

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5676880号  
(P5676880)

(45) 発行日 平成27年2月25日(2015.2.25)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl. F1  
C23C 18/34 (2006.01) C23C 18/34

請求項の数 23 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-542806 (P2009-542806)	(73) 特許権者	592010081
(86) (22) 出願日	平成19年12月12日(2007.12.12)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2010-513720 (P2010-513720A)		LAM RESEARCH CORPOR ATION
(43) 公表日	平成22年4月30日(2010.4.30)		アメリカ合衆国, カリフォルニア 945 38, フレモント, クッシング パークウ エイ 4650
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025460		
(87) 国際公開番号	W02008/085256	(74) 代理人	110000028
(87) 国際公開日	平成20年7月17日(2008.7.17)		特許業務法人明成国際特許事務所
審査請求日	平成22年12月1日(2010.12.1)	(72) 発明者	バスケリス・アルギルダス
(31) 優先権主張番号	11/644,697		リトアニア共和国 ヴィルニアス, エルテ イー-06112, パシライシウ, 18- 96
(32) 優先日	平成18年12月22日(2006.12.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト合金の無電解堆積

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶液であって、  
コバルト塩と、前記コバルト塩とは別に用意される錯化剤であって、前記コバルト塩を使用して銅の上  
にコバルト合金層を堆積させるように構成される錯化剤と、前記溶液のpHを7.0未満に調整するように構成されるpH調整剤と、  
を備え、

前記錯化剤は、アミン化合物を含む溶液。

【請求項2】

請求項1に記載の溶液であって、

前記溶液は、5.0未満のpHを有する溶液。

【請求項3】

請求項1に記載の溶液であって、

前記コバルト塩は、コバルト(II)塩を含む溶液。

【請求項4】

請求項1に記載の溶液であって、

前記コバルト塩は、アミン基を含む溶液。

【請求項5】

請求項1に記載の溶液であって、

10

20

前記コバルト塩は、 $[Co(II)[アミン]_{1-3}]^{2+}[(1つ又は2つ以上の)アニオン]^{2-}$ の形態でアミン基を含む溶液。

【請求項6】

請求項1に記載の溶液であって、

前記コバルト塩は、 $[Co(En)]SO_4$ 、 $[Co(En)_2]SO_4$ 、 $[Co(En)_3]SO_4$ 、 $[Co(Dien)](NO_3)_2$ 、又は $[Co(Dien)_2](NO_3)_2$ を含み、Enはエチレンジアミンであり、Dienはジエチレントリアミンである溶液。

【請求項7】

請求項1に記載の溶液であって、

更に、タングステン酸 ( $WO_4^{2-}$ ) 塩を含む溶液。

10

【請求項8】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、ジアミンを含む溶液。

【請求項9】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、トリアミンを含む溶液。

【請求項10】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、 $R-R''$ を炭化水素基として、一般式、 $R-NH-R-NH-R''$ の形態のポリアミンを含む溶液。

20

【請求項11】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、 $R-R''$ を炭化水素基として、一般式、 $R-NH-R-NH-R-NH-R''$ の形態のポリアミンを含む溶液。

【請求項12】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、 $R-R''$ を炭化水素基とし、 $m, n$ を2以上の整数とする一般式、 $R''-NH-[R-NH]_n-[R-NH]_m-R-NH-R''$ の形態のポリアミンを含む溶液。

30

【請求項13】

請求項1に記載の溶液であって、

前記アミン化合物は、芳香族である溶液。

【請求項14】

請求項1に記載の溶液であって、

前記溶液は、脱酸素化された液を使用して調製される溶液。

【請求項15】

請求項1に記載の溶液であって、更に、前記錯化剤とは別に、還元剤を備える溶液。

【請求項16】

請求項15に記載の溶液であって、

前記還元剤は、DMABを含む溶液。

40

【請求項17】

銅の上にコバルト合金層を堆積させるように構成される溶液であって、pHが7.0未満であり、コバルト(II)塩と、前記コバルト(II)塩とは別に用意される錯化剤であってアミン化合物を含む錯化剤と、前記pHを7.0未満に調整するように構成されるpH調整剤と、を含む溶液を調製する工程と、

前記溶液の中に銅表面を浸す工程と、

前記溶液を使用して前記銅表面の上にコバルト合金層を堆積させる工程とを備えた方法。

50

## 【請求項 18】

請求項 17 に記載の方法であって、更に、  
前記コバルト合金層の上に誘電体層を堆積させる工程を備えた方法。

## 【請求項 19】

請求項 17 に記載の方法であって、  
前記溶液は、5.0 未満の pH を有する方法。

## 【請求項 20】

請求項 17 に記載の方法であって、  
前記コバルト塩は、コバルト(II)塩を含む方法。

## 【請求項 21】

請求項 17 に記載の方法であって、  
前記コバルト塩は、アミン基を含む方法。

10

## 【請求項 22】

請求項 17 に記載の方法であって、  
前記溶液は、前記錯化剤とは別に、還元剤を更に含む方法。

## 【請求項 23】

請求項 17 に記載の方法を使用して製造される半導体デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の分野は、半導体製造の分野のものであり、より具体的には、銅を含む多層構造を製造する分野のものである。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体デバイスには、Cu-SiC 又は Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を含む誘電体バリア層が一般に使用されている。例えば、これらの誘電体バリア層は、高度なバックエンド(BEOL)メタライゼーション構造に組み入れることができる。銅層と SiC 又は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の層との間にコバルト合金キャッピング層を堆積させると、結果として、層間の密着性が向上され尚且つエレクトロマイグレーション特性及び銅拡散特性が向上されることがわかっている。コバルト合金キャッピング層は、化学気相成長(CVD)又は無電解堆積によって銅の上

30

## 【0003】

銅の上に CoWB<sub>2</sub>P 又は CoWP などのコバルト合金を無電解堆積させることが実証されている。代表的なアプローチは、コバルト塩と、タングステン塩と、次亜リン酸還元剤と、DMA<sub>2</sub>B(ジメチルアミノボラン)などのボラン還元剤と、錯化剤とを、高アルカリ性の環境で使用することである。例えば、堆積は、9 前後又は 9 を上回る pH で生じるのが普通である。タングステン及びリンは、主に、Co 粒界を詰めて Cu 拡散経路を低減させる又は排除することによって銅拡散に対する抵抗を高めるために含まれるので、密着性向上の目的のためだけにコバルト合金が使用される場合は、タングステン及びリンは不要であると考えられる。

40

## 【0004】

無電解堆積は、銅の上の薄い銅酸化物層の存在によって妨げられる可能性がある。この銅酸化物層は、銅が空気又はその他の酸化環境に曝されたときに形成される。更に、銅表面及び誘電体表面の上の汚染物質は、コバルト合金キャッピング層の厚さがパターンに依存してばらつくなどのように、パターンに依存するめっき効果を生じる可能性がある。したがって、コバルト合金キャッピング層の堆積に先立って、銅層の上への自然銅酸化物の形成を制限する必要がある。通常は、この酸化物の形成を制限するために、そして銅表面の上に既に存在するあらゆる銅酸化物及び有機汚染物質を除去するために、処理環境の制御が行われる。しかしながら、あいにく、先行技術のようにコバルト合金の無電解堆積に高アルカリ性溶液が使用されると、銅酸化物の形成は、制限されるのではなくむしろ促進

50

される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の各種の実施形態は、銅の上にコバルト合金を堆積させるために、例えば7未満などの低pHの配合を使用することを含む。これらの配合は、例えば、コバルト塩と、窒素含有錯化剤と、pH調整剤と、随意的粒界スタフアと、随意的還元剤とを含む。

【0006】

一般に、低pH配合の使用は、銅の堆積に先立つ銅酸化物の形成を低減させる結果になる。-OH基が少ないほど、堆積金属に見られる粒子構造がより一様になるので、OH終端誘電体の表面積の減少は、粒子形態を向上させる結果になると考えられる。堆積金属は、より直接的に銅表面と相互作用することができる。このようにすると、堆積の形態は、堆積速度、DMAB濃度、温度、及び溶液濃度などの要素にあまり左右されなくなる。更に、幾つかの実施形態では、低pH配合の使用は、パラジウム(Pd)などの触媒金属を使用した表面活性化の必要性を排除する。

10

【0007】

各種の実施形態において、本発明の使用は、先行技術の回路と比べて、銅層と誘電体バリア層との間の密着性が向上され、バックエンド(BEOL)メタライゼーション構造がより高度にされ、尚且つ/又はエレクトロマイグレーション耐性がより向上された集積回路を得られる結果になる。

20

【0008】

本発明の各種の実施形態は、溶液であって、コバルト塩と、コバルト塩を使用して銅の上にコバルト層を堆積させるように構成される錯化剤と、溶液のpHを7.0未満に調整するように構成されるpH調整剤と、を含む溶液を含む。

【0009】

本発明の各種の実施形態は、方法であって、銅の上にコバルト層を堆積させるように構成される溶液であって、pHが7.0未満であり、コバルト(II)塩と、少なくとも2つのアミン基を含む錯化剤と、pHを7.0未満に調整するように構成されるpH調整剤と、を含む溶液を調製する工程と、溶液の中に銅表面を浸す工程と、溶液を使用して銅表面の上にコバルト合金層を堆積させる工程と、を含む方法を含む。

30

【0010】

本発明の各種の実施形態は、本明細書に開示される方法を使用して製造される半導体デバイスを含む。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】各種の実施形態にしたがった無電解堆積システムを図示する説明図である。

40

【図2】各種の実施形態にしたがった、図1のシステムを使用して銅層の上にコバルト合金層を堆積させる方法を図示する説明図である。

【図3】各種の実施形態にしたがった、図2の方法を使用して作成することができる誘電体を図示しており、銅層と、コバルト合金層と、誘電体バリア層とが含まれることを示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

図1は、各種の実施形態にしたがった、概して100で表される無電解堆積システムを図示している。このシステムは、溶液120を保持するように構成される入れ物110を含む。入れ物110は、0~100の反応温度に、そして1つの実施形態ではおおよそ

50

40 ~ 70 の温度に溶液 120 を維持するように、随意に構成される。

【0013】

溶液 120 は、銅基板の上にコバルト合金を堆積させるように構成される。各種の実施形態において、これらのコバルト合金は、コバルトタングステンリン合金 (CoWP)、コバルトタングステンボロン合金 (CoWB)、コバルトタングステンボロンリン合金などを含む。各種の実施形態において、これらのコバルト合金は、銅と SiC 又は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などの誘電体層との間の密着特性及び/又は銅拡散バリア特性を向上させるように構成される。

【0014】

溶液 120 は、9 未満の pH によって特徴付けられる。例えば、各種の実施形態において、溶液 120 は、7.5 未満、7 未満、6.5 未満、6 未満、5.5 未満、又は 5.0 未満の pH を有する。

【0015】

溶液 120 は、コバルト塩を含む。このコバルト塩は、例えば CoSO<sub>4</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> などのコバルト(II)を含んでよい。このコバルト塩は、例えば [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> などのように、[Co(II)[アミン]<sub>1-3</sub>]<sup>2+</sup>[ (1つ又は2つ以上の) アニオン ]<sup>2-</sup> を含んでよく、ここで、En はエチレンジアミン、Dien はジエチレントリアミンである。コバルト塩は、広範囲にわたる濃度で含まれてよい。1つの実施形態では、濃度は、1 × 10<sup>-4</sup> M またはそれ未満である。

【0016】

溶液 120 は、錯化剤を更に含む。錯化剤は、アミン基を含むのが一般的であるが、代替の実施形態では、アンモニア及びその他の単純な有機アミン及びポリアミンで代用してよい。例えば、錯化剤は、アンモニア、NH<sub>4</sub>OH、又はジアミン化合物及びトリアミン化合物を含んでよい。各種の実施形態において、錯化剤は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、3-メチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタミン、高級脂肪族ポリアミン、及び/又はその他のポリアミンを含む。各種の実施形態において、ポリアミンは、テトラアミン、ペンタアミン、環状ジアミン、及び/又はトリアミンを含む。これらは、R'-NH-R''-R'-NH-R''' 又は R'-NH-R''-NH-R'-NH-R''' の一般式のものであってよく、或いはより一般的には、R'''-NH-[R'-NH]<sub>n</sub>-[R'-NH]<sub>m</sub>-R'-NH-R'' の一般式のものであってよい。

【0017】

各種の実施形態において、錯化剤は、ベンゼン-1,2-ジアミンなどの芳香族ポリアミン、並びにピリジン、ジピリジン、及び窒素複素環アミンなどの窒素複素環、並びに/又はピリジン-1-アミンなどのポリアミンを含む。幾つかの実施形態では、アミンは、酸性媒質の中でプロトン化されてアミン塩を形成する。錯化剤の濃度は、広範囲にわたって可変であるものの、幾つかの実施形態では、コバルトの堆積特性及び膜特性を最適化するように選択される。錯化剤の濃度は、一般に、コバルト塩のカチオンの濃度を上回る。

【0018】

溶液 120 は、pH 調整剤を更に含む。pH 調整剤は、例えば、必要とされるアニオンに応じて、酢酸、硫酸、硝酸、又はその他の無機酸若しくは有機酸を含んでよい。幾つかの実施形態では、pH 調整剤は、緩衝剤を含む。pH 調整剤の濃度は、一般に、7.5 未満、7 未満、6.5 未満、6 未満、5.5 未満、又は 5.0 未満などの所望の pH の溶液 120 を実現するように選択される。

【0019】

溶液 120 は、粒界スタフアを更に随意に含む。この粒界スタフアは、例えば、タングステン酸 (WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 塩を含んでよい。代替の又は追加の粒界スタフアとして、リンをベースにした化合物が含まれてもよいが、当業者ならば、その他のものも明らかである。

10

20

30

40

50

## 【0020】

溶液120は、活性剤、又はDMABなどの還元剤を更に含む。活性剤は、堆積に先立って銅表面を活性化させるように構成される。その他の活性剤は、 $\text{NaBH}_4$ などのその他のアミノボランを含む。当業者ならば、還元剤として含まれてよいその他のタイプのアミノボランが明らかである。

## 【0021】

各種の実施形態において、溶液120は、応用特有の性能に合わせて溶液120を最適化するように選択される添加剤を更に含んでよい。これらの随意の添加剤は、小サイズの粒成長を生じるように構成される核生成強化添加剤、小塊成長抑制剤、界面活性剤、安定剤などを含んでよい。

10

## 【0022】

1つの実施形態では、溶液120は、0.01Mから0.05Mまでの濃度の $\text{CoSO}_4$ と、およそ0.015Mの濃度のDienと、0.1Mから0.4Mまでの濃度のDMABと、pHをおおよそ5.5に調整するための $\text{CH}_3\text{COOH}$ とを含む。

## 【0023】

溶液120は、脱酸素化された液を使用して随意に調製される。

## 【0024】

図2は、各種の実施形態にしたがった、図1のシステムを使用して銅層の上にコバルト合金層を堆積させる方法を図示している。幾つかの実施形態では、この方法は、集積回路の製造に使用される。

20

## 【0025】

溶液を調製するステップ210では、溶液120が調製される。調製は、入れ物110の中で行ってよい、或いは外部容器の中で行って、そこから溶液120を入れ物110に移してよい。

## 【0026】

基板を浸すステップ220では、コバルト合金の塗布対象である銅表面が、溶液120に浸される。銅表面は、随意には集積回路の一部であり、尚且つ/又は半導体ウエハの上に配されてよい。

## 【0027】

層を施すステップ230では、銅表面と溶液120との間の化学反応を通して銅表面上にコバルト合金が堆積される。

30

## 【0028】

誘電体を堆積させる随意のステップ240では、コバルト合金の上に誘電体が堆積される。この堆積は、無電解めっき溶液の中で実施されてよい、又は化学気相成長などによって実施されてよい。

## 【0029】

図3は、本発明の各種の実施形態にしたがった、図2の方法を使用して作成することができる例えばウエハの上に形成される回路などの半導体デバイスの一部を図示しており、銅層310と、コバルト合金層320と、誘電体バリア層330とが含まれる。コバルト合金層320は、随意には、銅層310及び誘電体バリア層330より大幅に薄い。幾つかの実施形態では、回路は、先行技術の回路と比較して、銅層310と誘電体バリア層330との間の接着性が向上されること、及び/又は誘電体バリア層330内への銅拡散が低減されることによって特徴付けられる。

40

## 【0030】

幾つかの実施形態が、本明細書で具体的に例示及び/又は説明されている。しかしながら、変更及び変形が上記の教示によって網羅され、尚且つ添付の特許請求の範囲の趣旨及び意図範囲を逸脱することなくそれらの範囲内に含まれることは明らかである。例えば、本明細書で上述されたシステム及び方法は、回路製造との関連で提示されているが、その他のタイプのデバイスの製造に適用されてもよい。更に、本明細書で議論された溶液は、水性又は非水性であってよい。

50

【 0 0 3 1 】

本明細書で議論された実施形態は、本発明を例証するものである。本発明のこれらの実施形態が、図を参照にして説明されるにつれて、当業者には、方法の各種な変更若しくは適応及び／又は説明された具体的な構造が明らかになる。このような、本発明の教示内容に依存する変更、適応、又は変形、及びこれらの教示内容によって技術を進歩させた背景は、全て、本発明の趣旨及び範囲に含まれるものと見なされる。したがって、本発明は、例示された実施形態のみに限定されるのではないことが理解され、ゆえに、これらの説明及び図面は、狭義に解釈されるべきでない。

【 図 1 】

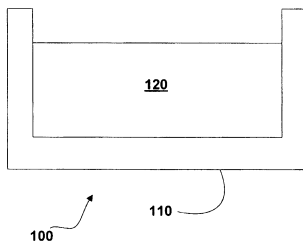


FIG. 1

【 図 3 】

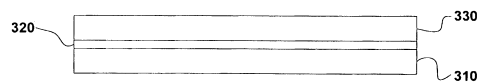


FIG. 3

【 図 2 】

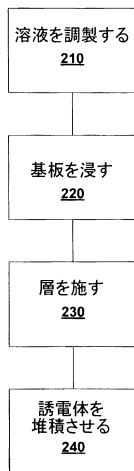


FIG. 2

## フロントページの続き

- (72)発明者 ジャグミニエーヌ・アルドナ  
リトアニア共和国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 5 2 4 3 , ビストリシオス, 9 - 1
- (72)発明者 スタンケビシエーヌ・アイナ  
リトアニア共和国 ヴィルニヤス, エルティエー - 0 9 1 1 2 , ジルムナ, 7 1 - 9 1
- (72)発明者 ノークス・ユージニユス  
リトアニア共和国 ヴィルニヤス, エルティエー - 1 0 2 2 1 , ジルゴ, 1 - 2 9

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開2003 - 049280 (JP, A)  
特開2003 - 124217 (JP, A)  
特開2004 - 010961 (JP, A)  
特開平05 - 202484 (JP, A)  
特開平02 - 054774 (JP, A)  
特開昭62 - 202080 (JP, A)  
特開2005 - 082883 (JP, A)  
国際公開第2005 / 038085 (WO, A2)  
国際公開第2005 / 073429 (WO, A2)  
国際公開第2005 / 010233 (WO, A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00 - 20/08