



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102522368 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 27

(21) 申请号 201110410137. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 06. 09

H01L 21/768 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/804, 425 2006. 06. 09 US

11/760, 722 2007. 06. 08 US

(62) 分案原申请数据

200780021363. 1 2007. 06. 09

(71) 申请人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 阿尔图尔·科利奇 李南海

玛丽娜·波利扬斯基亚 马克·韦斯

詹森·科尔内耶

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

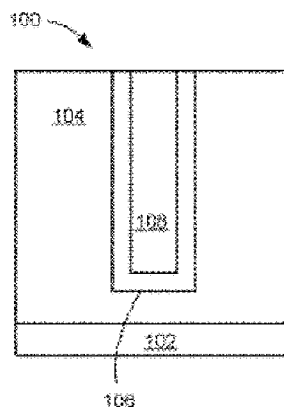
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

用于使污染及表面退化最小化的中间介电层的表面改变

(57) 摘要

用于使污染及表面退化最小化的中间介电层的表面改变。半导体系统包括：提供介电层 (104)；在该介电层 (104) 内提供导体 (108)，该导体 (108) 暴露在该介电层 (104) 的顶部；覆盖 (capping) 该暴露的导体 (108)；以及改变该介电层 (104) 的表面，改变该介电层 (104) 的表面，其中改变该表面包括：通过将该导体 (108) 溶解在低 pH 溶液中而将该导体 (108) 离子从该介电层 (104) 清洁掉、溶解该导体 (108) 离子下方的介电层 (104)、机械增强清洁或用化学方法吸附在该介电层 (104) 上的疏水层 (800)。



1. 清洁溶液,其包含:  
腐蚀抑制剂,以抑制覆盖层的腐蚀;  
除氧剂,以防止覆盖层的氧化;以及  
络合剂,其还用作 pH 调节剂。
2. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂是三唑化合物。
3. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含甲苯三唑或苯并三唑。
4. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂的浓度范围为 0.1ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内。
5. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂的浓度范围为 100ppm 到 2000ppm 且所有的亚范围也都包括在内。
6. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 0.1ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物。
7. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 100ppm 到 2000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物。
8. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的除氧剂包含 L- 抗坏血酸。
9. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含三唑化合物以及所述的除氧剂包含 L- 抗坏血酸。
10. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含甲苯三唑或苯并三唑以及所述的除氧剂包含 L- 抗坏血酸。
11. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 0.1ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物,所述的除氧剂包含 L- 抗坏血酸。
12. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 100ppm 到 2000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物,所述的除氧剂包含 L- 抗坏血酸。
13. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的除氧剂包含浓度范围为 0ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸。
14. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的除氧剂包含浓度范围为 1000ppm 到 5000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸。
15. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的络合剂包含草酸。
16. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含三唑化合物,除氧剂包含 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。
17. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含甲苯三唑或苯并三唑,除氧剂包含 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。
18. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 0.1ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物,除氧剂包含 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。
19. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 100ppm 到 2000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物,除氧剂包含 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。
20. 权利要求 1 所述的清洁溶液,其中所述的除氧剂包含浓度范围为 0ppm 到 10000ppm

且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。

21. 权利要求 1 所述的清洁溶液, 其中所述的除氧剂包含浓度范围为 1000ppm 到 5000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸以及络合剂包含草酸。

22. 权利要求 1 所述的清洁溶液, 其中所述的络合剂包含浓度范围为 2g/L 到 50g/L 且所有的亚范围也都包括在内的草酸。

23. 权利要求 1 所述的清洁溶液, 其中:

所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 0.1ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物;

除氧剂包含浓度范围为 0ppm 到 10000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸; 以及

络合剂包含浓度范围为 5g/L 到 15g/L 且所有的亚范围也都包括在内的草酸。

24. 权利要求 1 所述的清洁溶液, 其中:

所述的腐蚀抑制剂包含浓度范围为 100ppm 到 2000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的三唑化合物;

除氧剂包含浓度范围为 1000ppm 到 5000ppm 且所有的亚范围也都包括在内的 L- 抗坏血酸; 以及

络合剂包含浓度范围为 5g/L 到 15g/L 且所有的亚范围也都包括在内的草酸。

25. 用于在铜互连上具有无电沉积覆盖层的衬底的清洁溶液, 所述清洁溶液包含:

腐蚀抑制剂, 所述的腐蚀抑制剂为浓度范围在 100ppm 到 2000ppm 的三唑化合物以抑制对覆盖层的腐蚀;

除氧剂, 所述除氧剂为浓度范围在 1000ppm 到 5000ppm 的 L- 抗坏血酸以去除氧从而防止对覆盖层的氧化; 以及

还用作 pH 调节剂的络合剂, 以便溶液的 pH 为 1.5-2.0, 所述络合剂为浓度范围在 5g/L 到 15g/L 的草酸以便从衬底去除金属离子。

## 用于使污染及表面退化最小化的中间介电层的表面改变

[0001] 本申请是申请号为 200780021363.1, 名称为“用于使污染及表面退化最小化的中间介电层的表面改变”, 申请日为 2007 年 6 月 9 日, 申请人为朗姆研究公司的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求 2006 年 6 月 9 日提交的美国临时专利申请 No. 60/804, 425 的优先权。

### 技术领域

[0004] 本发明大体上涉及半导体系统, 尤其涉及先进的半导体制造系统及设备系统。

### 背景技术

[0005] 半导体设备用于像移动电话、收音机、及电视机等产品。该半导体设备包括由嵌在绝缘材料中的导线连接的集成电路。

[0006] 随着半导体设备尺寸的减小以及低介电常数 (k) 中间层介电 (ILD) 绝缘材料的使用, 获得可靠的半导体设备变得越来越富有挑战性。尤其, 可靠性问题以泄漏、电迁移、应力迁移、击穿电压、以及随时间变化的介电质层崩溃 (TDDB) 等形式发生在铜 (Cu) 线与低 k ILD 材料之间的分界面。

[0007] Cu 容易地扩散入硅 (Si) 并引起该介电材料的退化。Cu 也容易被氧化及腐蚀。因此, 由材料如氮化硅 (SiN) 或碳化硅 (SiC) 构成的覆盖层作为钝化层被放在该 Cu 表面, 以防止 Cu 氧化及 Cu 迁移入该 ILD。然而, 由于 Cu 与该覆盖层之间的弱粘合力, 该 Cu/ 覆盖层的分界面仍然是主要的失效路径之一。

[0008] 在制造工艺中 (如, Cu 化学机械抛光 (CMP) 或金属覆盖层 (如钴钨磷 (CoWP)) 的化学镀), 该介电层受到表面污染。这些污染物是带电且可移动的, 特别在应力下 (高温及电场)。这些污染物的移动性导致高泄漏电流, 且当它们沿该分界面移动时, 可导致对该介电材料的损坏。

[0009] 低 k 材料 (特别是多孔的低 k 材料) 密度小于二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 介电材料, 且具有较弱的机械属性, 即其化学键较容易断开。

[0010] 由湿法化学或氧化等离子清洁工艺引起的损坏清楚地表现为越来越大的自由键密度、末端四甲基硅 (Si-CH<sub>3</sub>) 键向更加亲水的硅烷 (Si-OH) 基团的转化。这些转化导致湿法的接触角减小、水分摄入增大、k- 值变大、以及泄漏电流恶化。

[0011] 为了防止 Cu 迁移入周围的介电材料, 该 Cu 被阻挡层包裹。水分累积的增大可促进在该阻挡层 / Cu 分界面的该阻挡层及 Cu 的氧化。已知这种过程缩短 TDDB 寿命。

[0012] 多孔的低 k 电介质对水分摄入更加敏感, 因此越来越关注其介质击穿性能。

[0013] 总之, 影响设备可靠性的一些因素是该 Cu/ 覆盖层的分界面的性质、该介电材料的表面污染物、以及由机械损坏引起的低 k 电介质的退化、由疏水向亲水的表面改变、以及水分摄入。

[0014] 尽管进行了很多尝试以通过施加金属 / 金属合金覆盖层至铜互连提高设备可靠

性,对分界面可靠性有关的问题的解决方案也寻找很长时间,但长期以来本领域技术的人员始终未能找到。

## 发明内容

[0015] 本发明提供半导体系统,包括:提供介电层;在该介电层提供导体,该导体暴露在该介电层的顶部;覆盖该暴露的导体;以及改变该介电层的表面,其中改变该表面包括通过将该导体溶解在低 pH 溶液中清理导体离子、溶解该导体离子下方的介电层、机械增强清洁、或用化学方法吸收介电层上的疏水层。

[0016] 本发明的某些实施例具有除了或者代替上面提及的其它优点。当参考附图阅读下文的详细描述时,这些优点将对本领域技术人员而言变得显而易见。

## 附图说明

[0017] 图 1 是根据本发明的第一实施例,CMP 步骤之后,半导体互连的全貌图;

[0018] 图 2 是根据本发明的第一实施例,氧化移除步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0019] 图 3 是根据本发明的第一实施例,疏水层形成步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0020] 图 4 是根据本发明的第一实施例,覆盖步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0021] 图 5 是根据本发明的第二实施例,CMP 步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0022] 图 6 是根据本发明的第二实施例,氧化移除步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0023] 图 7 是根据本发明的第二实施例,覆盖步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0024] 图 8 是根据本发明的第二实施例,后沉积处理步骤之后,该半导体互连的全貌图;

[0025] 图 9 显示用于实施本发明一个实施例的半导体系统;以及

[0026] 图 10 是根据本发明另一实施例,半导体系统的流程图。

## 具体实施方式

[0027] 对下面的实施例进行足够详细的描述,以使本领域普通技术人员能够制造和使用本发明。可以理解,基于当前的公开内容,其它实施例将是显而易见的,且可作出系统、工艺或机械的变化而没有偏离本发明的范围。

[0028] 在下面的描述中,给出多个具体细节以提供对本发明的彻底理解。然而,显然可在没有这些具体描述情况下实施本发明。为了避免使本发明变得模糊不清,没有对某些已知的电路、系统、构造及工艺步骤进行详细描述。

[0029] 同样地,显示本发明实施例的这些附图是半示意图,并不是按一定比例绘制,且尤其,某些尺寸是用于清楚显示本发明,并在图中进行了夸大显示。

[0030] 另外,在揭示并描述具有一些共同的特征的多个实施例中,为了清楚以及便于对其说明、描述及理解,彼此类似或相似的特征通常将用相似的参考标号进行描述。为了描述方便,这些实施例被编号为第一实施例、第二实施例等,而并没有任何其他意义或者对本发明的限制。

[0031] 为了说明目的,此处所用的术语“水平的”被定义为平行于该集成电路的平面或表面的平面,而不管其方向。术语“竖直的”指的是垂直于前述定义的水平方向。术语,例如“上方”、“下方”、“底部”、“顶部”、“侧面(side)”(如在“侧壁”中)、“较高”、“下面的”、

“上面的”、“在... 上方 (over)”、“上”及“下”，是相对水平面进行定义的。术语“在... 上 (on)”意味着元件之间的直接接触。

[0032] 此处所用的术语“处理”包括材料的沉积、图案化 (patterning)、曝光 (exposure)、显影 (development)、蚀刻、清洁、成型 (molding)、和 / 或材料的移除或根据形成所描述的结构。

[0033] 此处所用的术语“系统”，根据使用该术语的上下文，意味着且指的是本发明的方法及装置。

[0034] 本发明涉及通过最小化或消除 ILD 污染，解决电介质引起的可靠性问题，以及导致更高的泄漏电流、更低的击穿电压以及更短的介质击穿时间的表面退化。

[0035] 在 Cu 互连上形成覆盖层的该工艺流程一般由几个步骤构成，其可包括下述：

[0036] ●清洁铜表面以建立没有铜氧化物的表面以及牢固粘合有机化合物；同样的工艺步骤也用作从该电介质表面移除污染物；

[0037] ●从该晶片表面冲洗掉该清洁化学品；

[0038] ●选择性沉积金属 / 金属合金覆盖 (cap) 至铜特征；

[0039] ●该金属 / 金属合金覆盖和 / 或 ILD 的后处理，以使沉积引起的 ILD 污染最小化和 / 或提高该膜的抗腐蚀性；

[0040] ●用去离子水冲洗该晶片表面；和 / 或

[0041] ●干燥该晶片。

[0042] 本发明的实施例一般在给定点增加工艺步骤至上述工艺流程。

[0043] 1. 在 Cu 结构上形成金属 / 金属合金覆盖之后，用不同的干燥方法移除水分

[0044] 在铜互连上选择性沉积覆盖层之后立即使用的旋转冲洗 / 干燥技术并不能完全移除水分。用下述工艺之一可实现水分的显著减少：

[0045] a. 覆盖层沉积之后进行热处理：

[0046] i. 在惰性 (N<sub>2</sub> 等) 环境或真空环境中烘干或者

[0047] ii. 用热的惰性气体干燥；

[0048] 上述两者均在约 30°C 至约 150°C 的温度下进行。

[0049] b. 金属覆盖层沉积之后用超临界 CO<sub>2</sub> 进行临界点干燥 (临界点干燥使用从自次临界流体至超临界流体的溶液，从而通过保持气体与液体的密度相当以避免气-液分界面)；

[0050] c. 金属覆盖层沉积之后，用例如但不限于脱水酒精的脱水剂进行干燥；或者

[0051] d. 用水反应性化学品，例如但不限于，二叔丁基碳酸氢钠、乙酸酐等干燥。这些化合物与水的反应简要描述于方程式 1 及 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOCOCOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O = 2CO<sub>2</sub>+2 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH

[0052] 对于乙酸酐

[0053] CH<sub>3</sub>COOCOCCH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O = 2CH<sub>3</sub>COOH

[0054] 这些起始化学品的进一步的优点是其反应产品或者是气态的或者是易挥发的化合物。

[0055] 该工艺是在全部金属覆盖层沉积工艺顺序的最终干燥部分中执行。特别地，该金属 / 金属合金覆盖沉积工艺之后，该晶片一般用简单的化学品冲洗或者利用化学品冲洗与擦洗的组合进行后清洁，然后再在 DI 中用或者不用化学品冲洗，然后该晶片被旋转干燥以移除非附着的水。此阶段之后，将水反应性化学品引入至该晶片。将该水反应性液体分配

在整个晶片表面上之后,并经过适当的反应时间,该晶片被旋转干燥,该工艺完成。该水反应性液体的反应可在室温或者更高的温度下进行,以改变反应时间及反应产率。

[0056] 这些过程(即,干燥)作为工艺流程中最后的步骤进行。

[0057] 2. 在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之后,立即移除表面污染:

[0058] a. 通过在该工艺流程中干燥步骤之后引入的等离子(例如,Ar、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>...)清洁;

[0059] b. 超临界 CO<sub>2</sub> 干燥作为该工艺步骤中的最后步骤;

[0060] c. 通过下面方式从该介电表面去除金属离子:

[0061] i. 络合(用化学品如羟乙基乙二胺三醋酸(HEDTA)、氰化物等在放热过程中形成键)或者

[0062] ii. 改变 ILD 表面上的金属化合物的电荷以及该 ILD 的表面电荷(即,低 pH 溶液(pH < 2))使得这两个表面以及该金属化合物带正电;后者通过使连接至金属离子的该化合物质子化以分解该金属化合物/复合物而实现;

[0063] d. 在低 pH 溶液中溶解形成在 ILD 上的金属;

[0064] e. 通过溶解 ILD 剥离污染物;

[0065] f. 上述的组合;或者

[0066] g. 上述任意一个与机械增强清洁(例如擦洗)的组合。

[0067] 在一个实施例中,该湿法清洁制剂也应当包含腐蚀抑制剂和/或除氧剂以使从该覆盖层移除的金属/金属合金最少。在另一实施例中,该湿法清洁工艺在缺氧气氛中进行(O<sub>2</sub> < 20% vol.)。

[0068] 步骤 c、d 及 e 也包括在该覆盖工艺的后处理阶段。

[0069] 3. 在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之前(在 ILD 上)或者之后(ILD、金属覆盖或者两者),立即通过疏水层表面改性。该疏水层或者选择性地用化学方法吸附在该介电层上、在该金属/金属合金覆盖上,或者既覆盖(cover)该金属覆盖层(像 CoWP、CoWB 等)又覆盖介电表面。

[0070] 这样的疏水层可使用但并不限于包含至少一个非极性基团的硅烷形成,在经另一官能团将该硅烷键合至该基板或其它无机阴离子之后(该无机阴离子连接至疏水基团或基团组(例如长链烷基或芳基)),该非极性基团保留在该表面上。在该硅烷上的活性官能团可为但并不限于 Si-OR、Si-X 或 Si-NH-Si(其中 R 为烷基或芳基基团,而 X 为卤素)。

[0071] 没有直接落在上述分类内但可用于形成疏水层的又一个硅烷基团是氮杂环硅烷。

[0072] 非硅烷化合物的一些示例是烷基磷酸酯或膦酸酯。该表面活性官能团必须足够牢固地键合至该表面从而在覆盖过程中以及之后能保留在该表面。

[0073] 当用在该覆盖工艺之前(即,在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之前),必须清洁该 ILD 以及该被嵌入的 Cu 结构。为了避免硅烷层形成在 Cu 结构上,该清洁优选从该铜结构上移除铜氧化物。由于硅烷对没有氧化的铜的附着力很弱(如果该硅烷化合物不包含很强的键合基团,例如胺基、巯基等),该硅烷层的形成将被限制在该介电区域。

[0074] 该工艺建立疏水层,因此不推荐使用任何经历质子化/去质子化反应的官能团或者水中的氢键合。优选的对水不敏感的官能团是烷基、芳基、或者它们的衍生物,其一个或多个(或者最终所有)氢原子被交换为卤素原子如氟、氯、溴、碘,最优选氟。

[0075] 该层可通过将该基板暴露至硅烷蒸汽（对于易挥发的硅烷）或者溶剂形成，比如但并不限于乙醇、异丙醇、1-甲基-2-吡咯烷酮或氯仿，对于受水解影响较小的硅烷以及烷基磷酸酯及烷基膦酸酯而言，包含最对水敏感的硅烷或水溶液。然而，后者化合物，如受水解影响较小的硅烷以及烷基磷酸酯及烷基膦酸酯，也可用于无水溶液中。

[0076] 此外，如果需要，该基板可被直接暴露在该硅烷化合物，而不使用任何溶剂。该暴露优选在室温下进行，但较低或较高的温度也可用于控制层的厚度及交联。表 1 显示在不同类型的介电材料上用硅烷处理获得的结果。

[0077] 表 1

[0078]

| 基板               | 接触角 (°) |     |         |
|------------------|---------|-----|---------|
|                  | 不处理     | 全处理 | 疏水层/全处理 |
| SiO <sub>2</sub> | 21      | <9  | 96      |
| 黑金刚石             | 39      | 16  | 92      |

[0079] 由上述详细工艺形成的该疏水层也作为对处理后水分摄入的阻挡层。例如存储期间的该水分摄入可导致覆盖层的氧化和腐蚀，其最终导致更大的 ILD 污染，以及由此更高的泄漏电流、更坏的电压击穿、以及降低的 TDDB 性能。另外，该覆盖层的阻挡扩散的性能也将因腐蚀而受到不利影响。

[0080] 上面概述的该疏水层可在实际的覆盖层沉积之前、就在该覆盖层形成之后形成（见下文）或者作为后处理的一部分。

[0081] 4. 通过将形成疏水层的成分包含在该沉积溶液浴中，进行表面改变。

[0082] 上述方法的任何组合都是可行的。本申请以铜互连作为示例进行讨论，但并不限于 Cu 互连。

[0083] 例 1

[0084] 将图案化的晶片暴露在清洁溶液，以从该表面移除氧化铜，接着冲洗并干燥。随后，该晶片在室温下被暴露在甲苯三甲氧基硅烷蒸汽中 300 秒钟，接着用异丙醇及 DI 冲洗。这些步骤之后，该晶片或者经历进一步的清洁步骤或者经历非电沉积，随后如果需要进行后-清洁，接着冲洗并干燥。以这种方式获得的该表面即使在整个沉积工艺之后仍保持强的疏水特性。在多数情况下，用硅烷处理的全部工艺之后，该表面的接触角比未处理的晶片高。不用硅烷处理时，该接触角显著低于未处理的晶片的接触角。对于硅氧化物或其他含介电材料如黑金刚石的硅氧化物，这个陈述也是有效的。

[0085] 现在参考图 1，根据本发明第一实施例，显示 CMP 步骤之后，半导体互连 100 的全貌图。

[0086] 半导体晶片 102 可以是如硅、镓砷化物、金刚石等材料。该半导体晶片 102 已被处理以在其内和其上方形成半导体元件，如晶体管。

[0087] 介电层 104（例如 ILD）被沉积在该半导体晶片 102 上。该介电层 104 是如硅氧化物（SiO<sub>x</sub>）、四乙基原硅酸盐（TEOS）、硼磷硅酸盐（BPSG）玻璃等介电材料（介电常数从 4.2 至 3.9）或如氟化四乙基原硅酸盐（FTEOS）、氢矽酸盐（HSQ）、苯并环丁烯（BCB）等低介电常数介电材料（介电常数低于 3.9）。超低介电常数介电材料为介电常数低于 2.5 的介电材

料。这些材料的示例包括商业可得的特氟龙、特氟龙-AF、特氟龙微乳液、聚酰亚胺纳米泡沫、硅石气凝胶、二氧化硅干凝胶、以及介孔氧化硅。

[0088] 处理该介电层 104 以在其内形成通道 (channel) 或通孔 (via), 其中衬有 (lined with) 阻挡层 106。该阻挡层 106 由材料如钽 (Ta)、氮化钽 (TaN)、钛 (Ti)、钨 (W)、其合金, 以及其化合物构成。

[0089] 用导体 108, 如铜 (Cu)、铝 (Al)、金 (Au)、银 (Ag)、其合金, 以及其化合物填充该阻挡层 106。

[0090] 该半导体互连 100 经历 CMP 且该导体 108 被氧化以形成氧化层 110。在一个实施例中, 该导体 108 为铜, 该氧化层 110 为铜氧化物。

[0091] 现在参考图 2, 根据本发明第一实施例, 其中显示氧化移除步骤之后, 该半导体互连 100 的全貌图。

[0092] 该氧化移除步骤移除图 1 的该氧化层 110。

[0093] 现在参考图 3, 根据本发明第一实施例, 显示疏水层形成步骤之后, 该半导体互连 100 的全貌图。

[0094] 在一个实施例中, 疏水层 300 可为硅烷层。由于该疏水层 300 的特性, 其未形成在该阻挡层 106 或该导体 108 上, 但具有表面活性官能团以牢固地键合至该介电层 104, 以在进一步的处理期间得以保留。

[0095] 现在参考图 4, 根据本发明第一实施例, 显示覆盖步骤之后, 该半导体互连 100 的全貌图。

[0096] 接着, 覆盖层 400 被沉积在该阻挡层 106 及该导体 108 上。该覆盖层 400 可为金属或金属化合物如钴 (Co) 或钴钨磷 (CoWP)、钴钨硼 (CoWB)、钴钨磷硼 (CoWPB) 等, 通过无电沉积沉积。

#### [0097] 例 2

[0098] 沉积该覆盖层以及冲洗该晶片表面以移除沉积溶液之后, 擦洗该晶片以从该表面移除污染物。该擦洗溶液包含腐蚀抑制剂 (即, 三唑化合物, 例如甲苯三唑、苯并三唑)、除氧剂 (即 L- 抗坏血酸), 以及络合剂, 其也作为该清洁溶液的 pH 调节剂。一个这样的 pH 调节剂为草酸。该溶液的 pH 介于 1.5 至 2.0。该抑制剂的浓度介于 0.1 至 10000ppm, 最优选 100 至 2000ppm。该除氧剂的浓度介于 0 至 10000ppm, 最优选介于 1000 至 5000ppm。该草酸的浓度介于 2 至 50g/L, 最优选介于 5 至 15g/L。

[0099] 根据本发明实施例, 该方法的步骤为:

[0100] 1. 在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之后, 用不同的干燥方法移除水分:

[0101] a. 在 Cu CMP 与覆盖层沉积之间进行热处理:

[0102] i. 在惰性 ( $N_2$ 、Ar 等) 环境或真空环境下烘干或者

[0103] ii. 用热的惰性气体干燥;

[0104] b. 用超临界  $CO_2$  进行临界点干燥;

[0105] c. 用脱水剂, 例如但不限于脱水酒精, 进行干燥; 或者

[0106] d. 用水反应性化学品干燥。

[0107] 2. 在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之后, 移除表面污染:

[0108] a. 用等离子 (如 Ar、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2$ , ...) 表面清洁;

- [0109] b. 超临界 CO<sub>2</sub> 表面清洁 ;
- [0110] c. 通过下列方式从该介电表面移除金属离子 :
- [0111] i. 络合 ( 如 HEDTA、氰化物 ) 或者
- [0112] ii. 改变在该 ILD 表面上的金属化合物的电荷以及该 ILD 的表面电荷 ;
- [0113] d. 在低 pH 溶液中溶解金属 ;
- [0114] e. 通过溶解 ILD 剥离污染物 ;
- [0115] f. 上述的组合 ;或者
- [0116] g. 上述任何一个与机械增强清洁 ( 如擦洗 ) 的组合
- [0117] 3. 通过建立疏水层的表面改性。在 Cu 结构上形成金属或金属合金覆盖之前 ( 在 ILD 上 ) 或者之后 (ILD、金属覆盖或者两者), 使用多官能团硅烷 ( 其中至少一个该官能团为非极性且在该疏水层形成过程中及之后保持完整, 而其它官能团与基板反应并将该硅烷键合至该表面 ) 或者任何由疏水官能团及至少一个无机酸基团构成的混合化合物, 该无机酸基团足够牢固地键合至该表面以在覆盖过程中及之后保持在该表面上。
- [0118] 4. 通过将形成疏水层的成分包含在该沉积溶液浴中, 进行表面改性。
- [0119] 上面提到的方法的任何组合是本发明实施例的一部分。本申请以 Cu 互连作为示例进行讨论, 但并不限于 Cu 互连。
- [0120] 现在参考图 5, 根据本发明的第二实施例, 显示 CMP 步骤之后, 半导体互连 100 的全貌图。该结构与图 1 的结构相同。
- [0121] 现在参考图 6, 根据本发明第二实施例, 显示氧化物移除步骤之后, 半导体互连 100 的全貌图。该结构与图 2 的结构相同。
- [0122] 现在参考图 7, 根据本发明第二实施例, 显示覆盖步骤之后, 半导体互连 100 的全貌图。
- [0123] 接着, 在该阻挡层 106 及该导体 108 上沉积覆盖层 700。该覆盖层 700 可为金属或金属化合物, 例如通过化学沉积沉积的钴 (Co) 或钴钨磷 (CoWP)。
- [0124] 现在参考图 8, 根据本发明第二实施例, 显示后沉积处理步骤之后, 半导体互连 100 的全貌图。
- [0125] 在一个实施例中, 疏水层 800 可为硅烷层。该疏水层 800 形成在该覆盖层 700 上方, 且具有表面活性官能团以牢固地键合于该介电层 104, 从而在进一步的处理中得以保持。
- [0126] 现在参考图 9, 显示用于实施本发明实施例的半导体系统 900。
- [0127] 该半导体系统 900 可执行多步骤处理, 包括作为示例的 : 表面准备、开始、可选的冲洗、沉积、以及后沉积处理。该半导体系统 900 包括晶片处理室及相关系统 902 和分配及相关系统 904。
- [0128] 现在参考图 10, 根据本发明的另一实施例, 显示半导体系统 1000 的流程图。该半导体系统包括 : 在方框 1002, 提供介电层 ; 在方框 1004, 在该介电层提供导体, 该导体暴露在该介电层的顶部 ; 在方框 1006, 覆盖该暴露的导体 ; 以及在方框 1008, 改变该介电层的表面, 其中改变该表面包括通过将该导体溶解在低 pH 溶液中而从该介电层清洁导体离子、溶解该导体离子下方的该介电层、机械增强清洁或者用化学方法吸附该介电层上的疏水层。
- [0129] 类似的进一步处理以建立额外的导体层及介电层之后, 该晶片被分割

(singulated) 为单个的半导体芯片,并封装入集成电路包装。

[0130] 尽管结合具体的最佳实施例,对本发明进行了描述,可以理解:根据前述描述,很多替换、改变及变化对本领域普通技术人员而言是显而易见的。因此,本发明意图是包括落入所附权利要求的范围内的所有这些替换、改变及变化。这里目前为止阐述的或者附图显示的所有情况将解释为说明性而非限定目的。

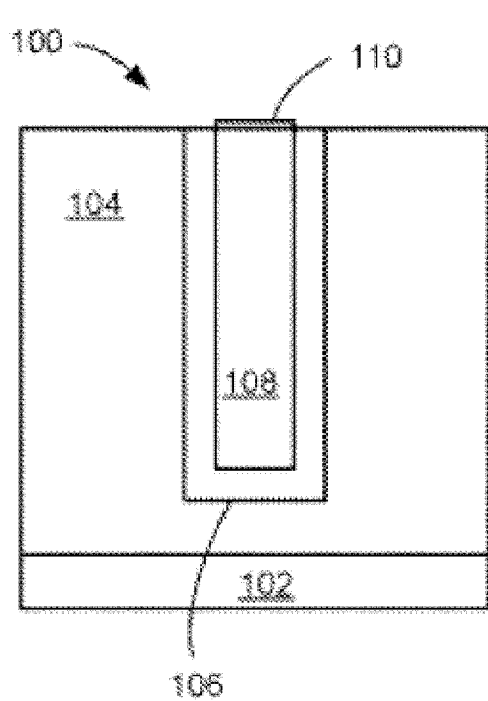


图 1

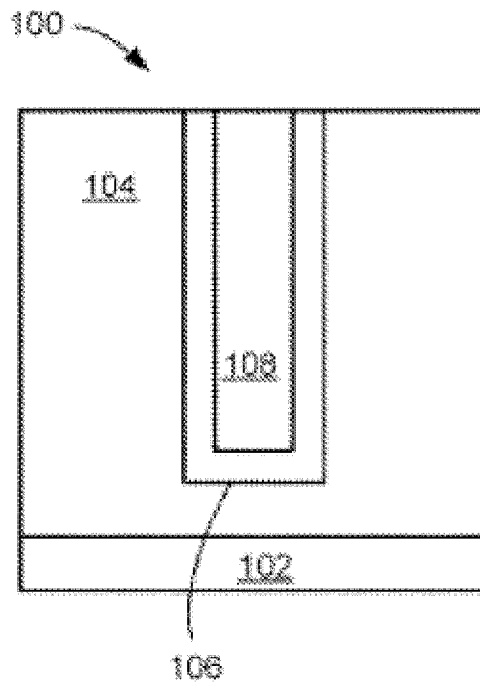


图 2

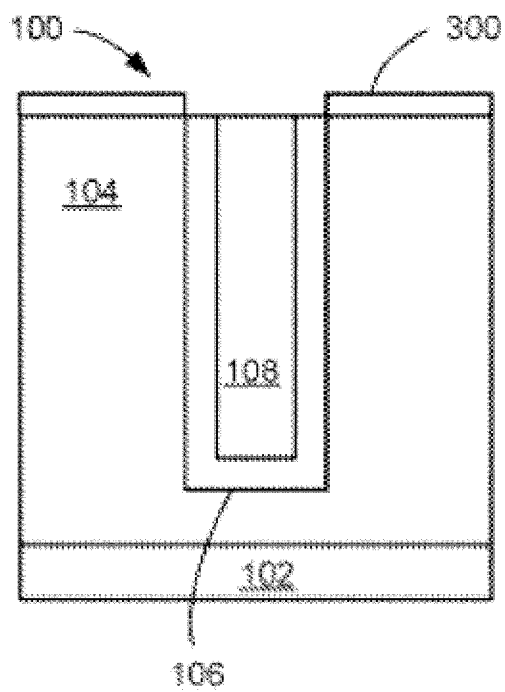


图 3

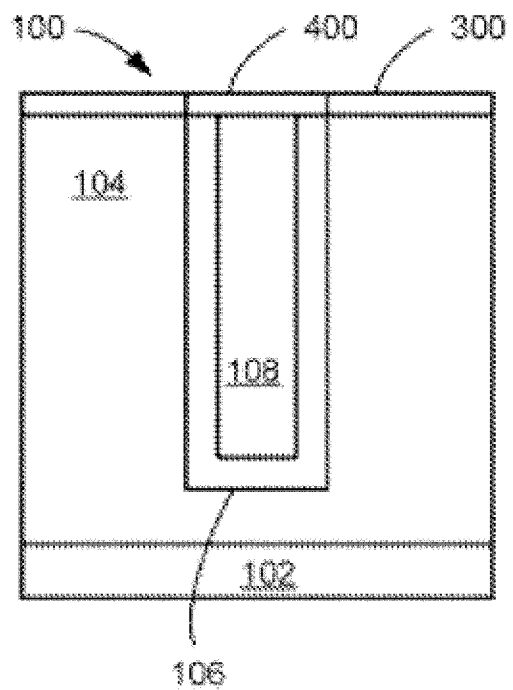


图 4

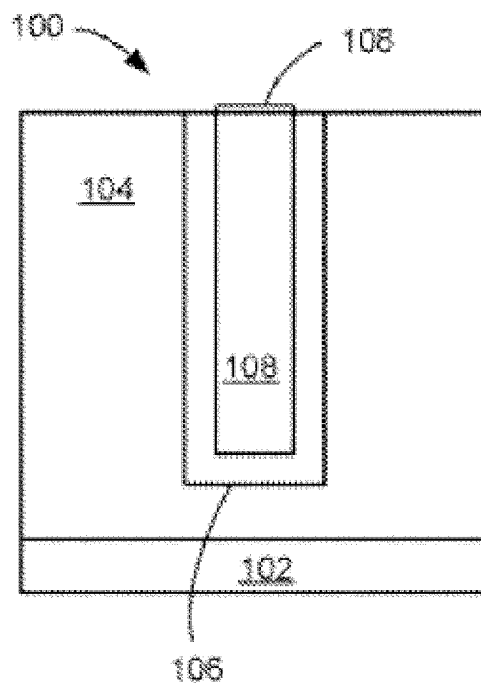


图 5

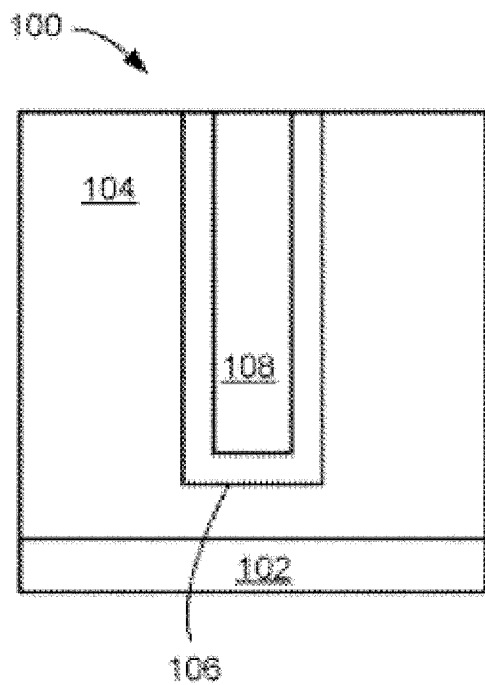


图 6

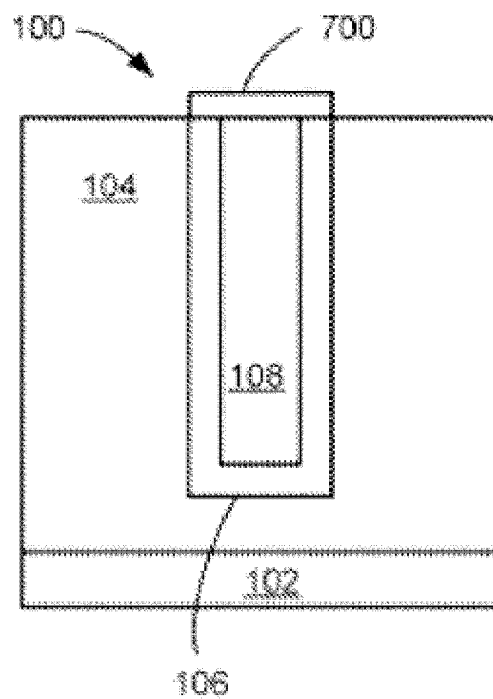


图 7

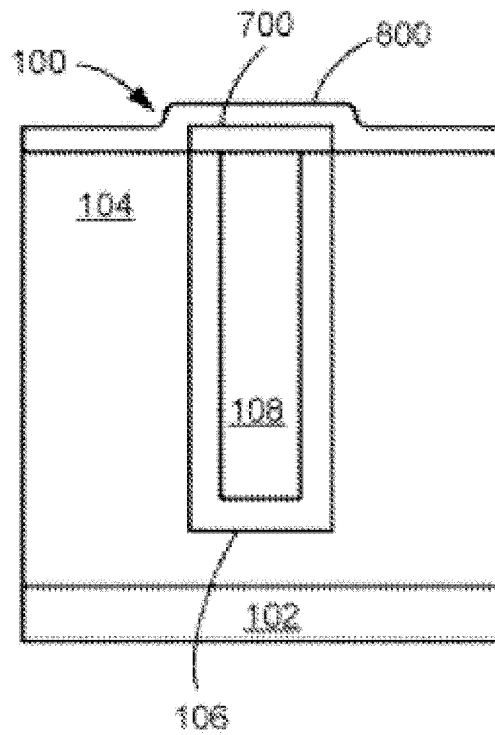


图 8

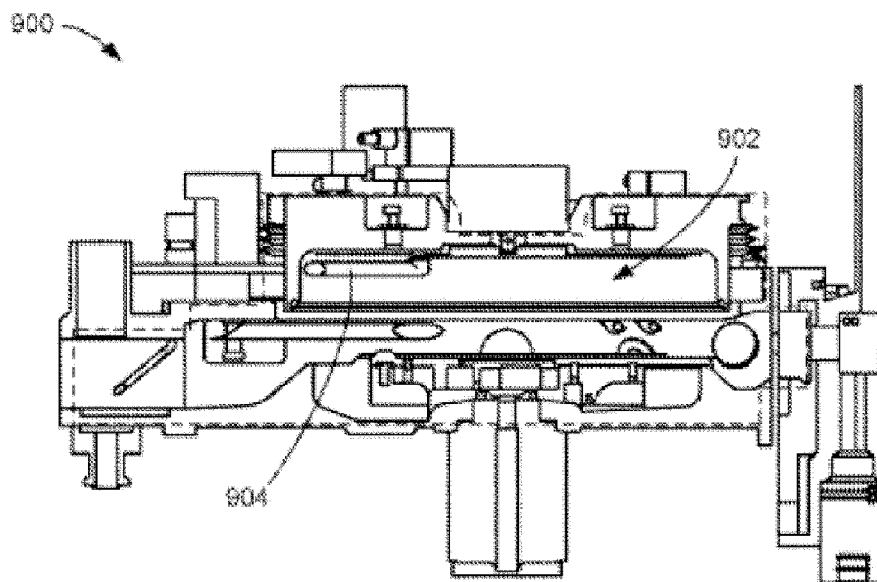


图 9

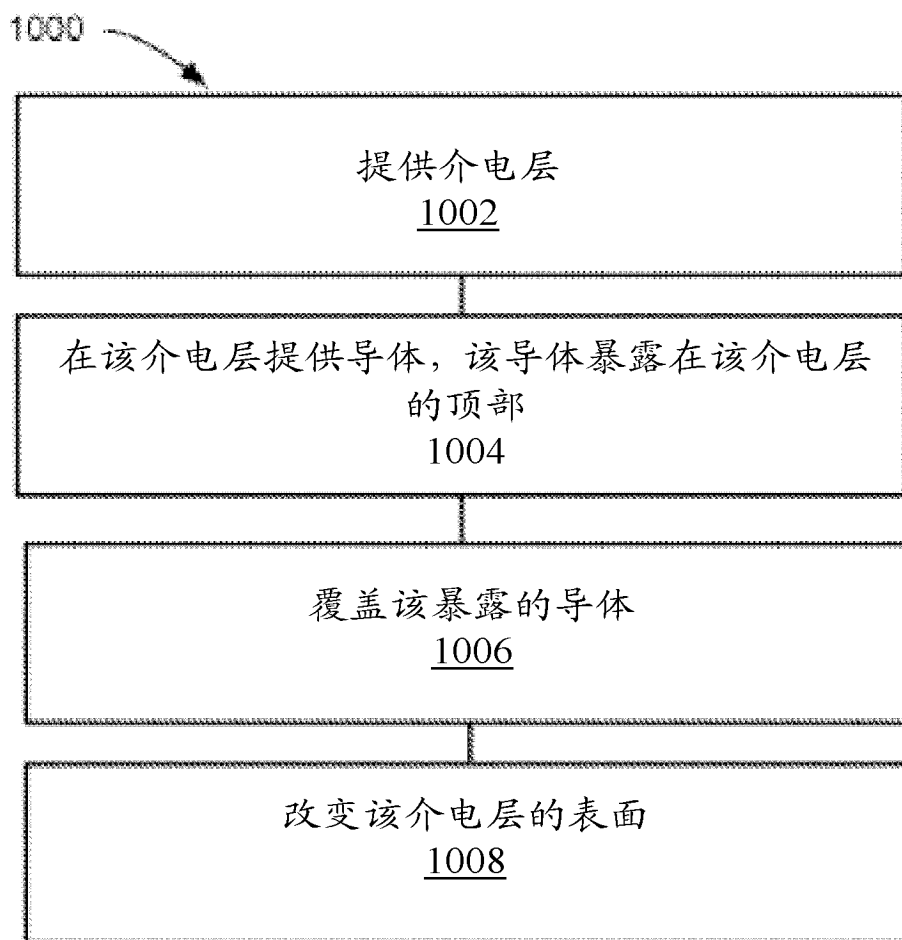


图 10