

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96121007

※ 申請日期：96.6.11

※ I P C 分類：H01L 21/268 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

基於使污染及表面劣化降至最低目的之層間介電層之表面改良/
SURFACE MODIFICATION OF INTERLAYER DIELECTRIC FOR MINIMIZING
CONTAMINATION AND SURFACE DEGRADATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蘭姆研究公司/LAM RESEARCH CORPORATION

代表人：(中文/英文) 傑弗瑞 J. 布魯克斯/BROOKS, JEFFREY J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州 94538 弗雷蒙可訊公園道 4650 號/

4650 CUSHING PARKWAY, FREMONT, CALIFORNIA 94538, U.S.A.

國 籍：(中文/英文) 美國/US

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 亞圖 寇力克斯/KOLICS, ARTUR

2. 李南海/LI, NANHAI

3. 瑪瑞娜 保揚斯卡亞/POLYANSKAYA, MARINA

4. 馬克 懷斯/WEISE, MARK

5. 傑生 科內樂/CORNEILLE, JASON

國 籍：(中文/英文)

1. 匈牙利/HU 2. 中國/CN 3. 白俄羅斯/BY

4. 美國/US 5. 美國/US

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國/US 2006/6/9 60/804,425

2. 美國/US 2007/6/8 11/760,722

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

概括而言本發明係關於半導體系統，尤其係關於領先之半導體製造系統及裝置系統。

【交叉參考之相關申請案】

本發明主張申請於 2006 年 6 月 9 日之美國臨時專利申請案第 60/804425 號。

【先前技術】

半導體元件被廣泛地使用在手機、收音機以及電視等的產品之中。半導體元件包含積體電路，此積體電路係藉由嵌入絕緣材料的導線而連接。

隨著半導體元件之尺寸的降低及低介電常數(low k)之層間介電層(ILD, interlayer dielectric)絕緣材料的使用，要獲得可靠的半導體元件變得越來越具挑戰性。尤其，可靠度問題以漏流、電致遷移、應力遷移、崩潰電壓以及時間相依介電崩潰(TDDB, time dependent dielectric breakdown)等等的方式，在銅(Cu)線與低介電常數 ILD 材料的介面上發生。

Cu 可輕易地擴散進入矽(Si)中，並導致介電材料的劣化。同時 Cu 對於氧化及腐蝕係相當敏感的。因此，將例如氮化矽(SiN)或碳化矽(SiC)之材料的覆蓋層設置於 Cu 表面上作為保護層，以防止 Cu 氧化及 Cu 擴散進入 ILD 中。然而，Cu/覆蓋層的介面仍係主要失敗路徑其中之一，其係因為 Cu 與覆蓋層之間的弱附著性所致。

在製造處理(例如 Cu 的化學機械研磨(CMP, chemical mechanical polishing)或金屬覆蓋層的無電電鍍，例如鈷鎢磷化物(CoWP))中，介電層會受到表面污染。尤其在應力(高溫及電場)之下，會使這些污染物帶有電荷且可移動。這些污染物的遷移率

會導致高漏電流，當其沿著介面移動時，並可導致介電材料的損壞。

低介電常數材料(尤其係多孔低介電常數材料)係較二氧化矽(SiO_2)介電材料要來得不密集，且具有較弱的機械特性，即具有易斷的化學鍵。

經由溼式化學或氧化電漿清潔處理所引起的損壞係以增加懸鍵密度的方式出現，例如將甲基矽的末端鍵($\text{Si}-\text{CH}_3$)轉換成較具親水性的氫氧化矽($\text{Si}-\text{OH}$)基團。這些轉換會導致溼接觸角的降低、較高水分的攝入、 k 值的增加以及較差的漏電流。

為防止 Cu 擴散進入周圍介電材料中，而將 Cu 置入阻障層內。水分累積的增加能夠在阻障/Cu 介面引起阻障層及 Cu 的氧化。已知此種處理會減少 TDDB 的壽命。

多孔低介電常數介電層係更加敏感於水分的攝入，因此增加對其介電崩潰性能的影響。

總之，經由機械損傷、從疏水性至親水性的表面改質以及水分的攝入，會導致一些影響元件可靠度的因素，即：Cu/覆蓋層介面的性質、介電材料的表面污染以及低介電常數介電層的劣化。

雖然已有許多對於改良元件可靠度的嘗試，例如藉由施加金屬/金屬合金之覆蓋層於銅互連上，但相對於介面可靠度之問題的解決方法還需漫長的探索，並且始終困惑著熟習本項技藝者。

【發明內容】

本發明提供一種半導體系統，包含：設置介電層；在介電層上設置導體，使導體露出於介電層的上端；覆蓋所露出之導體；改良介電層的表面，其中改良表面的步驟包含：藉由在低 pH 溶液中將導體溶解以從介電層清除導體離子；溶解處於導體離子之下的介電層；機械式增強清潔；或在介電層上化學吸附疏水性層。

本發明之某些實施例具有除上述內容之外或取代上述內容之其他優點。當參考隨附圖式而閱讀下列詳細說明時，可使熟習本

技藝者對本發明之優點更顯明白。

【實施方式】

將詳加敘述下列實施例以使熟習本項技藝者能夠製造及使用本發明。吾人可瞭解到：依據本揭示，可使其他實施例更顯明白，以及在不離開本發明之範圍內，當可對本發明之系統、程序或機械作改變。

於下列說明中，提出許多特定細節以提供對於本發明整體的瞭解。然而，很明顯在沒有這些特定細節的情況下，亦可實現本發明。為避免混淆本發明，將不詳加敘述某些已知的電路、系統構造以及程序步驟。

同樣地，用以顯示系統之實施例的圖式為半圖解式，且沒有刻度，尤其，一些為使本發明清楚的尺寸，並大幅放大地顯示於圖式中。

此外，於此揭露及說明具有共同特徵之複合實施例，為使其圖解、說明以及理解更為清楚與簡單，與另一特徵部類似及同樣的特徵部通常將以相同的參考符號加以說明。在說明的便利性上，實施例已被編號為第一實施例、第二實施例等等，且不意謂任何其他含意或對本發明形成限制。

為說明之目的，在此所使用之「水平面」一詞係定義為平行於積體電路之平面或表面的平面，而不論其方位。「垂直面」一詞係關於垂直於如剛才所定義之水平面的方向。相對於水平面，定義例如「之上」、「之下」、「下端」、「上端」、「側邊」（側壁）、「較高」、「較低」、「在上」、「在…上面」以及「在…之下」的名詞。「連接上」一詞意指元件之中的直接接觸。

使用於此之「處理」一詞包含材料的沉積、圖型化、曝光、顯影、蝕刻、清洗、模製及/或材料的移除或如所需而形成之所述結構的移除。

使用於此之「系統」一詞意指且關於依照在其中使用此名詞

之上下文之本發明的方法及設備。

本發明係關於藉由將 ILD 污染物及表面劣化減至最低或消除所引起之固定介電層的可靠度問題，此 ILD 污染物及表面劣化會導致較高之漏電流、較低之電壓崩潰以及較短之時間對介電崩潰。

形成覆蓋層於 Cu 互連上的處理流程係由數個步驟所構成，其可包含下列步驟：

清潔銅的表面，以建立沒有銅氧化物及強烈鍵結之有機化合物的表面；此相同的步驟亦作為從介電層表面移除污染物；

從晶圓表面將清潔化學品沖除；

選擇性沉積金屬/金屬合金蓋於銅特徵部上；

後置處理金屬/金屬合金蓋及/或 ILD，以將沉積所引起之 ILD 污染減至最小，及/或促進薄膜之抗蝕性；

以去離子水(DI, deionized water)沖洗晶圓表面；及/或使晶圓進行乾燥。

本發明之實施例通常在既定點將處理步驟加入上述處理流程。

1. 在形成金屬/金屬合金蓋於 Cu 結構上之後，藉由不同乾燥方法移除水分：

在選擇性沉積覆蓋層於銅互連上之後立即使用噴洗式旋乾技術，此噴洗式旋乾技術無法完全移除水分。使用下列處理能夠使水分達到明顯的降低：

a. 在覆蓋層沉積之後的熱處理：

i. 在惰性(N_2 等等)環境或真空環境中烘烤；或

ii. 以熱惰性氣體乾燥；

上述兩者皆係在約 30°C 至約 150°C 的溫度下執行；

b. 在金屬覆蓋層沉積之後以超臨界 CO_2 執行臨界點乾燥(臨界點乾燥係使用從次臨界流體至超臨界流體中所獲得之溶液，並藉由保持氣體與液體當量密度以避免氣-液界面)；

ii. 改變在 ILD 表面上之金屬化合物的電荷，並使表面上之 ILD 的表面電荷(即低 pH 溶液($\text{pH} < 2$))與金屬化合物兩者形成正電荷；利用加入質子於已附著金屬離子的化合物上，以解離金屬化合物/錯合物而達到後者；

d. 在低 pH 溶液中，將形成於 ILD 上的金屬溶解；

e. 藉由溶解 ILD 以剝離污染物；

f. 利用上述組合；或

g. 任何上述其中之一與機械式增強清潔(例如擦洗)的組合。

於一實施例中，溼式清潔的配方應同時包含腐蝕抑制劑及/或氧捕捉劑，以將從覆蓋層之金屬/金屬合金的移除減至最小。於另一實施例中，在去氧環境中($\text{O}_2 < 20\% \text{ vol.}$)，執行溼式清潔處理。

程序 c、d 及 e 同時包含在覆蓋處理之後置處理階段中。

3. 在金屬/金屬合金蓋形成於 Cu 結構上之前(在 ILD 上)或之後(ILD、金屬蓋或兩者)，藉由疏水性層將表面立即改良。此疏水性層可選擇性地用化學方法吸附於介電層上、金屬/金屬合金蓋上，或覆蓋在金屬覆蓋層(如 CoWP、CoWB 等等)及介電層表面上其中之一。

使用含至少一無極性基團的矽烷，能夠形成此種疏水性層，在矽烷透過其他官能性與基板或無機陰離子鍵結之後，此無極性基團可留在表面上，此基板或無機陰離子會附著疏水性基團或複數基團，即長烷鏈或長芳香鏈。在矽烷上的反應官能基團能夠係 Si-OR 、 Si-X 或 Si-NH-Si (此處 R 為烷基或芳香基，X 為鹵素)。

沒有直接包含在上述說明中，但能夠形成疏水性層之矽烷的又另一種基團為環氮雜矽烷(cyclic azasilanes)。

一些非矽烷化合物的範例為烷基磷酸鹽或磷酸酯。此表面反應性官能基團必需與表面強烈地鍵結，而足以在覆蓋處理的期間或之後留在表面上。

然而使用作為在覆蓋處理之前(即在金屬或金屬合金蓋形成於 Cu 結構上之前)的 ILD 與所嵌入 Cu 之結構兩者必需被清潔。為避免矽烷層形成於 Cu 結構上，此清潔步驟應最好從銅結構移除氧化銅。由於矽烷與無氧化銅之間的附著係弱的(若矽烷化合物不包含例如胺、硫醇等等之強烈鍵結官能基團時)，所以矽烷層的形成將限制在介電層的区域。

此處理可產生疏水性層，因此並不推薦任何在水中歷經質子化/去質子反應或氫鍵結之官能基團的使用。較佳的水不敏感官能性為烷基、芳香基或其衍生物，於其中一或更多(或最終至全部)氫原子與鹵素原子交換，例如氟、氯、溴及碘，具有氟係最佳的。

能夠藉由曝露基板至矽烷蒸氣(就揮發性矽烷而言)或溶劑，例如包含乙醇、異丙醇、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone)或氯仿之最大溼敏矽烷或為得到較低水解敏感性矽烷與烷基磷酸酯及烷基磷酸鹽的水溶液，而形成此疏水性層。然而，例如較低水解矽烷與烷基磷酸酯及烷基磷酸鹽的後者化合物亦能夠實施在非水溶液中。

此外，如果需要時，能夠將基板直接曝露至矽烷化合物而沒有使用任何溶劑。最好係在室溫下執行曝露，但亦能夠使用較低或較高的溫度以控制此層的厚度及交聯度。表 1 顯示在不同型式的介電層上以矽烷處理所獲得的結果。

表 1

基板	接觸角 (°)		
	無處理	全處理	疏水性層/全處理
SiO ₂	21	<9	96
黑鑽石	39	16	92

從上述處理所形成的疏水性層亦可作為對後置處理水分攝入的阻障。例如在儲存的期間，此種水分的攝入能夠引起覆蓋層的

氧化及腐蝕，此水分攝入最終會導致較高的 ILD 污染，並因此導致較高的漏電流、較差的電壓崩潰以及 TDDB 性能的降低。此外，覆蓋層對擴散的阻障性能亦因為腐蝕而產生不良的影響。

能夠在實際覆蓋層沉積之前、在覆蓋層形成(見於下)之後立即、或當進行一部份後置處理時，形成如上所述之疏水性層。

4. 藉由將疏水性層形成的成分包含至沉積溶液槽中，而進行表面改良。

任何上述方法的組合係可實施的。本發明係以 Cu 互連作為範例而加以討論，但並不限制於 Cu 互連。

範例 1

將圖型化之晶圓曝露至清潔溶液，以從表面移除氧化銅，之後進行沖洗並乾燥此晶圓。接著，將晶圓曝露至甲苯三甲基矽烷(toluene trimethoxy silane)蒸氣於室溫下 300 秒，之後以異丙醇及 DI 沖洗。在這些步驟之後，晶圓將接受進一步的清潔步驟或接受無電沉積其中之一，之後進行後置清潔，若需要時，接著進行旋乾。即使在整體沉積處理完成之後，以此方法所獲得的表面仍可保持強烈的疏水特性。於大部份情況下，在以矽烷處理的整個處理之後，表面的接觸角係大於未處理晶圓的接觸角。在無矽烷處理的情況下，接觸角係明顯低於未處理晶圓的接觸角。對於矽氧化物或其他含矽氧化物的介電材料，例如黑鑽石，此陳述係確鑿的。

現在參考圖 1，其中顯示依據本發明第一實施例之在化學機械研磨步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

半導體晶圓 102 可以係例如矽、砷化鎵、鑽石等等的材料。已將半導體晶圓 102 處理，而在其中及其上形成半導體元件，例如電晶體。

例如 ILD 的介電層 104 已沉積於半導體晶圓 102 上。介電層

104 係例如具有從 4.2 至 3.9 之介電常數之矽氧化物(SiO_x)、四乙氧矽 (TEOS, tetraethoxysilane)、硼磷矽玻璃 (BPSG, borophosphosilicate glass) 等等的介電材料, 或係例如具有低於 3.9 之介電常數之氟化四乙氧矽 (FTEOS, fluorinated tetraethoxysilane)、含氫矽酸鹽 (HSQ, hydrogen silsesquioxane)、苯環丁烯 (BCB, benzocyclobutene) 等等的低介電常數之介電材料。超低介電常數之介電材料係具有低於 2.5 之介電常數的介電材料。此種材料的範例包含: 市售之 Teflon、Teflon-AF、Teflon 微乳液、聚醯亞胺奈米泡沫、矽氣凝膠、矽乾凝膠以及中孔矽土。

已將介電層 104 處理, 而獲得形成於其中之通道或介層孔, 以阻障層 106 標示此通道或介層孔。阻障層 106 係例如鉭 (Ta)、氮化鉭 (TaN)、鈦 (Ti)、鎢 (W)、其合金以及其化合物的材料。

將例如銅 (Cu)、鋁 (Al)、金 (Au)、銀 (Ag)、其合金以及其化合物的導體 108 填入阻障層 106。

半導體互連 100 已接受 CMP 處理, 且導體 108 已被氧化, 而形成氧化層 110。於一實施例中導體 108 為銅, 氧化層 110 為氧化銅。

現在參考圖 2, 其中顯示依據本發明第一實施例之在氧化物移除步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

氧化物移除步驟可移除圖 1 之氧化層 110。

現在參考圖 3, 其中顯示依據本發明第一實施例之在疏水性層形成步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

於一實施例中, 疏水性層 300 能夠係矽烷層。由於疏水性層 300 的性質, 此疏水性層不會形成於阻障層 106 或導體 108 上, 但因其具有表面反應性官能基團, 而與介電層 104 強烈地鍵結, 因此在進一步進行處理的時候可留住此疏水性層。

現在參考圖 4, 其中顯示依據本發明第一實施例之在覆蓋步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

之後將覆蓋層 400 沉積於阻障層 106 及導體 108 上。覆蓋層 400 能夠係藉由無電沉積所沉積之例如鈷(Co)或鈷鎢磷化物(CoWP)、鈷鎢硼化物(CoWB)、鈷鎢磷硼化物(CoWPB)等等的金屬或金屬化合物。

範例 2

在沉積覆蓋層及沖洗晶圓表面以移除沉積溶液之後，晶圓接受擦洗以從表面移除污染物。擦洗溶液包含腐蝕抑制劑(即例如甲苯三氮唑、苯并三唑的三氮唑化合物)、氧捕捉劑(即 L-抗壞血酸)以及錯合劑，此錯合劑對於清潔溶液亦可作為 pH 調節劑。一種此類 pH 調節劑為草酸。此溶液的 pH 值係介於 1.5 至 2.0 之間。抑制劑的濃度係介於 0.1 至 10000ppm 之間，較佳係介於 100 至 2000ppm 之間。氧捕捉劑的濃度係介於 0 至 10000ppm 之間，較佳係介於 1000 至 5000ppm 之間。草酸濃度係介於 2 至 50g/L 之間，較佳係介於 5 至 15g/L 之間。

依據本發明實施例之方法的步驟為：

1. 在形成金屬或金屬合金蓋於 Cu 結構上之後，藉由不同乾燥方法將水分移除：

- a. 在 Cu 化學機械研磨與覆蓋層沉積之間進行熱處理：
 - i. 於惰性(N_2 、Ar 等等)環境中或真空環境中進行烘烤；或
 - ii. 以熱惰性氣體進行乾燥；
- b. 以超臨界 CO_2 進行臨界點乾燥；
- c. 以例如脫水酒精的脫水劑進行乾燥；或
- d. 以具水反應性的化學品進行乾燥。

2. 在形成金屬或金屬合金蓋於 Cu 結構上之後，移除表面污染物：

- a. 藉由電漿(例如 Ar、 N_2 、 NH_3 、 H_2 ...)之表面清潔；
- b. 超臨界 CO_2 之表面清潔；
- c. 透過下列步驟從介電層表面移除金屬離子：

- i. 利用錯合作用(例如 HEDTA、氰化物)；或
- ii. 改變 ILD 表面上之金屬化合物的電荷與 ILD 的表面電荷；

- d. 在低 pH 溶液中將金屬溶解；
- e. 藉由溶解 ILD 以剝離污染物；
- f. 利用上述組合；或
- g. 任何上述其中之一與機械式增強清潔(例如擦洗)的組合。

3. 藉由產生疏水性層將表面改良。在形成金屬或金屬合金蓋於 Cu 結構上之前(ILD)或之後(ILD、金屬蓋或兩者)，使用多重官能基團矽烷或任何混成化合物。於此多重官能基團矽烷中至少一官能基團係非極性，並在疏水性層形成處理的期間以及之後保持完整，而其他官能基團或複數基團與基板反應，並使矽烷與表面產生鍵結。此混成化合物係由疏水官能性及至少一無機酸基團所製成，此混成化合物與表面強烈地鍵結，而足以在覆蓋處理的期間及之後留在表面上。

4. 藉由將疏水性層形成的成分包含在沉積溶液槽中，而進行表面改良。

任何上述方法的組合係本發明之實施例的一部份。本發明係以 Cu 互連作為範例而加以討論，但並不限制於 Cu 互連。

現在參考圖 5，其中顯示依據本發明第二實施例之在 CMP 步驟之後半導體互連 100 的近視圖。此結構係與圖 1 相同。

現在參考圖 6，其中顯示依據本發明第二實施例之在氧化物移除步驟之後半導體互連 100 的近視圖。此結構係與圖 2 相同。

現在參考圖 7，其中顯示依據本發明第二實施例之在覆蓋步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

之後將覆蓋層 700 沉積於阻障層 106 及導體 108 上。覆蓋層 700 能夠係藉由無電沉積所沉積之例如鈷(Co)或鈷鎢磷化物(CoWP)

的金屬或金屬化合物。

現在參考圖 8，其中顯示依據本發明第二實施例之在後置沉積處理步驟之後半導體互連 100 的近視圖。

於一實施例中疏水性層 800 能夠係矽烷層。疏水性層 800 形成於覆蓋層 700 之上，且具有表面反應性官能基團而與介電層 104 強烈地鍵結，因此在進一步進行處理的時候可留住此疏水性層。

現在參考圖 9，其中顯示用以實施本發明之實施例的半導體系統 900。

半導體系統 900 能夠執行多重步驟的處理，此多重步驟之處理的範例包含：表面製備、啟動、可選擇之沖洗、沉積以及後置沉積處理。半導體系統 900 包含：晶圓處理室與相關系統 902，以及散佈與相關系統 904。

現在參考圖 10，其中顯示依據本發明另一實施例之半導體系統 1000 的流程圖。此半導體系統包含：在方塊 1002 之期間，設置介電層；在方塊 1004 之期間，設置導體於介電層上，使導體露出於介電層的上端；在方塊 1006 之期間，覆蓋所露出的導體；以及在方塊 1008 之期間，改良介電層的表面，其中改良表面的步驟包含：藉由在低 pH 溶液中將導體溶解以從介電層清除導體離子；溶解處於導體離子之下的介電層；機械式增強清潔；或在介電層上化學吸附疏水性層。

在性質類似於導體及介電層之累積附加層的進一步處理之後，將晶圓單切(singulated)成個別半導體晶片，並封裝成積體電路封體。

雖然本發明已參照較佳實施例及舉例性附圖敘述，惟其應不被認為其係限制性者。熟習本技藝者在不離開本發明之範圍內，當可對其形態及特殊具體例之內容作各種修改、省略及變化。

【圖式簡單說明】

圖 1 係依據本發明第一實施例之在化學機械研磨步驟之後半

導體互連的近視圖；

圖 2 係依據本發明第一實施例之在氧化物移除步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 3 係依據本發明第一實施例之在疏水性層形成步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 4 係依據本發明第一實施例之在覆蓋步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 5 係依據本發明第二實施例之在化學機械研磨步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 6 係依據本發明第二實施例之在氧化物移除步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 7 係依據本發明第二實施例之在覆蓋步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 8 係依據本發明第二實施例之在後置沉積處理步驟之後半導體互連的近視圖；

圖 9 顯示用以實施本發明實施例的半導體系統；及

圖 10 係依據本發明另一實施例之半導體系統的流程圖。

【主要元件符號說明】

100 半導體互連

102 半導體晶圓

104 介電層

106 阻障層

108 導體

110 氧化層

300 疏水性層

400 覆蓋層

700 覆蓋層

800 疏水性層

- 900 半導體系統
- 902 晶圓處理室與相關系統
- 904 散佈與相關系統

五、中文發明摘要：

一種半導體系統，包含：設置介電層；在該介電層上設置導體，使該導體露出於該介電層的上端；覆蓋該所露出之導體；改良該介電層的表面。其中改良該表面的步驟包含：藉由在低 pH 溶液中將該導體溶解以從該介電層清除導體離子；溶解處於導體離子之下的該介電層；機械式增強清潔；或在該介電層上化學吸附疏水性層。

六、英文發明摘要：

A semiconductor system includes: providing a dielectric layer (104); providing a conductor (108) in the dielectric layer (104), the conductor (108) exposed at the top of the dielectric layer (104); capping the exposed conductor (108); and modifying the surface of the dielectric layer (104), wherein modifying the surface includes cleaning conductor (108) ions from the dielectric layer (104) by dissolving the conductor (108) in a low pH solution, dissolving the dielectric layer (104) under the conductor (108) ions, mechanically enhanced cleaning, or chemisorbing a hydrophobic layer (800) on the dielectric layer (104).

圖式

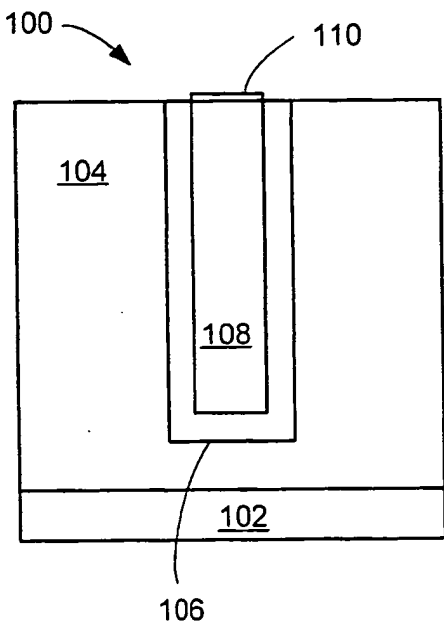


圖 1

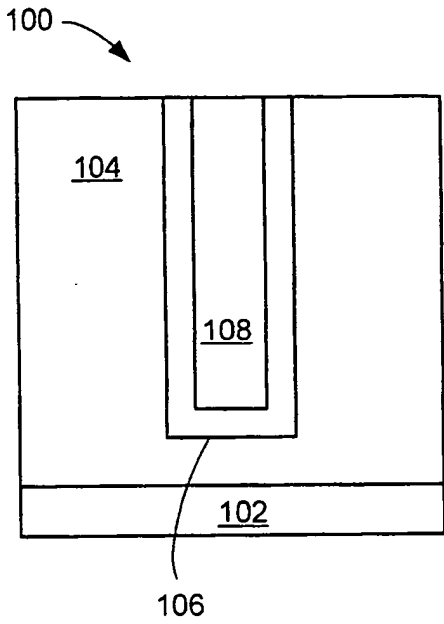


圖 2

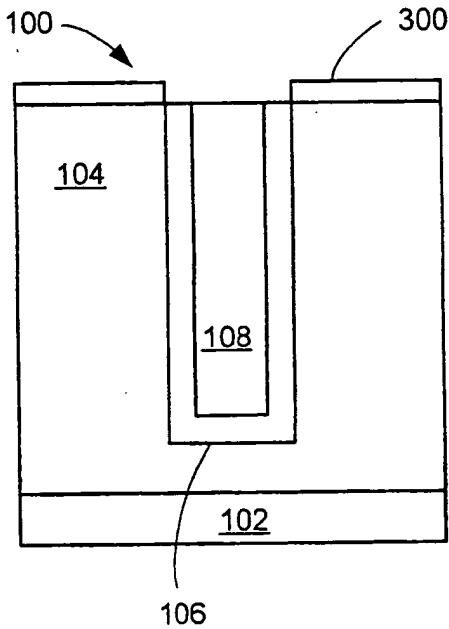


圖 3

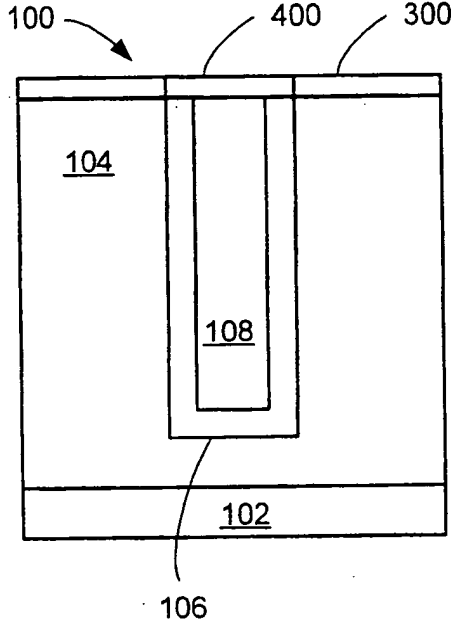


圖 4

圖式

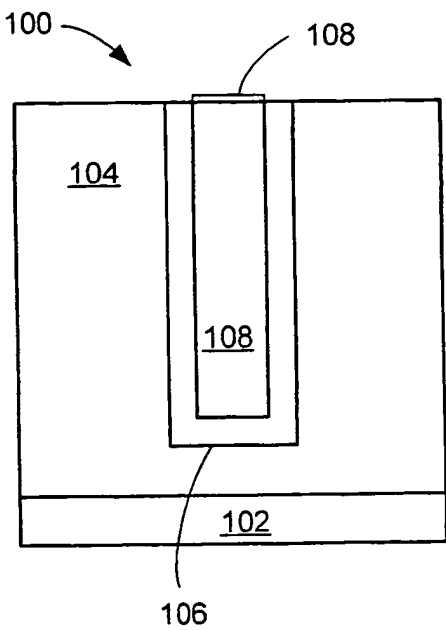


圖 5

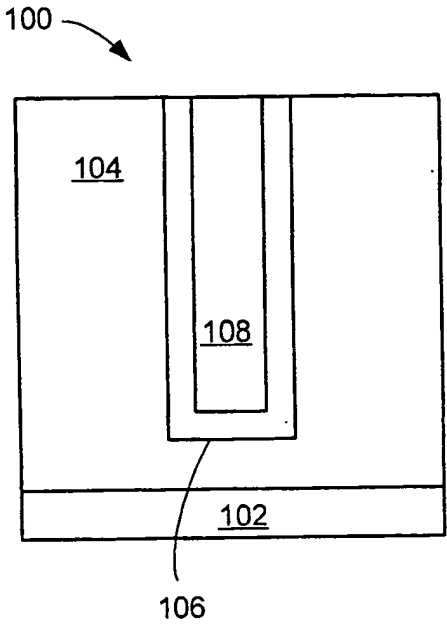


圖 6

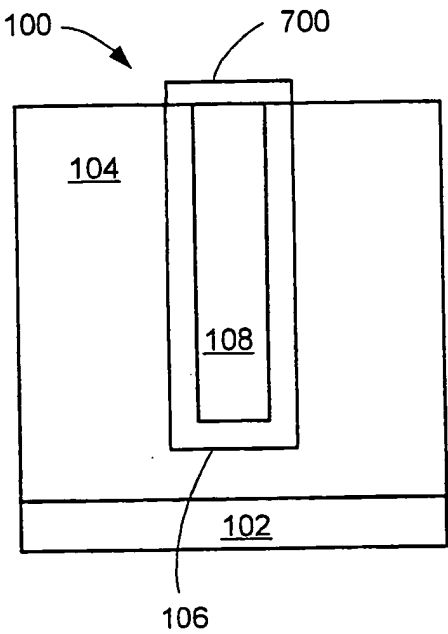


圖 7

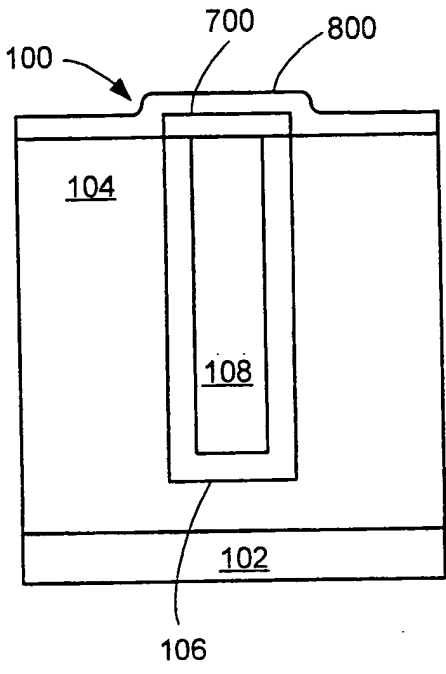


圖 8

圖式

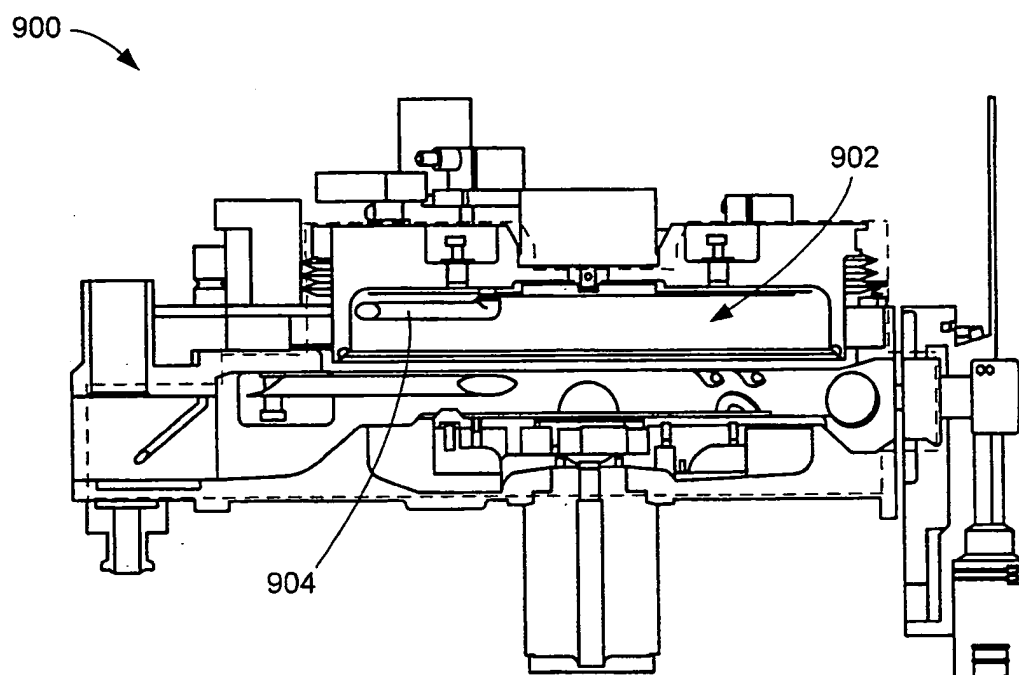


圖 9

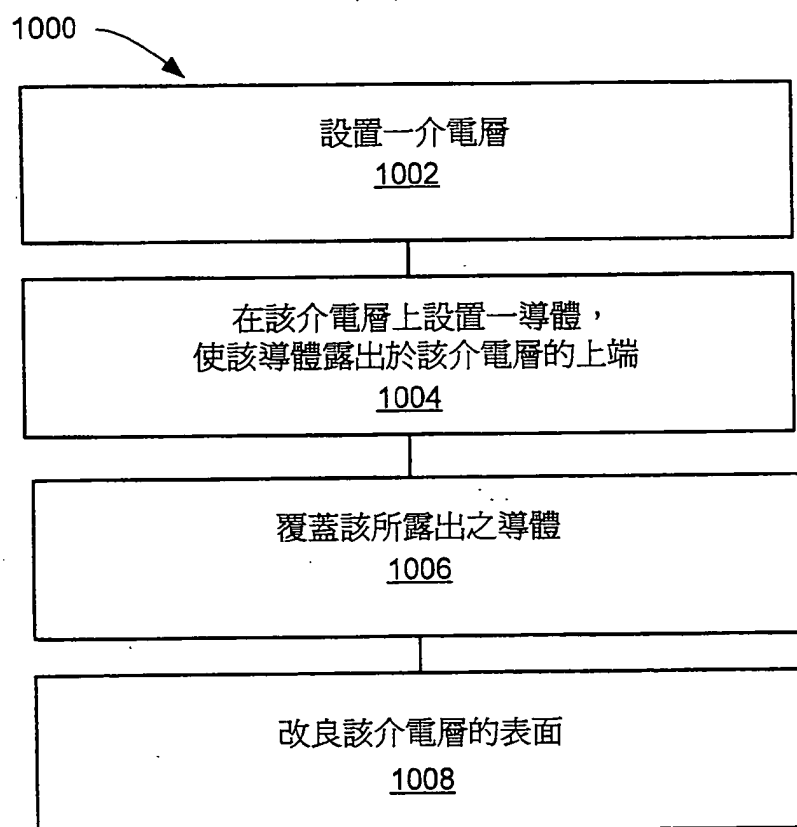


圖 10

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 半導體互連

102 半導體晶圓

104 介電層

106 阻障層

108 導體

300 疏水性層

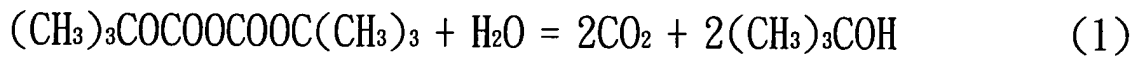
400 覆蓋層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

100年9月22日修正替換頁

- c. 在金屬覆蓋層沉積之後以脫水劑執行乾燥，例如脫水酒精；
- d. 以具水反應性之化學品進行乾燥，例如二碳酸雙三級丁酯 (di-tert-butyl dicarbonate)、醋酐(acetic anhydride)等等，藉由方程式 1 及 2 簡要地說明這些化合物與水的反應：



關於醋酐



這些起始化學品的進一步優點為：其反應產物係氣體或揮發性化合物其中之一。

於整個金屬覆蓋層沉積處理之後的最後乾燥部份，執行此處理。具體而言，在金屬/金屬合金覆蓋層沉積處理之後，通常藉由簡單的化學沖洗或具有擦洗之組合的化學沖洗，然後以具有或不具有化學品之去離子水(DI, deionized water)再次沖洗而後置清潔晶圓，之後將晶圓旋乾以移除非附著水分。在上述步驟完成之後，才係具水反應性的化學品導入至晶圓上的階段。在具水反應性的化學品分佈到整個晶圓表面，以及在經過適當的反應時間之後，將晶圓旋乾並完成此處理。具水反應性之液體的反應能夠在室溫或升高的溫度下執行，以改變反應時間及反應率。

這些步驟實施作為最後的步驟，即處理流程中的乾燥步驟。

2. 在形成金屬或金屬合金蓋於 Cu 結構上之後，立即移除表面污染物：

- a. 在處理流程中的乾燥步驟完成之後，導入電漿(例如 Ar、N₂、NH₃、H₂...)清潔；
- b. 在此處理之後，以超臨界 CO₂ 乾燥作為最後的步驟；
- c. 透過下列步驟從介電層表面移除金屬離子：
 - i. 利用錯合作用(使用例如羥乙基乙烯二胺三乙酸 (HEDTA, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid)、氰化物(cyanide)等等的化學品，在放熱過程中形成鍵結)；或

十、申請專利範圍：

1. 一種製造互連裝置的方法，包含：

設置一介電層；

在該介電層中設置一導體，使該導體露出於該介電層的上端；

以金屬覆蓋材料覆蓋該所露出之導體；

藉由在一低 pH 溶液中溶解導體離子，以從該介電層清除導體離子、或溶解處於該導體離子之下的該介電層；以及

在進行覆蓋之前，使一疏水性層化學吸附在該介電層上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之前進行熱處理，該熱處理係藉由在一惰性或真空的環境中烘烤，或以一熱惰性氣體進行乾燥。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，以一起臨界氣體進行臨界點乾燥。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，以一脫水劑、一具水反應性的化學品或其組合進行乾燥。

5. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，進行電漿清潔、超臨界氣體清潔或其組合。

6. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，其中從該介電層清除導體離子的步驟係藉由錯合作用而達成。

7. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，其中從該介電層清除導體離子的步驟包含改變該導體的電荷及該介電層的表面電荷。

100年9月22日修正替換頁

8. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，其中該低 pH 係約小於 2。

9. 如申請專利範圍第 1 項之製造互連裝置的方法，其中該金屬覆蓋材料包含鈷。

10. 一種製造互連裝置的方法，包含：

設置一介電層；

在該介電層中設置一導體，使該導體露出於該介電層的上端；

以金屬覆蓋材料覆蓋該所露出之導體；及

產生一疏水性層於該介電層上、該覆蓋層上或其組合上，該疏水性層係於覆蓋該露出之導體期間藉由一沉積溶液槽中之成分而形成。

11. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之前進行熱處理，該熱處理係藉由在一惰性或真空的環境中烘烤，或以一熱惰性氣體進行乾燥。

12. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，以一超臨界氣體進行臨界點乾燥。

13. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，以一脫水劑、一具水反應性的化學品或其組合進行乾燥。

14. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，進行電漿清潔、超臨界氣體清潔或其組合。

15. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：
藉由錯合作用，從該介電層將導體離子清除。
16. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，更包含：
藉由改變該導體的電荷及該介電層的表面電荷，從該介電層將導體離子清除。
17. 如申請專利範圍第 10 項之製造互連裝置的方法，其中該金屬覆蓋材料包含鈷。
18. 一種製造互連裝置的方法，包含：
設置一介電層；
在該介電層中設置一導體，使該導體露出於該介電層的上端；
以一金屬覆蓋材料覆蓋該所露出之導體；
在形成該金屬覆蓋材料之後立即形成一疏水性層；以及
自該互連裝置之表面移除水分。
19. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中移除水分的步驟包含：
在進行覆蓋之前進行熱處理，該熱處理係於約 30°C 至約 150°C 之一溫度下，藉由在一惰性或真空的環境中烘烤，或以一熱惰性氣體進行乾燥。
20. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中移除水分的步驟包含：
在進行覆蓋之後，以二氧化碳進行臨界點乾燥。
21. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中移除水分的步驟包含：

在進行覆蓋之後，以一脫水酒精、具水反應性之二碳酸雙三級丁酯(di-tert-butyl dicarbonate)或醋酐(acetic anhydride)或其組合進行乾燥。

22. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在進行覆蓋之後，進行非反應性氣體電漿清潔、超臨界二氧化碳清潔或其組合。

23. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，更包含：

藉由使用羥乙基乙烯二胺三乙酸 (HEDTA, hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid) 之錯合作用，從該介電層將導體離子清除。

24. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，更包含：

藉由使用 pH 值約低於 2 之一溶液改變該導體的電荷及該介電層的表面電荷，而從該介電層將導體離子清除。

25. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，更包含：

藉由在 pH 值低於 2 之一溶液中將該導體溶解，以從該介電層將導體離子清除；藉由溶解處於導體離子之下的該介電層而剝離污染物；機械式擦洗清潔；或其組合。

26. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中形成疏水性層的步驟包含：

在該介電層上化學吸附一非胺或非硫醇之矽烷疏水性層。

27. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中形成疏水性層的步驟包含：

在該介電層上、該覆蓋層上或其組合上，產生矽烷、環氮雜

矽烷(cyclic azasilanes)或磷酸酯之一疏水性層。

28. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中形成疏水性層的步驟包含：

藉由曝露至包含乙醇、異丙醇、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone)、氯仿、烷基磷酸酯或烷基磷酸鹽之矽烷蒸氣或溶劑，而在該介電層上、該覆蓋層上或其組合上，產生一疏水性層。

29. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，更包含：

在氧氣小於 20% vol. 的環境中，使用腐蝕抑制劑或氧捕捉劑，以進行溼式清潔。

30. 如申請專利範圍第 18 項之製造互連裝置的方法，其中該金屬覆蓋材料包含鈷。

十一、圖式：