个电镀步骤组成的工艺强化。

20 4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中所述电镀步骤是在一碱性镀液中进行。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述碱性镀液包括金属离子和有效络合金属离子的络合剂。

25 6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(a)中形成的金属种层是由物理气相沉积形成。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤(a)中形成的金属种层的厚度为 50-500 埃。

30

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中在步骤(a)中形成的金属种层的厚度为 100-250 埃。

5 9. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中碱性镀液包括一络合剂, 该络合剂由 EDTA、ED 和多羧酸中选出的一种或多种络合剂组成。

10 10. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中络合剂由 EDTA 组成, 且在镀液中 EDTA 的浓度范围是 0.03-1.0 摩尔/升。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中络合剂由 ED 组成, 且在镀液中 ED 的浓度范围是 0.03-1.0 摩尔/升。

15 12. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中络合剂由 EDTA 组成, 且 EDTA 的浓度范围是 0.1-0.4 摩尔/升。

13. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中络合剂由柠檬酸组成, 且在镀液中柠檬酸的浓度范围是 0.03-1.0 摩尔/升。

20 14. 根据权利要求 4 所述的方法, 还包括在一酸性电解液中对工件进行大量电镀处理的步骤, 该电镀步骤在强化了金属种层之后进行。

25 15. 根据权利要求 14 所述的方法, 还包括在所述碱性镀液中电镀后, 但在所述酸性电解液中大量电镀处理前, 对工件进行洗涤处理的步骤。

30 16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的使用气相沉积过程形成于阻挡层上的金属种层的厚度没有足以完全覆盖所述阻挡层;

在 pH 值为至少 9.0 且备有由络合剂络合的铜离子的碱性电镀液中,对工件进行湿电化学铜沉积处理,使得附加的铜沉积在金属种层上,强化种层,完全覆盖所述阻挡层从而形成适于大量电镀的强化种层。

5

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中的金属种层是由物理气相沉积形成的。

10

18. 根据权利要求 16 所述的方法,其中形成的金属种层的厚度为 50-500 埃。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中形成的金属种层的厚度为 100-250 埃。

15

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中的金属种层的厚度为 200 埃。

21. 根据权利要求 16 所述的方法,其中电镀液中的铜离子是由硫酸铜提供的。

20

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中电镀液中的硫酸铜的浓度范围是 0.03-0.25 摩尔/升。

25

23. 根据权利要求 21 所述的方法,其中硫酸铜的浓度是 0.1 摩尔/升。

24. 根据权利要求 16 所述的方法,其中铜络合剂是从 EDTA、ED 和柠檬酸中选出的一种铜络合剂。

30

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中络合剂由 EDTA 组

成，并且在电镀液中 EDTA 的浓度范围为 0.03-1.0 摩尔/升。

26. 根据权利要求 24 所述的方法，其中络合剂由 ED 组成，并且在电镀液中 ED 的浓度范围为 0.03-1.0 摩尔/升。

5

27. 根据权利要求 24 所述的方法，其中络合剂由 EDTA 组成，并且 EDTA 的浓度范围为 0.1-0.4 摩尔/升。

28. 根据权利要求 24 所述的方法，其中络合剂由柠檬酸组成，并且在电镀液中柠檬酸的浓度范围为 0.03-1.0 摩尔/升。

10

29. 根据权利要求 28 所述的方法，其中柠檬酸具有的浓度范围为 0.1-0.4 摩尔/升。

30. 根据权利要求 16 所述的方法，还包括在酸性电解液中对工件进行进一步电化学镀铜处理的步骤，使沉积的铜达到形成铜互连结构所需的厚度。

15

31. 根据权利要求 30 所述的方法，还包括在步骤(b)后但在酸性电解液中进一步电化学镀铜处理前，对工件进行洗涤处理的步骤。

20

32. 根据权利要求 7 所述的方法，其中所述强化种层在分布在工件内的所有微凹结构的侧壁上的厚度，等于或大于在工件外表面上的种层标定厚度的 10%。

25

33. 根据权利要求 7 所述的方法，还包括下列步骤 (c)：

(c) 在强化的种层上电镀金属，电镀的条件是：电镀的速度大于强化金属种层时所用的沉积速度；而且

第一个沉积工艺物理地把所述金属种层固定到基底层上。

30

34. 根据权利要求 1 所述的方法，其中：

采用物理气相沉积工艺在所述阻挡层上形成金属种层，该金属种层的厚度没有充分覆盖基底阻挡层，从而使其不适合进行对微凹结构的大量填充电镀。

35. 根据权利要求 34 所述的方法，还包括使用酸性电镀液用金属大量填充电镀所述微凹结构的步骤。

36. 根据权利要求 7 所述的方法，还包括下列步骤 (c)：

(c) 在强化了种层上大量填充电镀金属，以填充所述微凹结构；而且

采用第一个沉积工艺在阻挡层外形成的金属种层的标定厚度使其不适合用大量电镀金属工艺填充微凹结构。

37. 用于向工件的表面沉积金属的装置，该至少一个装置包括：

适于采用一第一沉积工艺向工件表面沉积导电金属种层的金属气相沉积工具，该金属种层具有小于或等于 500 埃的厚度；

第一工艺位置，其用于电化学地强化导电金属种层，采用湿电化学第二沉积工艺，该工艺将另外的金属沉积到种层上，以使被强化种层适于随后的金属大量电镀；和

第二工艺位置，其设置为接纳具有强化种层的工件，第二工艺位置适于电化学地向强化种层上沉积大量的金属。

38. 根据权利要求 37 所述的一个或多个装置，其中沉积装置进一步限定为向工件的阻挡层表面沉积导电铜种层的装置。

39. 根据权利要求 37 所述的一个或多个装置，其中沉积装置进一步限定为使用 PVD 法向工件的阻挡层表面沉积导电铜种层的

装置。

40. 根据权利要求 37 所述的一个或多个装置, 其中沉积装置进一步限定为使用 CVD 法向工件的阻挡层表面沉积导电铜种层的装置。

41. 根据权利要求 38 所述的一个或多个装置, 其中电化学强化导电金属种层的装置进一步限定为使用一种带有络合剂的碱性铜镀液, 通过电镀铜来电化学强化导电金属种层的装置。

42. 根据权利要求 41 所述的一个或多个装置, 其中金属种层电化学强化在大于或至少为 1.1 伏的电镀电压上进行。

43. 根据权利要求 41 所述的一个或多个装置, 其中碱性镀液的 pH 值大于或等于 9.0。

44. 根据权利要求 41 所述的一个或多个装置, 其中络合剂由 EDTA 组成。

45. 根据权利要求 41 所述的一个或多个装置, 其中络合剂由 ED 组成。

46. 根据权利要求 41 所述的一个或多个装置, 其中络合剂由羧酸或它的盐组成。

47. 根据权利要求 45 所述的一个或多个装置, 其中络合剂由柠檬酸或它的盐组成。

48. 根据权利要求 42 所述的一个或多个装置, 还包括使用一种酸性铜镀液在强化种层上大量电镀一铜层的装置。

49. 据权利要求 48 所述的一个或多个装置, 其中进行金属种层的电化学强化的电镀电压值高于在酸性铜镀液中电镀的电压值。

5

50. 根据权利要求 49 所述的一个或多个装置, 还包括用来在工件引入到电化学镀另一铜层的装置前, 洗涤该工件的装置。

在工件上电镀金属的装置和方法

5 技术领域

本发明涉及一种在工件上电镀金属的装置和方法。

背景技术

10 在微电子器件的制造中，整个制造过程中涂镀一个或多个导电层常是一个重要步骤。导电层可用在单个微电子元件如读/写头的制作中，但更为经常地用于互连形成于工件如半导体工件上的元件。例如，用这样的结构互连集成电路的各器件。

15 对本说明使用的某些术语的基本了解，将有助于理解本发明公开的主要内容。为此，下面列出在本发明中使用的某些术语的基本定义。

单导电层定义为基片外工件的复合层。该复合层包括一个或多个金属结构。

20 基片定义为基底材料层，在其上沉积一或多层导电层。例如基片可以是半导体晶片、陶瓷块等。

工件定义为至少包括一个基片的物体，并可包括设在基片上的其它材料层或制造元件，如一个或多个导电层。

25

集成电路是一个在半导体材料内和半导体表面上覆盖的绝缘材料内形成的相互连接的器件群。可在半导体内形成的器件包括 MOS 晶体管、双极型晶体管、二极管和扩散电阻。可在绝缘材料内形成的器件包括薄膜电阻和电容。一般来说，在一个 8 英寸直径的硅晶片上排列
30 100 个以上的集成电路小片(IC 芯片)。在每个小片中用的器件由在绝缘

材料内形成的导电电路互连。一般来说，用作互连的是两层或多层导电电路，由绝缘层分开相邻层。在目前的作法中，一般分别用铝合金和氧化硅作导体和绝缘材料。

5 在单个小片上器件之间电信号传播的延迟限制了集成电路的性能。更具体地是，这些延迟限制集成电路可处理这些电信号的速度。较大的传播延迟降低集成电路可处理电信号的速度，而较小的延迟增加这个速度。因此，集成电路制造商寻求减小传播延迟的方法。

10 对每个互连电路,信号传播延迟的特性可用时间延迟 τ 表示。参见 E.H.Stevens 撰写的“互连技术(Interconnect Technology)”,QMC 公司,1993 年 7 月。下面给出涉及一个集成电路上晶体管间信号传输的时间延迟 τ 的近似表达式。

$$15 \quad \tau = RC[1 + (V_{SAT}/RI_{SAT})]$$

在此方程式中, R 和 C 分别是互连电路的等效电阻和电容, 而 I_{SAT} 和 V_{SAT} 分别是向互连电路供信号的晶体管的饱和(最大)电流和电流饱和开始时的漏极-源极电位。电路电阻与导电材料的电阻率 ρ 成正比。电路电容与绝缘材料的相对介电常数 K_e 成比例。小的 τ 值要求互连线输送的电流密度大到足以使 V_{SAT}/RI_{SAT} 的比值小。因此随之而来的是, 在制造高性能的集成电路中必须用可输送高电流密度的低 ρ 导体和低 K_e 的绝缘材料。

25 为了满足上述标准,在低 K_e 的绝缘材料中的铜互连线,作为最好的互连结构,可能代替在氧化硅绝缘材料中的铝合金线。见“铜成为主流:低 k 值随之而来(Copper Goes Maistream: Low-k to Follow)”,国际半导体(Semiconductor International),1997 年 11 月,页 67-70。铜膜的电阻率范围是 $1.7\text{--}2.0\mu\Omega\text{cm}$;铝合金膜的电阻率范围是 $3.0\text{--}3.5\mu\Omega\text{cm}$ 。

尽管铜有优越的性能，但它并未象人们所期待的那样广泛地用作互连材料。这至少部分地是由于沉积镀铜导电层的困难，并且还由于需要存在阻挡层材料。铜倾向于扩散到硅结中，并改变在基片中形成的半导体器件的电特性，因而造成需要阻挡层。在沉积铜层前，例如由氮化钛、氮化钽等制造的阻挡层必须覆盖在硅结和任何隔离层上，以防这种扩散。

近年来开发了向半导体工件上镀铜导电层的多个方法。一个方法是化学气相沉积(CVD)，其中由气相的铜化合物的热分解和/或反应，在阻挡层的表面上形成一个薄铜膜。CVD方法能在各种布局外形上产生共形的铜覆层，但是，这种方法在用于形成一个整个导电层时是昂贵的。

另一个已知技术是物理气相沉积(PVD)，与CVD相比，PVD已经能使铜沉积在阻挡层上具有较好的附着力。但PVD法的一个缺点是，在用于半导体工件的表面中的微型结构，如转接电路和沟槽上的填充时，它们会造成不良(不共形)的台阶覆层。例如，在半导体器件中，这样的不共形覆层在底部，特别是在沟槽的侧壁上几乎不产生铜的沉积。

图1示出用PVD法在沟槽内产生的铜镀层，不足以形成在一个导电层平面内的互连线。如图所示，在沟槽的下部内沉积上足够量的铜前，沟槽的上部实际上被“夹堵”。这产生一个开放的空穴区，它严重地影响导电线实现所设计输送电信号的能力。

业已发现铜的电化学沉积是形成铜导电层的最经济有效的方式。除了经济上可行外，这种沉积技术提供基本共形的铜膜，它在机械上和电学上适合于互连结构。但是，这些技术一般仅适用于向导电层涂镀铜。因此，一般在进行电化学沉积处理前，向工件涂镀基底导电种层。迄今，在阻挡层材料上电镀铜的技术尚未达到可大量生产的程度。

本发明人认为，有必要提供铜导电层处理技术，它第一，提供与阻挡层有足够附着力的共形铜覆层；第二，具有足够的沉积速度；及第三，大量生产可行。下述本发明的装置和方法满足了这些要求。

5 发明内容

本发明对工件，如半导体工件的铜导电层提供了一种新型方法。根据本发明，使用一碱性电解铜镀液在一个种层上电镀铜，在阻挡层材料上直接电镀铜，或将用 PVD 等沉积法在阻挡层上已沉积的超薄铜种层强化。产生的铜层提供填充工件中沟槽、转接电路和其它微形结构的良好共形铜覆层。在用于种层强化时，最终的铜种层提供一种优良的共形铜覆层，它使微型结构通过使用电化学沉积技术，填充十分均匀的铜层。而且，以本公开的方式电镀的铜层显示出低的薄层电阻，并可在低温下退火。

15 如上所述，本公开的方法可应用于在工件中制造导电层用的广泛工序范围内。例如，工件可以是经处理形成集成电路或其它微电子器件的半导体工件。所介绍的强化种层的方法，对本公开的发明适用性没有限制。

20 本说明书也说明了一种向在表面上有阻挡层的工件涂镀导电层互连结构的方法。这个方法包括在阻挡层上形成一个超薄金属种层，金属种层的厚度小于或等于约 500 埃，并由能作为随后沉积金属的金属种层的任何材料形成。例如，这样的金属包括：铜、铜合金、铝、铝合金、镍、镍合金等。然后，通过在一个单独的沉积步骤中在其上镀以附加金属，强化金属种层，形成一个适于在主金属沉积中用的强化的种层。强化的种层在工件内分布的基本所有凹结构侧壁上各点的厚度，等于或大于在工件外分布表面上标定种层厚度的约 10%。

30 根据本方法的一个具体实施例，形成了一种含铜的导电互连结构。为此，通过使半导体工件进行一种电化学沉积镀处理强化一个金属种

层，在此处理中，使用有络合剂的碱性镀液。该铜络合剂可以是从小由 EDTA、ED、和柠檬酸等多羧酸或它们的盐等组成的一组络合剂中选出的至少一种。

5 也说明了适于覆层镀、凹入微结构填充镀和种层强化镀的各种镀液的成份。种层强化电镀铜的一种优选溶液包括：硫酸铜、硼酸和一种络合剂。该络合剂最好选自 EDTA、ED、和柠檬酸等的多羧酸组成的一组物质之中。这个溶液也适于覆层镀和凹入微结构填充镀。

10 还说明了改善最终铜膜电阻率的镀液。这镀液最好包括硫酸铜、硫酸铵和乙二醇。该镀液也适于覆层镀和凹入微结构填充镀。

附图说明

图 1 是示意完全由 PVD 法形成的铜互连线剖面图；

15 图 2A-2E 是示意根据本发明的一个实施例涂镀各种材料层的通过半导体工件的剖面图；

图 3 是说明适于强化一个金属种层的器件的示意图；

图 4A 是示意用如柠檬酸等的多羧酸作为络合剂的镀液的电流-电位曲线图；

20 图 4B 是示意用 EDTA，一种含胺镀液作为络合剂的一种镀液的电流-电位曲线图；

图 4C 是用带硫酸铵和不带硫酸铵的镀液所镀的铜膜其薄膜电阻随退火温度变化的曲线图；

25 图 4D 是示意在带硫酸铵和不带硫酸铵的整理镀液中，镀液的导电率作为乙二醇浓度函数的曲线图；

图 5 是金属种层的扫描电子显微图片；

图 6A 是在柠檬酸液中强化的金属种层的扫描电子显微图片；

图 6B 是示意在 EDTA 镀液中强化的金属种层的扫描电子显微图片；

30 图 7 是说明适于本实施公开的种层强化步骤的半导体制造作业线

的一部分的示意图。

具体实施方式

本发明使用一种新方法向工件例如半导体工件等涂镀铜导电层。

5 根据本发明，使用一种碱性电解铜镀液向种层上电镀铜，或直接向阻挡层材料上电镀铜、或强化用例如 PVD 等方法已沉积在阻挡层上的超薄铜种层。此外，公开了一种涂镀导电层的方法。虽然公开的方法可相关的用于相当多种不同金属成分的镀层，但本文中公开的具体实施

10 例是针对涂镀含铜的导电层。为此，用一种碱性电解铜镀液强化已用例如 PVD 等沉积方法在阻挡层上所沉积的超薄铜种层。这个强化的铜种层具有优良共形铜覆层，它允许沟槽和转接电路随后用电化学沉积技术来充填十分均匀的铜层。

图 2A 示出用铜导电层填充的例如沟槽 5 等的微结构的剖面图，

15 并将用此图说明本发明的种层强化的这一方面。如图所示，例如一个氮化钛或氮化钽的薄阻挡层 10 沉积在半导体器件的表面上，如图 2A 所示，或者沉积在例如二氧化硅等的绝缘层上。阻挡层 10 的作用是阻止铜迁移到在基片中形成的任意半导体器件上。取决于所用的具体阻挡层材料，可以用例如 CVD 或 PVD 等的几种已知技术沉积这个阻挡

20 层。最好是，阻挡层的厚度约为 100-300 埃。

在沉积阻挡层后，在该阻挡层 10 上沉积一层超薄铜种层 15。在图 2B 中示出制成的结构。最好是，用一种气相沉积技术，例如 CVD 或 PVD 形成铜种层 15。为了具有足够的附着力和铜覆层，通常要求一

25 种较厚(1000 埃)铜种层。但用 PVD 沉积法涂镀这样的种层时，这样厚的种层导致封闭小尺寸的沟槽的问题。

与种层的常规想法相反，实施例示出的铜种层 15 是超薄的，其厚度约为 50-500 埃，约 100-250 埃更好，最好是约 200 埃。可用 CVD 或

30 PVD 法，或两者结合来沉积该超薄铜种层。但 PVD 是首选的方法，因

为它能容易地在阻挡层 10 上以较高附着力沉积铜。通过沉积一层超薄铜种层，而不是现有技术所用的较厚铜种层，可避免夹堵沟槽的现象。

5 使用金属种层 15 一般引出它自身的一系列问题。其中最要紧的问题之一是，金属种层实际上一般不是均匀地覆盖阻挡层 10，而是常在金属种层 15 中存在如在标号 20 处所示的侧壁上的空穴或不连续的种层区，从而导致在区 20 中不能正确地涂镀随后的电化学镀铜层。而且，金属种层有包括尖部的倾向，它影响随后电解沉积的金属层的均匀性。这些尖部造成高电位区，在这些区铜以比其它较平区更高的速度沉积。
10 因此，种层 15 不完全适于在沉积了一个种层后通常用的常规电镀技术。

本发明人发现，如果与一个随后的电化学种层强化技术相结合，就能够使用一个金属种层。为此，对半导体工件进行一个后续的处理步骤，在其中，向金属种层沉积附加铜量 18，从而强化该种层。图 2C
15 示出由附加沉积的铜强化的种层。如图 2C 所示，图 2B 的空穴或不连续区 20 已被填充，从而使铜基本覆盖全部阻挡层 10。

最好是，使种层强化过程继续进行直到侧壁台阶覆盖的程度，即在工件底侧壁区 22 上的种层厚度与在外部处理侧上的种层的标定厚度
20 比值达到至少 10%；侧壁台阶覆盖层达到至少约 20%更好。这样量值的侧壁台阶覆盖层，基本存在于半导体工件的所有凹结构中。但应看到，在半导体工件中分布的某些凹结构可能达不到侧壁台阶覆盖层的这种程度。例如，在半导体晶片的周边上的这些结构可能达不到这些台阶覆盖值。相似地，在某些凹结构位置上的缺陷和污物可能妨碍它们达到希望的覆盖值。在工件外露侧上强化的种层的标定厚度最好为
25 500-1600 埃之间。

虽然本文公开的实施例是就铜导电层进行说明，应理解，在进行大量电镀前的金属种层强化的基本原理也适用于能够电镀的其它金属
30 和合金。这些金属包括：铁、镍、钴、锌、铜锌合金、镍铁合金、钴

铁合金等。

图 3 示出适于强化金属种层的装置 25 的示意图。应看到, 这个装置也适用于覆层镀和/或凹微结构的填充镀。如图所示, 一个半导体工件, 如半导体晶片 30 面向下放置在电镀液的槽 35 中。设置一个或多个触点 40 将作为电镀池阴极的晶片 30 连接到电镀电源 45 上。阳极 50 位于镀槽 35 中, 并连接到电镀电源 45。最好是, 在阳极 50 和晶片/阴极 30 间设置一扩散器 55。在强化过程中, 晶片 30 可围绕轴线 60 旋转。阳极 50 在其背侧可带一个绝缘罩 65, 它面对镀液流的进入液流。

如上所述, 本发明的某些方面涉及新的有效电镀溶液。这些溶液可用于覆层镀、凹微结构填充镀和种层强化等。强化种层的优选电镀液是碱性铜镀液, 其中铜离子与一络合剂络合。镀液所含的各组分的优选成分和浓度范围如下:

1. 硫酸铜: 0.03 摩尔/升-0.25 摩尔/升(最好为 0.04 摩尔/升);
2. 络合剂: 络合物含量对金属含量的摩尔比值为 1-4, 最好是 2;
3. 硼酸: 0.01-0.5 摩尔/升, 最好是 0.05 摩尔/升; 且
4. pH 值: 5-13, 最好是 9.5。

硫酸铜(CuSO_4)是铜离子的优选来源。镀槽中硫酸铜的浓度范围是 0.03-0.25 摩尔/升为好, 以 0.1 摩尔/升为更好。

适用于本发明所用的络合剂与铜离子形成稳定络合物, 防止氢氧化铜沉淀。业已发现乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二胺(ED)、柠檬酸和它们的盐是特别适宜的铜络合剂。在镀液中络合剂与硫酸铜摩尔比在 1-4 的范围较好, 最好约为 2。这样的络合剂可以单独、彼此结合、或与一种或多种其它络合剂结合使用。

最好将电镀液的 pH 值保持在至少 9.0。可用氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化四甲铵或氢氧化钠调节, 以将 pH 值保持在所要求的 9.0 或以上

水平。柠檬酸或 ED 镀液的 pH 值最好约为 9.5，对 EDTA 镀液的 pH 值最好约为 12.5。如上所述，络合剂有助于防止铜在高 pH 值水平上发生沉淀。

5 可向碱性铜镀液加附加组分。例如，当用柠檬酸或 ED 作络合剂时，硼酸(H_3BO_3)帮助保持 pH 值在 9.5，并在向含有 EDTA 作为络合剂的电镀液加硼酸时，产生较亮的沉积铜。如果加硼酸，它在镀液中的浓度在 0.01-0.5 摩尔/升的范围最好。

10 一般，镀液的温度可在 20-35℃之间，以 25℃最好。强化铜种层而沉积铜的电流密度可在 $1\text{-}5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，而强化铜种层的电镀时间约 1-5 分钟是足够的。电镀波形例如可以是具有在 50%占空比的周期为 2 毫秒的正向周期脉冲。

15 一种无胺的酸性络合剂，例如，象柠檬酸等的多羧酸和它们的盐，比使用 EDTA 或 ED 好。EDTA 或 ED 包括胺团。在晶片冲洗和干燥后，这些胺团经常残留在半导体工件的表面上。由于这些胺团存在而产生的反应，使随后的处理过程特别是光刻处理可能受到影响。例如，这些胺团会干扰光致抗蚀材料的曝光和/或固化的化学反应。因此，无胺
20 络合剂特别适于跟随在电镀过程后进行光刻过程的工艺。

 使用如柠檬酸等多羧酸的另一个优点是，其镀铜时的电压电位的值大于在含 EDTA 的镀液中镀铜的电压电位。这在图 4A 和 4B 中示出。其中图 4A 是柠檬酸镀液的电流与电位曲线图。而图 4B 是 EDTA 镀液的
25 电流与电位关系图。电镀发生在对应于电流突然增加处的电压上。这个电镀电压称为电镀电位，在用柠檬酸作为络合物的镀液的图 4A 中，其值约为-1.25 伏，而在用 EDTA 作为络合物的镀液的图 4B 中，其值约为-1.0 伏。电流峰值(含柠檬酸的镀液是 70 70'，而含 EDTA 的
30 镀液是 72 72')是极限电流，主要由在镀液中的质量转移和铜离子浓度决定。如图所示，电流和特定电镀电位的值稍与基片材料有关。在图

4A 和 4B 中示出的不同基片结果, 其中 70 和 72 是铜基片材料的曲线, 70' 和 72' 是带氧化铜层的铜构成的铜基片材料的曲线。这说明, 在相同电解液中在氧化铜上产生额外的峰值。这些峰值与在碱性电化学镀铜前氧化铜电化学还原成金属铜有关。

5

据信, 在碱性镀液中以较高电镀电位电镀的铜层所具有的与下面的阻挡层的附着力, 要比在酸镀液中以较低电镀电位电镀的铜层的更大。可以认为, 为使铜附着在阻挡材料上, 铜离子必须以足够的能量撞击阻挡层表面, 穿透在屏蔽表面上的一层薄的氧化或污染层。因此可以相信, 在电镀过程中, 以较高电镀电位镀的铜层对暴露的阻挡层的附着, 与用较小电镀电位电镀相比, 效果更好。以上这个因素与 PVD 铜和电化学镀铜间的铜内化学键相结合, 形成具有良好电学性能和良好的与阻挡层附着力的强化种层。这些特征对用于覆层电镀、填充电镀、印制板电镀等中的膜也是理想的。

10

15

现已发现, 镀铜膜的电阻率直接与电镀液的电阻率有关。因此有助于降低溶液电阻率的添加剂会使镀膜电阻率相应降低。

20

实验结果指出, 加入硫酸铵会显著降低镀液的电阻率, 并因而降低镀膜的电阻率。在图 4C 中曲线示出不同量的硫酸铵获得的薄层电阻的比较。可以见到, 无论在高温下退火或没有高温下退火, 不含硫酸铵的镀液中获得最高薄层电阻。如果用氢氧化铵调节 pH 值, 其中向镀液中加入痕迹量的硫酸铵, 薄层电阻从 76 下降到 23。在硫酸铵的浓度从 0.1 摩尔/升增加到 0.5 摩尔/升, 薄层电阻以相应方式连续降低。

25

虽然硫酸铵帮助降低镀铜层的薄层电阻, 但实验结果指出它降低了产生的铜膜的共形性。而向含硫酸铵的溶液中加入乙二醇明显地增加最终镀层的共形性。图 4D 示出乙二醇的浓度与含 0.2 摩尔/升硫酸铵的镀液的导电率间的关系。

30

配有硫酸铵的镀液的优选成份和各组分浓度范围如下：

1. 硫酸铜：0.03-0.5 摩尔/升(最好是 0.25 摩尔/升)；
2. 络合剂：络合物含量与金属含量之摩尔比为 1-4，最好是 2，使用 ED；
- 5 3. 硫酸铵：0.01-0.5 摩尔/升，最好是 0.3 摩尔/升；以及
4. 硼酸：0.00-0.5 摩尔/升，最好是 0.2 摩尔/升。

如上所述，可用这样成份的镀液进行覆层镀、印制板镀、充填镀和种层强化。

10

再参看本发明的具体种层强化方面，图 2C 的该强化种层适合随后电化学沉积铜。这个随后的沉积铜可在用于强化种层的装置内在碱性镀液中进行。可在这之后进行低温退火处理，这有助于降低镀铜层的电阻率。这样的低温退火处理在约 250℃ 的温度下进行较有利，最好是在 100℃ 的温度下进行。在应用低 K 绝缘材料隔离铜结构时，应将退火温度上限选在绝缘材料的软化温度之下。

15

虽然上述碱性镀液成分可用于整个电化学沉积过程，但随后的沉积铜可在一个酸性环境进行，此时电镀速度明显高于用碱性镀液时相应的速度。为此，最好将半导体工件转移到一装置中，在其中用去离子水进行彻底洗涤，并然后转移到类似于图 3 所示的但其中镀液是酸性的装置中。例如，一种适宜的铜镀液包含 170 克/升的 H_2SO_4 、17 克/升铜和 70ppm 的氯离子，并带有有机添加剂。有机添加剂对于电镀反应不是绝对必需的。但是，使用有机添加剂可制出所希望的镀膜特性，并较好地填充在晶片表面上的凹结构。有机添加剂可包括平整剂 (leveler)、光亮剂、湿润剂和延性增强剂。在这个电镀过程中，沟槽 5 基本用电镀铜的另外一层 22 填充。图 2D 示出最终的充满剖面。在这样填充后，用适当的处理除去超出沟槽口分布的阻挡层和铜层，如图 2E 所示，仅留下带铜导电层和相应的阻挡材料的沟槽 5。

20

25

30

用碱性电镀液强化铜种层比不经种层强化用酸性铜镀液具有特别的优点。在 PVD 铜种层沉积后，该铜种层一般暴露到含氧的环境中。氧容易将金属铜转变成氧化物。如果在种层暴露到含氧环境后，用酸性铜镀液在种层镀铜，酸性铜镀液会溶解形成的氧化铜，产生在种层中的空穴和在种层上镀的铜层的不均匀。使用根据本公开的实施例的碱性铜镀液，通过有益地将种层表面上的任何氧化铜还原成金属铜，避免此问题。碱性铜镀液的另一优点是由其所镀的铜对阻挡层具有的附着力比由酸性铜镀液镀的高的多。本发明在种层强化方面的另外的优点可从下面的例子中看到。

例 1

带和不带种层强化的酸性镀铜之间的比较

每个半导体晶片 1、2 和 3 覆有 200 埃 PVD 铜种层。根据本发明，晶片 1 和 2 分别经柠檬酸和 EDTA 镀液强化，它们的成分如下：

晶片 1 的镀液：在温度 25℃，pH 值 9.5 的去离子水中，0.1 摩尔/升硫酸铜+0.2 摩尔/升柠檬酸+0.05 摩尔/升硼酸。

晶片 2 的镀液：在温度 25℃，pH 值 12.5 的去离子水中，0.1 摩尔/升硫酸铜+0.2 摩尔/升 EDTA 酸+0.05 摩尔/升硼酸。

晶片 3 没有任何的种层强化。

这三个晶片然后在相同条件下，用酸性铜镀液镀 1.5 微米铜层。下表将对在所镀铜层达到标定的 1.5 微米厚度之后，从薄层电阻测量导出的这三个晶片的均匀性进行比较。

表 1

晶片	强化镀时的溶液	电流密度	不均匀性标准偏差 (%, 1σ)
1	柠檬酸	3 分钟 2mA/cm ²	在 7.321
2	EDTA	3 分钟 2mA/cm ²	在 6.233
3	无	0	46.10

由表 1 中结果可见，根据本公开的方法的种层强化(6~7%)与没有种层强化(46%)相比，具有优良的均匀性。这与在镀上 1.5 微米电镀铜后肉眼检验晶片的过程中的观察结果一致。这种晶片的肉眼检验显示在没有种层强化的晶片上，在晶片电极触点上存在缺陷。

5

图 5、6A 和 6B 是用 SEM 获取的图片。在图 5 中，在半导体晶片的表面上镀有金属种层，包含有沟槽 5 等微结构。如图所示，在沟槽的下角部有空穴区。在图 6A 中，在含柠檬酸作为络合剂的镀液中，种层以上述方式得到强化。这个强化形成一个共形的铜种层，它极适合于随后的铜导电层的电化学沉积。

10

图 6B 示出在含 EDTA 作为络合剂的镀液中强化了了的种层。产生的种层包括从沟槽侧壁伸出尖部的较大颗粒度。这些侧壁的颗粒突出使沟槽的随后电化学沉积填充更困难，因为，它们使局部产生较高电镀速度，造成随后电化学沉积的不均匀。这个作用在小尺寸的凹微结构中特别明显。因此，在填充小的微结构时，象柠檬酸那样的络合剂更有效。用 ED 络合剂，也能达到可与含柠檬酸的铜镀液相比的结果。

15

图 7 是表示适合进行上述工艺的半导体生产线 90 的一个区域的示意图。作业线 90 包括一个气相沉积工具或工具组 95 和电化学沉积工具或工具组 100。在工具组 95 和 100 间的晶片传送可由人工或通过自动转移机构 105 进行。最好是，自动转移机构 105 传送在一个容器或相似环境中的工件。另外，自动转移机构 105 也可以单个地，或通过加入到工具/工具组的清洁气氛的一个开放的转运器转移晶片。

20

25

操作中，用气相沉积工具/工具组在作业线 90 上处理的至少部分半导体工件上，沉积铜金属种层。最好这是用 PVD 法完成。然后带金属种层的工件单个或成批量地转移到工具/工具组 100，在此对其进行电化学种层强化，例如在处理台站 110。处理台站 110 可按前文本图 3 方式构成。强化完成后，对工件进行完全电镀，铜导电层沉积到工件

30

上，达到希望的互连镀层的厚度。这后面的处理可在台站 110 上进行，但最好在酸性镀槽中镀铜导电层的另一处理台站 115 上进行。在向台站 115 转移前，最好工件在台站 112 用去离子水洗涤。在台站 110、112 和 115 间的晶片转移可由一晶片输送系统自动完成。电化学沉积工具组 100，可用例如蒙大拿州 Kalispell 的 Semitool 公司供的 Lt-210™或 Equinox™型电镀工具实现。

不偏离上述系统的基本原理可对上述系统进行多种改变。虽然已参照一个或多个特定实施例对本发明进行了基本的详述，但本领域技术人员应明白，本发明所附的权利要求中所提到的改变不会偏离本发明的范围和实质。

图 1

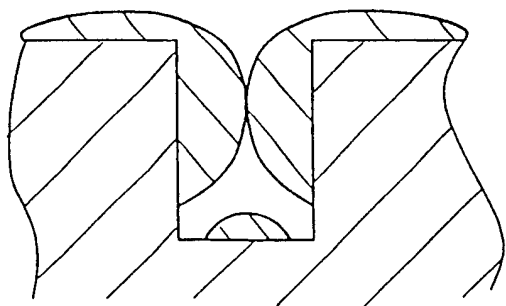


图 2A

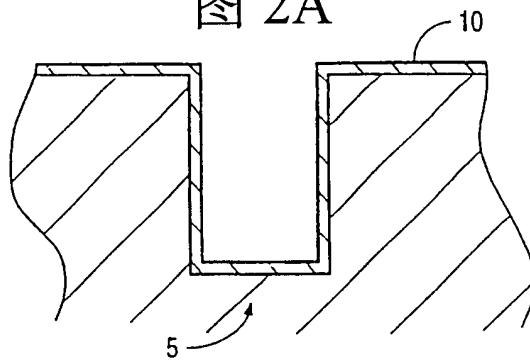


图 2B

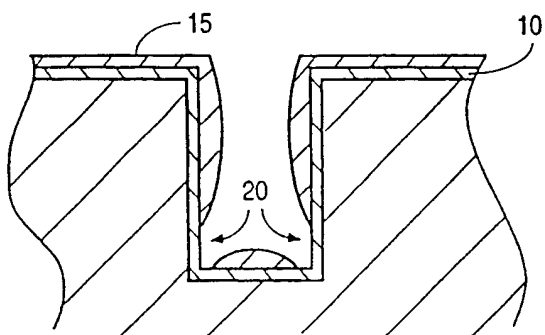


图 2C

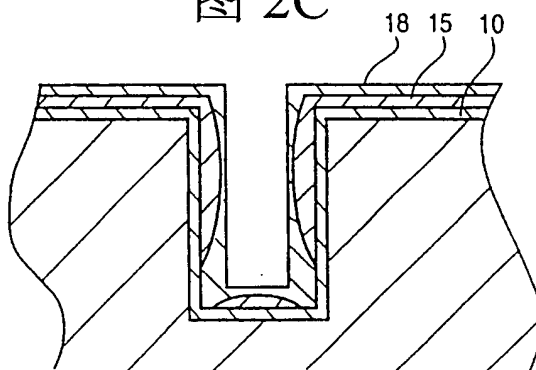


图 2D

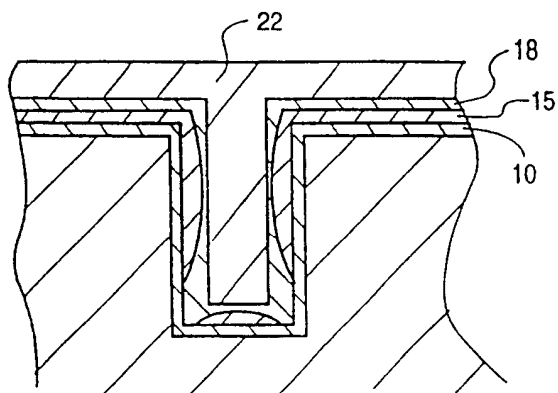


图 2E

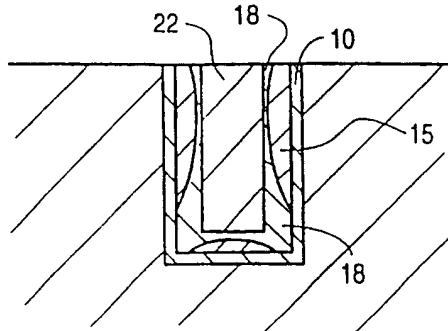
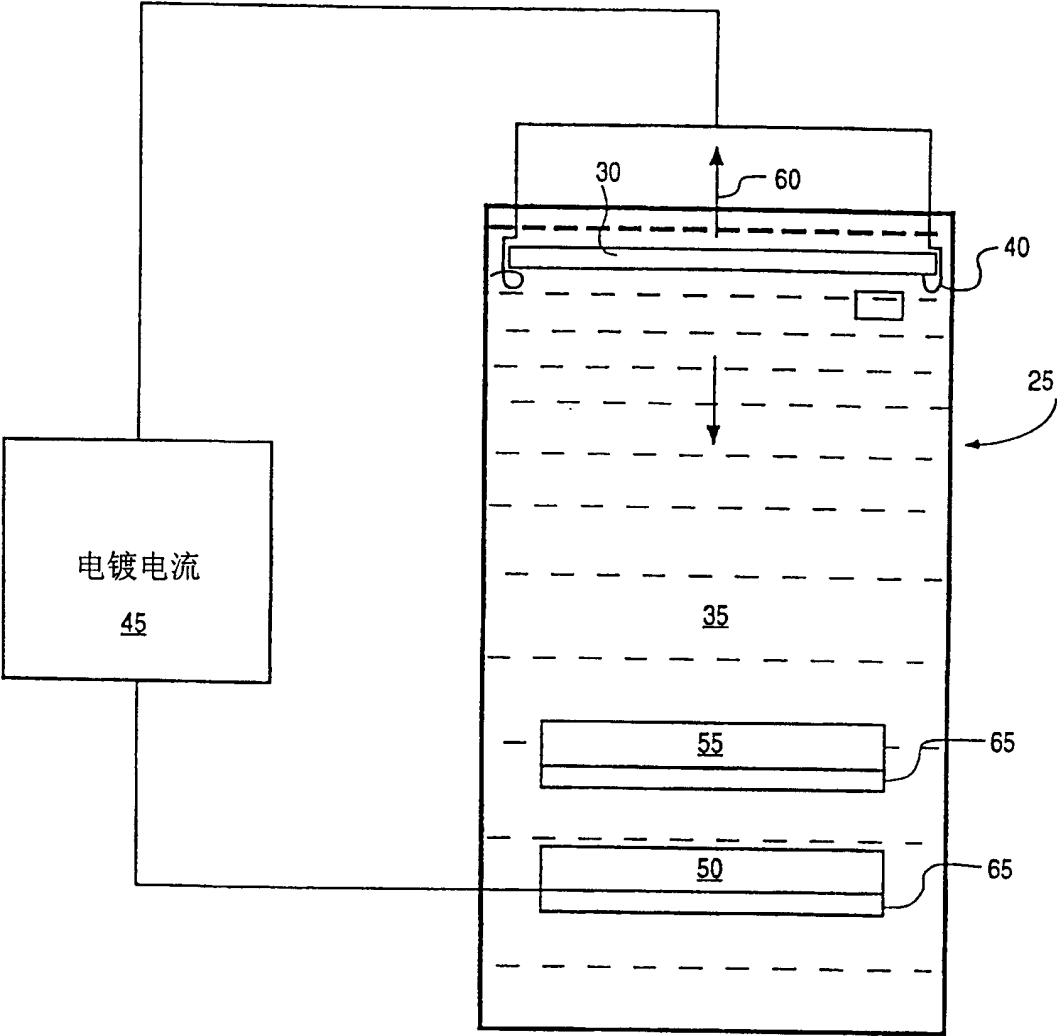
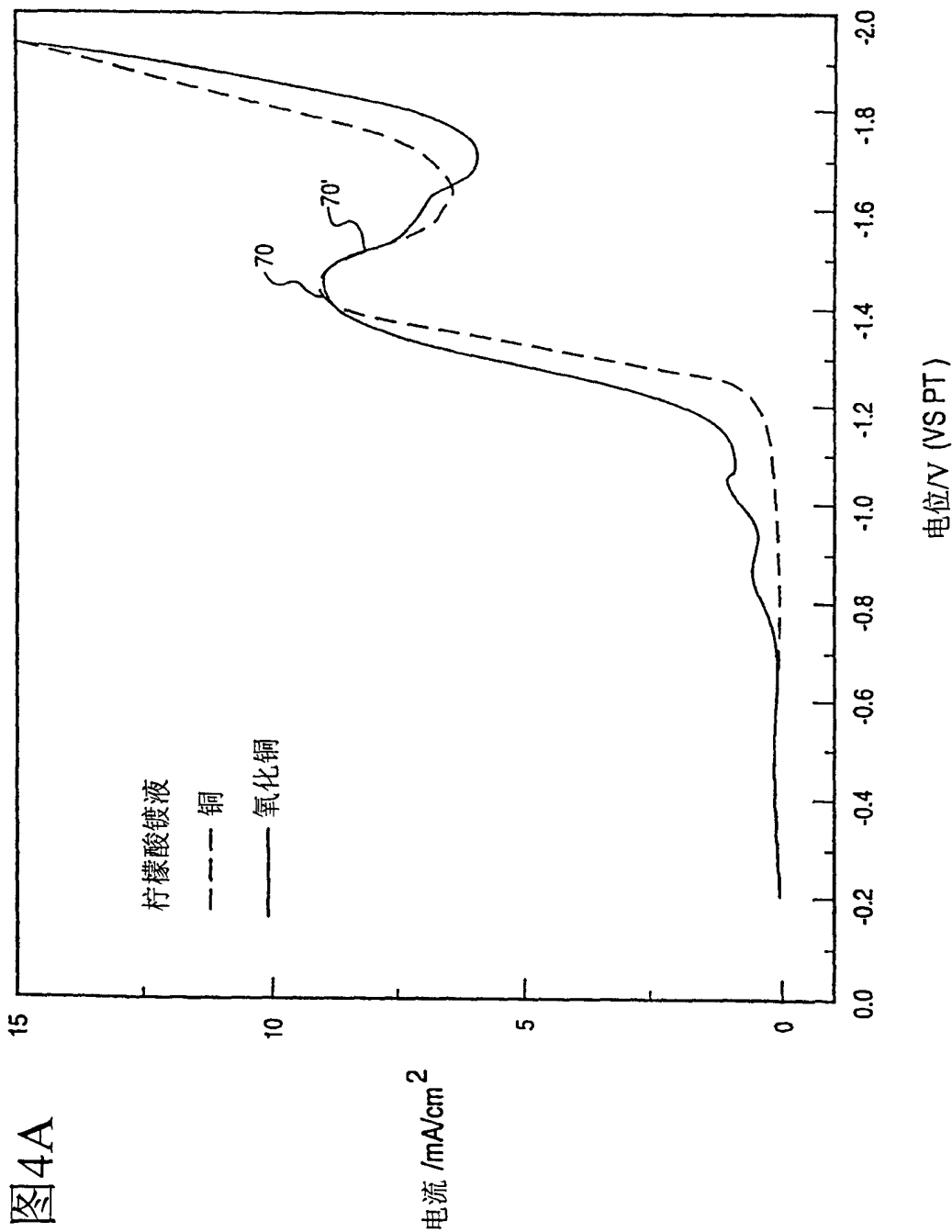
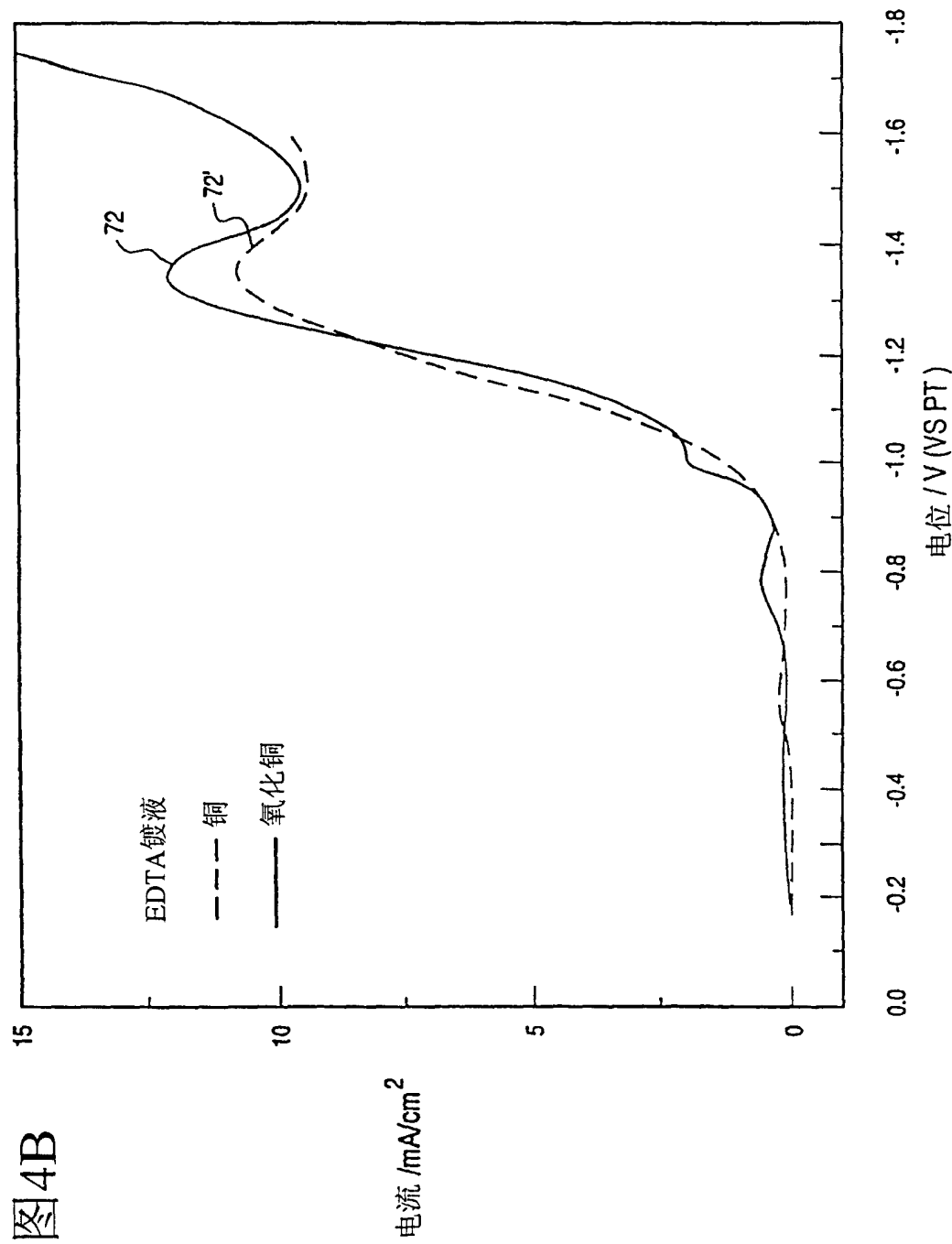
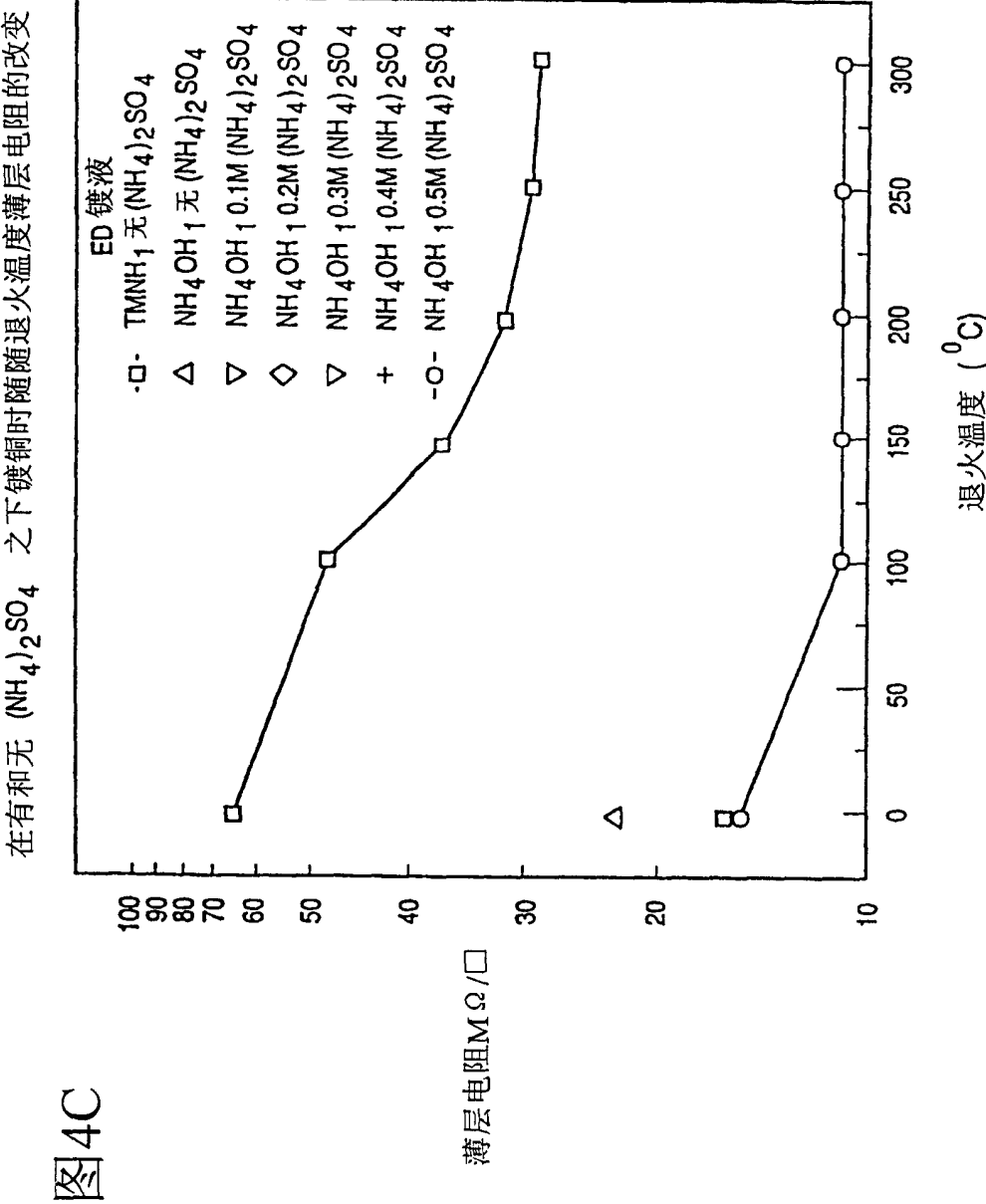


图3









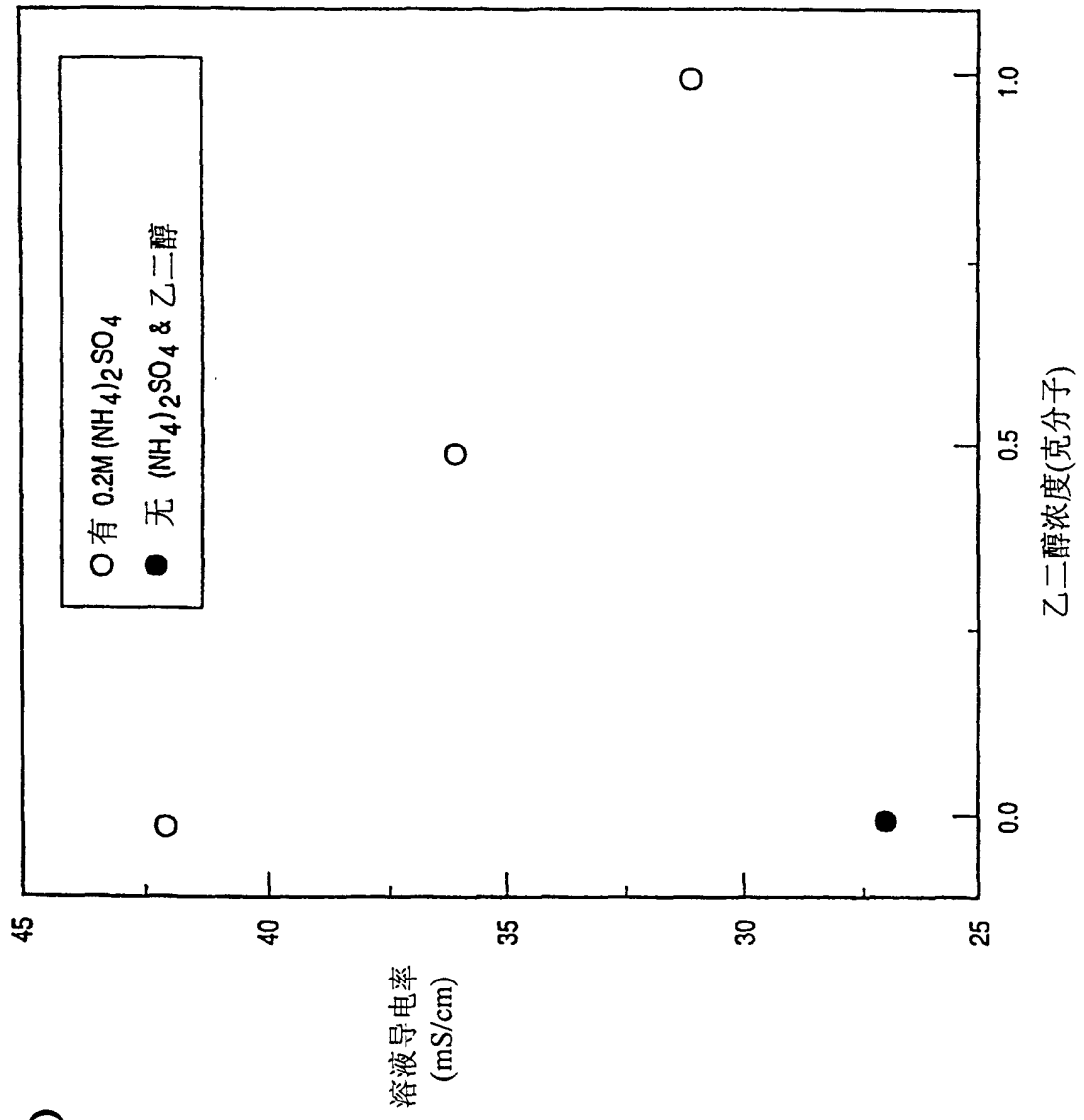


图4D

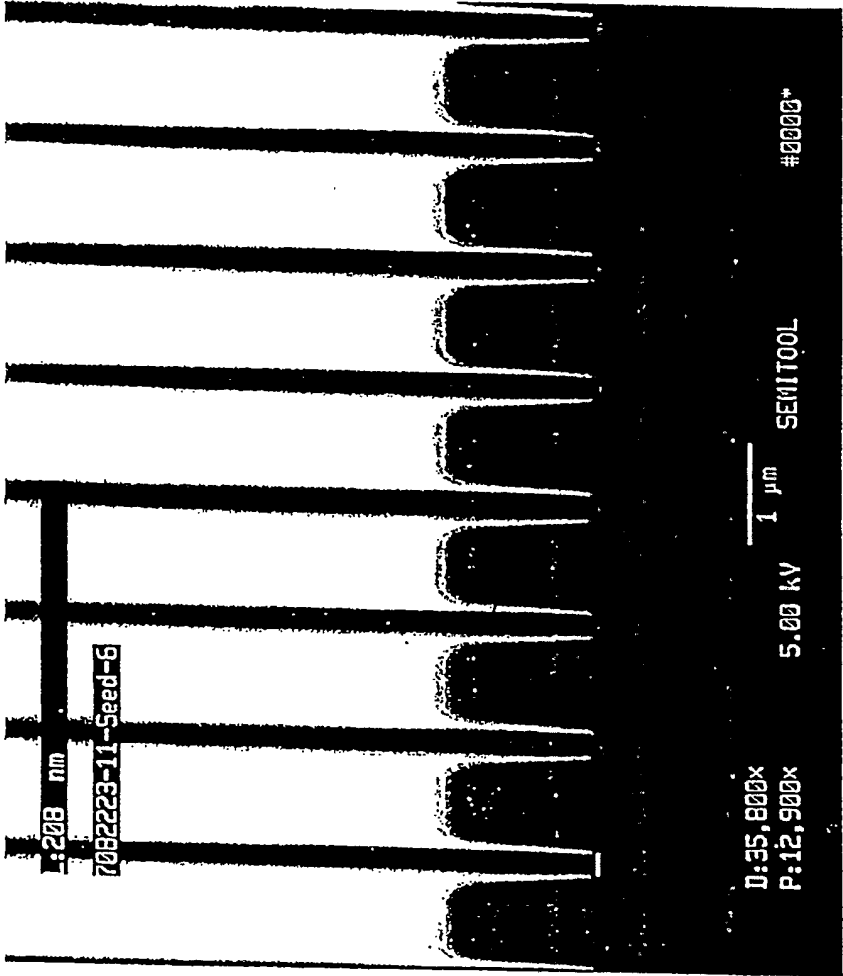


图 5

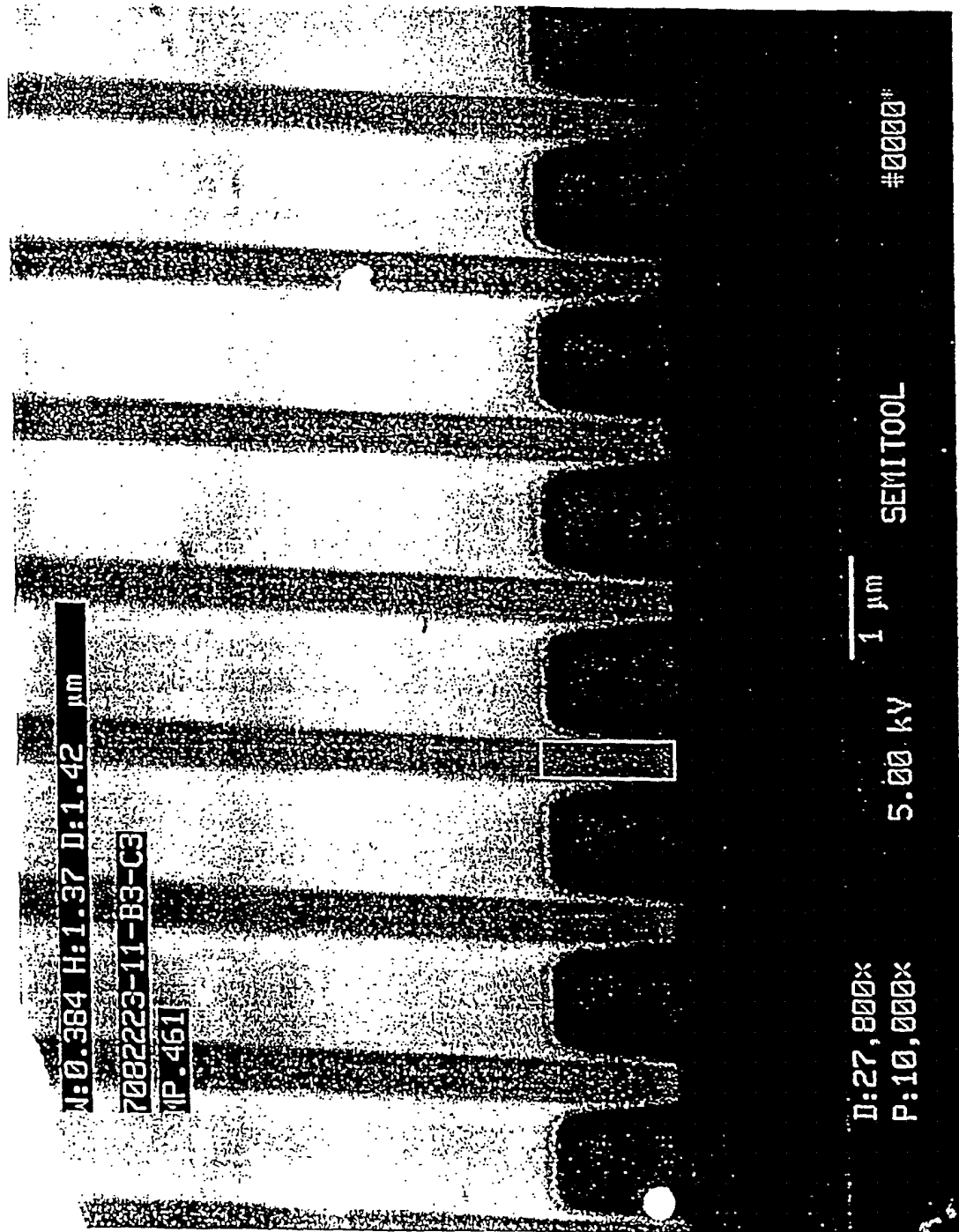


图 6A

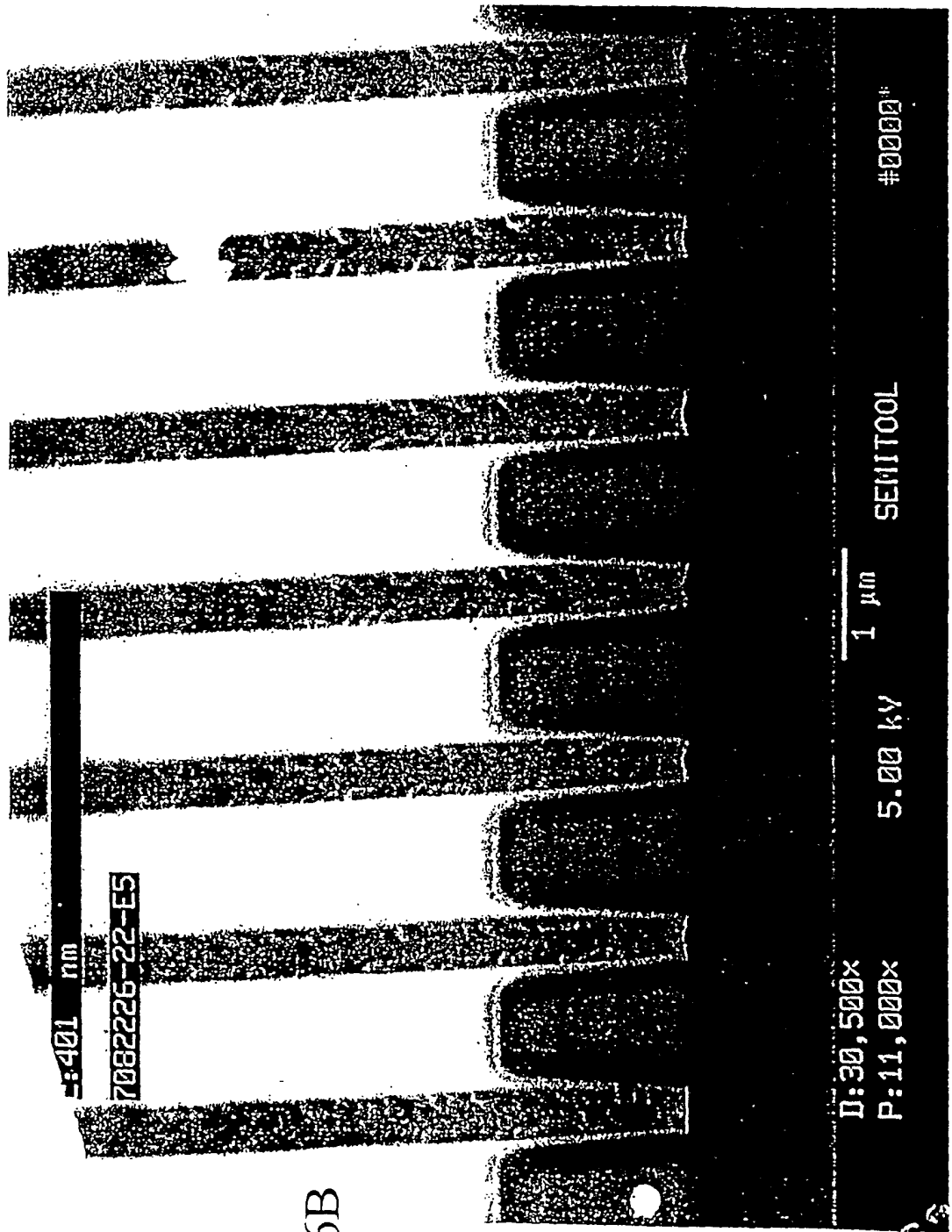


图 6B

图 7

