

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 18/50 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680027684.8

[43] 公开日 2008 年 8 月 6 日

[11] 公开号 CN 101238239A

[22] 申请日 2006.6.9

[21] 申请号 200680027684.8

[30] 优先权

[32] 2005.6.9 [33] US [31] 11/148,724

[86] 国际申请 PCT/US2006/022493 2006.6.9

[87] 国际公布 WO2006/135752 英 2006.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.28

[71] 申请人 恩索恩公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 小文森特·帕纳卡西奥 陈青云

查尔斯·瓦沃尔德

尼古莱·帕特曼夫

克瑞斯蒂安·威特

理查德·赫图比斯

[74] 专利代理机构 北京金之桥知识产权代理有限公司

代理人 梁朝玉

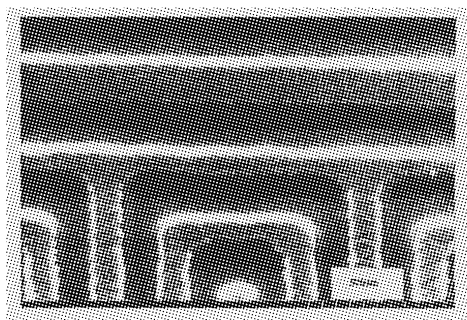
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页
按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称

微电子装置中的钴化学镀

[57] 摘要

一种在微电子装置的制造中在金属基的基材上沉积 Co 或 Co 合金的化学镀方法和组合物, 包括一种 Co 离子源, 一种用于将沉积离子在基材上还原成金属的还原剂, 及一种肟基化合物稳定剂。



1. 一种在微电子装置制造中在基材上化学沉积 Co 或 Co 合金的方法，该方法包括：

将基材与一种化学沉积组合物接触，该化学沉积组合物包括一种肟基化合物稳定剂和一种 Co 离子源。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中该化学沉积组合物的 pH 值为约 7.5 至约 10。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中该肟基化合物稳定剂为醛肟。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中该肟基化合物为选自水杨醛肟，顺-2-吡啶醛肟，及其组合物组成的组。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中该肟基化合物稳定剂为酮肟。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中该肟基化合物为选自二甲基乙二醛肟，1,2-环己烷二酮二肟，及其组合物组成的组。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm。

8. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 50 ppm。

9. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 20 ppm。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其中化学沉积组合物还包括一种还原剂。

11. 一种在微电子装置制造中将一种金属盖层镀覆到金属填充的互连上的化学镀溶液，该溶液包括：

一种 Co 离子源；

一种还原剂；及

一种肟基化合物稳定剂。

12. 如权利要求 11 所述的化学镀溶液，其中该溶液的 pH 值为约 7.5 至约 10。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的化学镀溶液，其中该肟基化合物稳定剂为醛肟。

14. 如权利要求 11 或 12 所述的化学镀溶液，其中该肟基化合物为选自水杨醛肟，顺-2-吡啶醛肟，及其组合物组成的组。

15. 如权利要求 11 所述的化学镀溶液，其中该肟基化合物稳定剂为酮肟。

16. 如权利要求 11 或 12 所述的化学镀溶液，其中该肟基化合物为选自二甲基乙二醛肟，1,2-环己烷二酮二肟，及其组合物组成的组。

17. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm。

18. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 50 ppm。

19. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 20 ppm。

20. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中存在的 Co 离子源的使得 Co 离子的浓度为约 1 克/升至约 20 克/升。

21. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中存在的该 Co 离子源使得 Co 离子的浓度为约 0.1 克/升至约 1.0 克/升。

22. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中该还原剂为次磷酸盐源。

23. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其中该还原剂为硼基还原剂。

24. 如权利要求 11-16 中任一项所述的化学镀溶液，其进一步包含：

一种耐热金属离子源；

一种有机络合剂；及

一种表面活性剂。

25. 一种在微电子装置制造中将一种金属盖层镀覆到金属填充的互连上的化学镀溶液，该溶液包括：

一种 Co 离子源,使得 Co 离子浓度为约 1 克/升至约 20 克/升;

一种次磷酸盐源,其浓度为约 2 克/升至约 30 克/升;

一种肟基化合物稳定剂,其浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm;

一种耐热金属离子源;

一种有机络合剂;及

一种表面活性剂;

其中该溶液是微碱性。

26. 如权利要求 25 所述的化学镀溶液,其中该溶液实质上不含碱金属离子。

微电子装置中的钴化学镀

技术领域：

本发明涉及微电子装置应用中 Co 和 Co 合金的化学镀。

背景技术：

可在微电子装置制造的多种应用中进行钴化学沉积。例如，钴可用于覆盖（capping）在集成电路基材中形成电互连所用的用波形花纹装饰的铜金属化。铜可迅速地扩散到硅基材和诸如 SiO₂ 或低 k 电介质的电介薄膜中。在多层式装置应用中，铜也可扩散到组建在基材上的装置层内。此种扩散对于装置是有害的，因为其可能引起基材内漏电或在两个互连之间形成非预期的电连接而导致电短路。而且，Cu 扩散出互连部件之外可能阻断电流。当电流通过使用中的部件时，铜还具有迁移出互连部件的倾向。这种迁移可破坏毗邻的互联路线，引起接点渗漏，形成非预期的电连接，并且阻断迁移出金属的部件中的电流。钴覆盖是用来抑制此种 Cu 扩散和迁移。

相应地，在集成电路装置制造商面临的多项挑战中，是最小化从金属填充的互连部件中扩散及电迁移出来的金属。随着部件进一步微型化和密集化，此种挑战变得更为迫切。

金属互连部件范畴中的另一项挑战为抗腐蚀。某些互连金属，尤其是 Cu，较易于腐蚀。铜是一种具有相当活性的金属，在环境条件下易于氧化。这种活性可破坏对电介质和薄膜的黏着性，导致空隙和脱层。因此，另一挑战为对抗氧化及增强覆盖层 Cu 之间及结构层之间的黏着。

如在公开号为 2003/0207560 的美国专利和序号为 10/867,346 的美国专利申请中所记载的，工业上是在 Cu 和其它金属互连部件上沉积 Co 基盖层。

使用一种特别的 Co 基金属覆盖层，其是一种包含 Co、W 和 P 的三元合金，用于降低铜迁移，提供腐蚀防护以及增强电介质与 Cu 之间的黏着。可用另一种耐热金属替换 W 或与 W 共同使用，且 B 经常可以用于替换 P 或与 P 共同使用。三元合金的每一种成分各自赋予保护层优点。

与无电 Co 相关的问题为从沉积合金的结节状生长及在欲镀覆的基本表面以外的表面上非预期地沉积。在屏障层 / Co 界面的化学沉积物的结节状、树枝状生长（5 至 30 纳米）可在互连 / 覆盖层之间形成桥联，增加电流漏泄，且在极端情况下可能甚至导致电短路。电介质表面上非预期沉积的小且分离的合金粒子同样可导致电流漏泄，甚至电短路。

无电 Co 也曾被认为是一种金属互连下的屏障层，在互连和电介质（在其中形成互连）之间形成屏障。

因此，需要一种化学沉积方法及电镀溶液，以获得一种实质上无结节生长的无电层及一种实质上无粒子的电介质。

发明内容：

本发明是为了提供一种用于 Co 化学镀的方法和组合物，其可产生平坦的沉积物；及提供一种用于 Co 化学镀的方法和组合物，其适于微电子装置的覆盖应用；等等。

简言之，因此本发明涉及一种用于金属镀覆的组合物，其包含一种 Co 离子来源，一种还原剂，及一种选自多种肟基化合物中的稳定剂。

本发明还涉及一种在微电子装置制造中以金属基的基材上化学沉积 Co 或 Co 合金的方法。该方法包括将该金属基的基材与一种化学沉积组合物相接触，该组合物包含一种肟基化合物稳定剂和一种 Co 离子源。

本发明其他目的和特征部分是显而易见的，其它部分将在下文中指出。

附图说明：

图 1A 和 1B 为非本发明的 Co 合金防扩散层的 SEM 照片。图 1A 放大 80,000x。图 1B 放大 40,000x。

图 2A 和 2B 为本发明 Co 合金防扩散层的 SEM 照片。图 2A 放大 80,000x。图 2B 放大 40,000x。

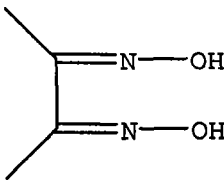
具体实施方式：

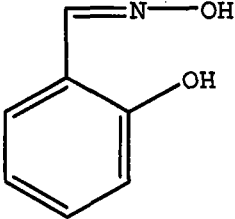
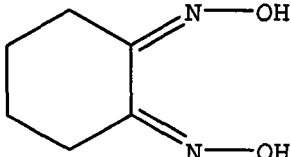
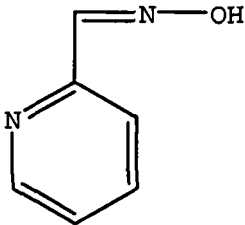
根据本发明，使用可在电介质上产生实质无结节生长与分离合金粒子的沉积物的方法与组合物沉积 Co 和 Co 合金。例如，可在微电子装置的互连部件上化学沉积一种平滑的化学镀覆层。本发明在此描述的是一种 Co 基覆层，不过其也可以应用于微电子工业中的其它化学镀 Co 应用。

本发明化学沉积方法和组合物用于获得一种表面粗糙度约 10 埃或更少的沉积物，以形成厚度约 50-200 埃的沉积层。

本发明是源于下述发现：某些肼基化合物诸如某些酮肼或醛肼，例如二甲基乙二醛肼，可在 Co 基化学镀浴中作为稳定剂。本发明镀浴中所用的代表性肼基化合物稳定剂包括酮肼和醛肼。酮肼通常由酮与羟胺或羟胺衍生物的缩合反应而形成。代表性的酮肼包括二甲基乙二醛肼和 1,2-环己二酮二肼。醛肼类通常由醛与羟胺或羟胺衍生物的缩合反应而形成。代表性的醛肼包括水杨醛肼和顺-2-吡啶醛肼。本说明书的下文中，“肼基”是指一种化合物，其包含由羟胺或羟胺衍生物与可为酮或醛的羰基进行缩合反应所形成的一类官能基；包括由此缩合反应或某种其它机制所形成的化合物，因为重要的是该官能基，而不是反应机制。表 I 列出某些肼基化合物稳定剂的结构。

表 I 用作稳定剂的肼基化合物

名称	结构
二甲基乙二醛肼	

水杨醛肟	
1,2-环己二酮二肟	
顺-2-吡啶醛肟	

有益的是，当将肟基化合物加到 Co 基化学镀浴中时，该稳定剂减少 Co 或 Co 合金在电介质上的杂散沉积（stray depositon）并且减少在沉积盖层中 Co 基结节的形成。无需特定理论，初步认为这些化合物的稳定化能力可能与其螯合强度相关，因为溶液中的肟螯合金属离子强于其他主要螯合剂(例如柠檬酸)。例如，根据溶液条件，Cu 与二甲基乙二醛肟的稳定性常数的对数，k，可约为 9-11。Ni 与二甲基乙二醛肟的对数 k 可约为 12-17。相反地，Cu 与柠檬酸的对数 k 可约为 4-6，Ni 与柠檬酸的对数 k 可约为 4-6。另一方面，Co 仍被主要螯合剂,柠檬酸所螯合。二甲基乙二醛肟优选螯合金属杂质诸如 Ni、Cu 及其他，并且转移其还原电位，因而避免有局部化成核作用及粒子形成的倾向。过量的二甲基乙二醛肟可进一步与 Co 螯合且影响 Co 沉积的起始与生长速率。不过，因为强螯合作用，在浓度级达到 200 ppm 或更高时，镀浴会完全失活。

在本发明镀浴中，肟基化合物稳定剂的浓度在约 2 ppm 至约 150ppm 之间。后文中，术语“ppm”是指称以每质量单位镀覆溶液的添加剂质量单位数表示的添加剂浓度。例如 5ppm 是指每千克镀覆溶液中有 5 毫克添加

剂。因为溶液的密度为约 1 千克/升，所以 5 ppm 浓度为每升镀液约 5 毫克。在这种条件下，肟基化合物用作浴稳定剂及沉积层的整平剂。

因此，根据本发明镀浴，加到浴中的肟基化合物的浓度范围为约 2 ppm 至约 150 ppm，优选约 5 ppm 至约 50 ppm，更优选约 5 ppm 至 20 ppm。

Co 或 Co 合金的化学镀，诸如在金属填充互连上的金属覆盖层，其所用的化学镀浴通常包含一种沉积离子源、一种还原剂、一重络合剂和 / 或螯合剂、及一中表面活性剂。该浴被缓冲为某一个 pH 范围内。可选择地，该浴还包含一种耐热离子源。

为沉积 Co 基合金，该浴包含一种 Co 离子源。在电互连的覆盖范畴，其提供数项优点。其不会明显变更 Cu 的电传导性特性。钴为 Cu 提供了良好的屏障及防电迁移。选用 Co 很大原因是由于其与 Cu 不混溶，在组装中或使用期间不易与 Cu 合金化。加入该溶液的 Co 离子的形式为无机 Co 盐诸如氢氧化物、氯化物、硫酸盐、或其它适宜的无机盐，或一种与有机羧酸形成的 Co 络合物诸如乙酸钴、柠檬酸钴、乳酸钴、丁二酸钴、丙酸钴、羟基乙酸钴、或其他。可使用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 以防止溶液过度聚集 Cl^- 或其它阴离子。在一具体实施方式中，加入 Co 盐或络合物，提供约 1 克/升至约 20 克/升的 Co^{2+} 以获得一种高 Co 金属含量的 Co 基合金。在一些应用中，无电浴中的 Co 含量非常低，例如，低到 Co^{2+} 约 0.1 克/升至约 1.0 克/升。

根据沉积机制和期望的合金，还原剂是选自一种磷基还原剂或硼基还原剂。将在下文对该还原剂进行更为全面的描述。

该浴进一步包含缓冲剂。该浴典型地包含一种 pH 缓冲剂以使 pH 稳定在期望的范围内。在一具体实施方式中，期望的 pH 范围介于约 7.5 与约 10.0 之间。在一具体实施方式中，其介于 8.2 至约 10 之间，例如介于 8.7 与 9.3 之间。与传统所知的高碱性浴相反，这类 pH 范围提供的是一种温和碱性的无电浴。代表性的缓冲剂包括，例如硼酸盐、四-和五硼酸盐、磷酸盐、乙酸盐、乙醇酸盐、乳酸盐、氨及焦磷酸盐。该 pH 缓冲剂的量为约 4 克/升与约 50 克/升之间。

在该浴包括一种络合剂和 / 或螯合剂以使 Co 离子保持在溶液中。因为该浴通常在温和碱性 pH 值介于约 7.5 与约 10.0 之间工作, 所以 Co^{2+} 离子倾向于形成氢氧化物盐而从溶液中沉淀出去。该浴所用的络合剂选自柠檬酸、苹果酸、甘氨酸、丙酸、丁二酸、乳酸、DEA、TEA, 以及铵盐如氯化铵, 硫酸铵, 氢氧化铵, 焦磷酸盐及其混合物。要避免使用某些络合剂诸如氰化物, 因为其与 Co 离子强烈地络合且会抑制沉积和 / 或产生环境问题。所选择的络合剂浓度使得络合剂与 Co 之间的摩尔比通常介于约 2: 1 与约 10: 1 之间。根据络合剂的分子量, 络合剂含量介于约 10 克/升与约 120 克/升之间。

可以加入表面活性剂以促进金属互连表面的湿润且加强覆盖层的沉积。表面活性剂似乎用作一种温和的沉积抑制剂, 其可抑制立体生长到某一程度, 藉此改善膜的形态与分布状况。其也有助于精化晶粒尺寸, 从而产生更均匀的镀层, 其针对 Cu 迁移的晶界的孔很少。本发明组合中避免使用作为膜形成剂的阳离子表面活性剂。代表性的阴离子表面活性剂包括烷基膦酸盐、烷基醚膦酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基醚磺酸盐、羧酸醚类、羧酸酯类、烷基芳基磺酸盐、及磺酸基丁二酸酯。代表性的非离子表面活性剂包括乙二醇和甘油酯、聚乙二醇、及聚丙二醇 / 聚乙二醇。表面活性剂的含量为约 0.01 克/升与约 5 克/升之间。

如果愿意, 该镀浴还包括耐热金属离子, 诸如 W、Mo、或 Re, 其作用是增加热稳定性、防腐性、及防扩散性。代表性的 W 离子源为钨酸、磷钨酸、钨的氧化物及其混合物。例如, 一优选沉积浴包括约 0.1 克/升至约 10 克/升的钨酸。其他耐热金属源包括钼酸铵或钼的氧化物。

也可以加入其它添加剂, 如本领域公知的诸如整平剂、加速剂、和晶粒精化剂。如序号 11/085,304 的美国专利申请所记载的, 在低浓度时, 可加入肼作为整平剂。整平剂与本发明肼化合物稳定剂协同作用以进一步加强沉积的形态与分布情况, 并且还可控制沉积速率。

在某些应用中, 该浴必须实质地不含碱金属离子。

镀覆通常是在浴的温度介于约 50℃至约 90℃之间时发生。若镀覆温度太低，还原速率会太低，且在足够低的温度时，根本不能起始 Co 还原。在太高的温度时，镀覆速率会增加，且该浴会变得活性太高。例如，Co 还原会变得选择性较低，且 Co 镀覆可能不仅在晶片基材的 Cu 互连部件的上进行，反而也会在介电材料的上进行。另外，在非常高的温度时，会在浴溶液内及镀槽侧壁上自然地发生 Co 还原。

沉积机制和期望的合金决定还原剂的选择。若期望合金含磷，则可选用次磷酸盐。若期望合金含硼，则可选用硼基还原剂，诸如硼烷。此外，也可将含磷的还原剂和硼基还原剂都加到镀浴内。

在磷基还原剂中，次磷酸盐是化学镀覆膜的一种优选还原剂，因其相对于其它还原剂而言，其成本低且作用温和。当选用次磷酸盐作为还原剂，最终的合金含有元素磷。如人们所知的，镀覆溶液需要过量的 H_2PO_2^- 还原 Co^{2+} 为 Co 合金。如在 Mallory 和 Hajdu, pp.62-68 中所述，镀液中 Co 离子与次磷酸盐离子的摩尔比是在 0.25 至 0.60 之间，例如优选在 0.30 与 0.45 之间。为了确保镀浴中有足够浓度次磷酸盐以快速起始镀覆及改善镀层形态，加入起始浓度为约 2 克/升至约 30 克/升，例如约 21 克/升的次磷酸盐。

次磷酸盐只在有限数目的基材包括 Co、Ni、Pd、和 Pt 上自然地还原金属离子。此名单中不包括 Cu，其为一种特别重要的金属，用于填充微电子装置中的互连部件诸如通孔和沟槽。如果在 Cu 基材上进行次磷酸盐还原，必须先将 Cu 基材活化，例如，通过用待沉积的金属（即 Co）进行下种，或用催化剂诸如 Pd，或用强还原剂如 DMAB 处理该表面。

其它优选还原剂包括硼基还原剂，诸如硼氢化物、二甲胺硼烷（DMAB）、二乙胺硼烷（DEAB）、吡啶硼烷、和吗啉硼烷。当选用硼基还原剂，元素硼就成为镀覆合金的一部分。如人们所知，镀液需要大约等摩尔量的硼基还原剂来还原 Co^{2+} 为 Co 合金。为确保镀浴中含有足够浓度的还原剂，以约 0.5 克/升至约 30 克/升，例如约 10 克/升的起始浓度添加二甲胺硼烷。

与次磷酸盐不同，含硼基还原剂的镀液无需铜表面活化步骤。相反，该还原剂会自动催化金属离子还原到 Cu 表面上。

因为还原剂的存在，元素 P 或 B 某种程度上可与 Co 共沉积。这些元素在沉积层中的效用为减小晶粒尺寸，抑制晶体结构形成，及增强其无定形性质，这些都可使微结构让 Cu 电迁移更难透过。例如，具有高 W 含量的 Co-W-B 具有非晶相。无须特别理论约束，人们可知，耐热金属与 B 和 P 可通过填充进沉积层晶状结构的晶界而改善屏障特性。

采用前述浴时，可以沉积出多种合金；例如，扩散屏障层包括 Co-W-P，Co-W-B，Co-W-B-P，Co-B-P，Co-B，Co-Mo-B，Co-W-Mo-B，Co-W-Mo-B-P，及 Co-Mo-P。

根据化学沉积实践，通过将化学镀覆组合物暴露于例如一种具有通道或沟槽的经布图的硅基材，从而沉积出一层 Co 或 Co 合金，该硅基材的通道和沟槽中已填入了一种金属层如 Cu。此种暴露可包括浸没、溢流浸入、喷雾、或将基材暴露于沉积浴的其它方式，条件为该暴露方式要足以达到沉积出具有期望厚度和完整性的金属层的目的。

根据本发明化学镀覆组合物适用于传统的连续式沉积工艺。在该连续式中，使用相同的浴容量处理大量的基材。在此方式中，必须定期地补充反应物，且反应产物会累积，要求定期过滤该镀浴。或者，根据本发明化学镀覆组合物也适合用于所谓“使用-及-弃置（use-and-dispose）”沉积工艺。在该使用-及-弃置方式中，使用镀覆组合物处理基材，然后将浴容量导引到废料流。尽管后者可能更昂贵，但该使用-及-弃置方式不需要度量衡，即不需要测量及调整溶液组成以维持浴的稳定性。

为了自动催化化学沉积，可以采用硼基还原剂诸如烷基胺硼烷还原剂，例如 DMAB、DEAB、吗啉硼烷，其混合物，或其与次磷酸盐的混合物。用 Cu 催化涉及硼基还原剂和 Co 或 Co 合金沉积离子的氧化 / 还原反应。特别地，在某些镀覆条件下，例如 pH 与温度，在有 Cu 存在情况时该还原剂被氧化，因此将该沉积离子还原为金属，沉积到 Cu 上。该方法实质是自我调节的，因为该金属基本上只沉积到 Cu 互连上。然而，传统化学镀浴所沉积的 Co 合金增加了底下 Cu 互连的粗糙度。在许多情况

中，零散的 Co 沉积到电介质上。若在本发明中，在镀液中加入二甲基乙二醛肟，该化学镀浴会沉积出平滑且均匀的 Co 或 Co 合金覆盖层，且在电介质上没有零散的沉积。

作为一种选择，本发明某些具体实施方式采用一种化学沉积方法，该方法不采用使 Cu 催化金属沉积的还原剂。对于此方法，是采用一种表面活化作用促进随后的化学沉积。目前优选的表面活化方法是利用一种 Pd 浸没反应。其他已知的催化剂也是适宜的且包括 Ru 和 Pt。或者，可以通过接种，如用电解沉积、PVD、CVD、或本领域公知的其他技术沉积的 Co 种晶，获得用于化学沉积的表面。

用下面的实施例进一步阐明本发明。

实施例 1

制备包含下列成分的第一化学镀浴：

3-7 克/升的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10-40 克/升的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ （柠檬酸）

0-10 克/升的 H_3BO_3 （硼酸）

3-10 克/升的 H_3PO_2 （次磷酸）

0.2-0.6 克/升的 H_2WO_4 （钨酸）

250 毫克/升的 Calfax 10LA-75（派诺化工公司）

5-20 毫克/升的二甲基乙二醛肟

TMAH 用于 pH 调节

通过制备 2 份溶液，A 部分和 B 部分，在室温下制备 2 升化学镀浴。根据下述方案添加各成分：

A. 制备 A 部分

1. 将 14 克 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在水中。
2. 将 20 至 40 克的柠檬酸和 0 至 20 克的硼酸加到 Co^{2+} 溶液。
3. 用 TMAH 调整 pH 到约 7.0。
4. 预先溶解 0.2-0.6 克的钨酸于 TMAH 中且加到该溶液中。
5. 加入 250 毫克 Calfax。

6. 使用 TMAH 调整 pH 到约 9.0。
7. 加入 10 至 40 毫克的二甲基乙二醛肟。
8. 使用 TMAH 调整 pH 至约 9.0 且用水稀释到 1 升。
9. 过滤 (0.22 微米) 以除去未溶解的固体。

B. 制备 B 部分

1. 将 6 至 20 克的次磷酸溶解在水中。
2. 使用 TMAH 调整 pH 至约 9.0 且用水稀释到 1 升。
3. 过滤以除去任何固体。

C. 合并大约等体积的 A 部分和 B 部分以制备化学镀浴。

为了进行比较, 根据相同的步骤顺序制备第二化学镀浴, 其具有除二甲基乙二醛肟稳定剂外相同的成分。该浴具有下列成分:

3 至 7 克/升的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10 至 40 克/升的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)

0 至 10 克/升的 H_3BO_3 (硼酸)

3 至 10 克/升的 H_3PO_2 (次磷酸)

0.2 至 0.6 克/升的 H_2WO_4 (钨酸)

250 毫克/毫升的 Calfax 10LA-75

TMAH 用以调节 pH

其余为 DI 水, 至 1 升。

此浴是在室温下制备的, 且用 TMAH 调整 pH 至约 9.0。镀覆发生在约 55°C-80°C 的温度时。

实施例 2

制备具有下面诸成分的另一代表性的化学镀浴:

3 至 7 克/升的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10 至 30 克/升的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)

0 至 6 克/升的 H_3BO_3 (硼酸)

0.2 至 0.6 克/升的 H_2WO_4 (钨酸)

4 至 8 克/升的 H_3PO_2 (次磷酸)

0.2 至 5 克/升的 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ (DMAB)

5 至 20 毫克/升的二甲基乙二醛肟

250 毫克/毫升的 Calfax 10LA-75

TMAH, 用于 pH 调节

其余为 DI 水, 到 1 升。

在室温下制备此浴, 且用 TMAH 调整 pH 至约 8.0-9.5。镀覆发生在约 55°C-80°C 时。

实施例 3

制备具有下述诸成分的另一浴:

20 至 40 克/升的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

40 至 120 克/升的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (柠檬酸)

0 至 60 克/升的 H_3BO_3 (硼酸)

2 至 10 克/升的 H_2WO_4 (钨酸)

5 至 30 克/升的 H_3PO_2 (次磷酸)

0 至 10 克/升的 $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ (DMAB)

5 至 100 毫克/升的二甲基乙二醛肟

TMAH, 用于 pH 调节

其余为 DI 水, 至 1 升

在室温下制备此浴, 且用 TMAH 调整 pH 到约 8.0-9.5。镀覆在约 55°C-80°C 时进行。

实施例 4

从实施例 1 的化学镀浴化学沉积由 Co-W-P 组成的三元合金。起始基材由硅制成。该基材具有暴露的、经布图的 Cu 电线, 其埋置于 Ta/TaN 堆栈屏障层内, 周围是由 SiO_2 基材料制成的阶间电介质。Cu 电线具有在 120 纳米级次的宽度, 且在 CMP 后, Cu 表面低于周围的电介质。其表面粗糙度为约 6 埃。

令该经布图的 Cu 基材暴露于一种 1%硫酸的预清洁溶液中以从 ILD 移除后-CMP 抑制剂残渣, 氧化铜 (II) 层, 及后-CMP 淤浆颗粒。然后将其在去离子水中漂洗, 并且随后用 Pd 活化。

为镀覆合金, 将基材浸没在实施例 1 的 Co-W-P 化学沉积溶液中。将该浴保持在 75°C 至 85°C, pH 值约 9.0, 且镀覆 1 分钟。

在实验条件下, 此浴在表面粗糙度约 8 埃的铜基材上镀覆 180 埃厚的 Co-W-P 合金层。如此, 用本发明的浴镀覆出的 Co-W-P 合金层的表面粗糙度相对于其下层的铜基材表面粗糙度只有微小的增加。此外, 该层在层边缘基本没有结节生长。

为了比较, 将基材浸没在用于比较的、实施例 1 的无二甲乙二醇稳定剂的 Co-W-P 化学沉积溶液。

实施例 5

用扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄 Co-W-P 覆盖层的照片并显示于图 1 和 2 中。从图 1 和 2 可以看出, 与不含二甲基乙二醛肟稳定剂的镀浴沉积的 Co-W-P 层的相比, 根据本发明的含 10ppm 二甲基乙二醛肟稳定剂的化学镀浴所沉积的 Co-W-P 层没有结节生长并且电介质上分离的合金沉积物减少了。图 2A 和 2B 的光滑表面显示了根据本发明, 即含二甲乙二醇的化学镀浴沉积出的 Co-W-P 层。图 1A 和 1B 显示了用不含任何二甲乙二醇稳定剂的镀浴沉积出的 Co-W-P 层。

图 2A 和 2B 所示的具有表面光滑度和平面性的 Co-W-P 覆盖层, 都被沉积得足够光滑以作为在 Cu 互连部件上的扩散屏障层, 其实质上降低了在沉积之后马上出现的或在互连部件的使用寿命中出现的电短路风险。

图 1A 和 1B 的 Co-W-P 覆盖层具有较大的结节生长风险, 可能引起电短路。

基于上述, 可知已达到本发明的数个目的且达到了其他有益效果。

在介绍本发明要件或其优选具体实施方式时, 冠词“一”和“该”是意在表示一个或多个要件。例如, 前面说明书部分和下述权利要求所指的“一”

互连是表示有一或多个这种互连。术语“包含”、“包括”和“具有”意在表示包涵性的且表明除所列出的要件外还有其他要件。

由于对上述内容可进行多种改变而不会背离本发明范围，因此可以理解，上面说明书所包括及附图所示的所有内容是说明性的而不是限制性的。

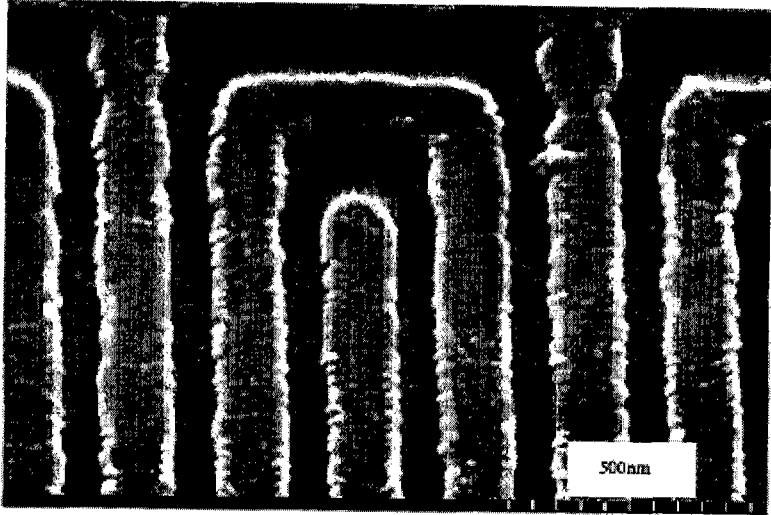


图 1A

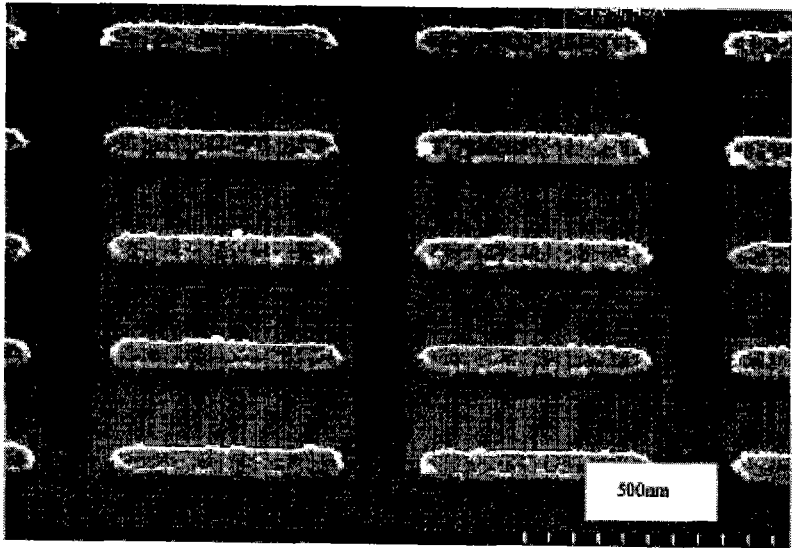


图 1B

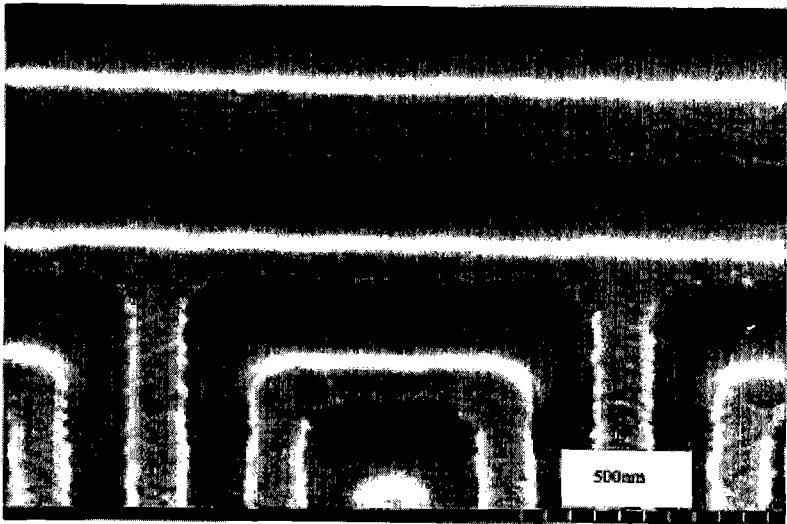


图 2A

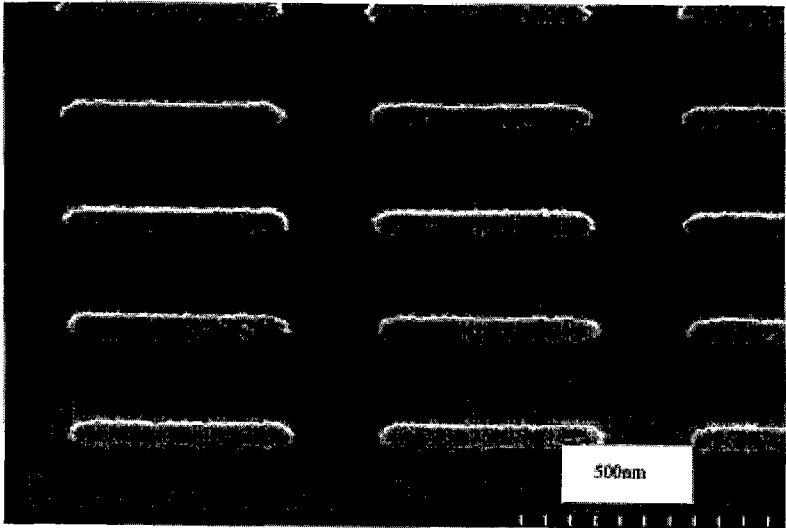


图 2B

1. 一种在微电子装置制造中在基材上化学沉积 Co 或 Co 合金的方法, 该方法包括:

将基材与一种化学沉积组合物接触, 该化学沉积组合物包括一种肟基化合物稳定剂, 一种 Co 离子源及一种还原剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中该化学沉积组合物的 pH 值为约 7.5 至约 10。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该肟基化合物稳定剂为醛肟。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该肟基化合物为选自水杨醛肟, 顺-2-吡啶醛肟, 及其组合物组成的组。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该肟基化合物稳定剂为酮肟。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中该肟基化合物为选自二甲基乙二肟, 1,2-环己烷二酮二肟, 及其组合物组成的组。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm。

8. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 50 ppm。

9. 如权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 20 ppm。

10. 一种在微电子装置制造中将一种金属盖层镀覆到金属填充的互连上的化学镀溶液, 该溶液包括:

一种 Co 离子源;

一种还原剂; 及

一种肟基化合物稳定剂。

11. 如权利要求 10 所述的化学镀溶液, 其中该溶液的 pH 值为约 7.5 至约 10。

12. 如权利要求 10 或 11 所述的化学镀溶液, 其中该肟基化合物稳定剂为醛肟。

13. 如权利要求 10 或 11 所述的化学镀溶液, 其中该肟基化合物为选自水杨醛肟, 顺-2-吡啶醛肟, 及其组合物组成的组。

14. 如权利要求 10 所述的化学镀溶液, 其中该肟基化合物稳定剂为酮肟。

修改页 (19 条)

15. 如权利要求 10 或 11 所述的化学镀溶液, 其中该肟基化合物为选自二甲基乙二肟, 1,2-环己烷二酮二肟, 及其组合物组成的组。

16. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm。

17. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 50 ppm。

18. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中化学沉积组合物中该肟基化合物稳定剂的浓度为约 5 ppm 至约 20 ppm。

19. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中存在的该 Co 离子源使得 Co 离子的浓度为约 1 克/升至约 20 克/升。

20. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中存在的该 Co 离子源使得 Co 离子的浓度为约 0.1 克/升至约 1.0 克/升。

21. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中该还原剂为次磷酸盐源。

22. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其中该还原剂为硼基还原剂。

23. 如权利要求 10-15 中任一项所述的化学镀溶液, 其进一步包含:

- 一种耐热金属离子源;
- 一种有机络合剂; 及
- 一种表面活性剂。

24. 一种在微电子装置制造中将一种金属盖层镀覆到金属填充的互连上的化学镀溶液, 该溶液包括:

- 一种 Co 离子源, 使得 Co 离子浓度为约 1 克/升至约 20 克/升;

- 一种次磷酸盐源, 其浓度为约 2 克/升至约 30 克/升;
- 一种肟基化合物稳定剂, 其浓度为约 2 ppm 至约 150 ppm;
- 一种耐热金属离子源;
- 一种有机络合剂; 及
- 一种表面活性剂;
- 其中该溶液是微碱性。

25. 如权利要求 24 所述的化学镀溶液, 其中该溶液实质上不含碱金属离子。

修改页 (19 条)