

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美	國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☒ 有 ☐ 無主張優先權
		1998.3.20	09/045,245	
		1998.5.15	60/085,675	

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ / ）

發明之背景

在微電子裝置的製造中，一或多層金屬化層的應用經常為整個製造過程中的一重要步驟。雖然金屬化可使用於諸如讀／寫頭等分離的微電子元件的形成，但其更常使用於互連形成於諸如半導體工件等工件上的元件。例如，該結構係用於互連積體電路的裝置。

瞭解在此所使用之專有名詞將有助於讀者明瞭所揭示的主題。關於此，本揭示所使用的專有名詞的定義係列如下。

單一金屬化層係定義為基板外之一工件的複合層。該複合層係包括一或多個金屬結構。

基板係定義為一材料底層，而一或多層金屬化層係置於其上。該基板可為諸如一半導體晶圓、一陶瓷塊等等。

工件係定義為至少包括一基板的物件，並可能更包括諸如一或多層金屬化層等材料層或製造元件於該基板上。

積體電路係形成於半導體材料中以及位於半導體表面上之介電材料中的裝置的互連組合。可能形成於半導體中的裝置包括 MOS 電晶體、雙極電晶體、二極體以及擴散電阻器。可能形成於介電質中的裝置包括薄膜電阻器與電容器。典型地，超過 100 個積體電路晶粒（IC 晶片）形成於單一的八吋直徑矽晶圓上。各晶粒中所使用的裝置係以形成於介電質中的導體路徑互連。典型地，為介電層所隔離之二層或更多層導體路徑係用為互連。目前，鋁合金與氧化矽係典型地各用為導體與介電質。

五、發明說明 (2)

單一晶粒上之裝置間的電訊傳遞延遲將限制積體電路的性能。更特別地是，這些延遲將限制積體電路處理這些電訊的速度。較大的傳遞延遲將減低積體電路處理這些電訊的速度，而較小的傳遞延遲將增加該速度。因此，積體電路製造商正在尋求減少傳遞延遲的方法。

對於各互連路徑而言，訊號傳遞延遲可以時間延遲 τ 為其特徵。詳閱 E. H. Stevens, Interconnect Technology, QMC, Inc., July 1993。與積體電路上之電晶體間的訊號傳遞相關的時間延遲 τ 的概略公式係表示如下。

$$\tau = RC (1 + (V_{SAT}/RI_{SAT}))$$

在本方程式中，R 與 C 各為互連路徑的等效電阻值與電容量，而 I_{SAT} 與 V_{SAT} 則各為施加訊號於互連路徑之電晶體的電流飽和啓始時之飽和（最大）電流以及汲極對源極位勢。該路徑電阻值係正比於導體材料的電阻係數 ρ 。該路徑電容量係正比於介電材料的相對介電係數 K_e 。數值小的 τ 需要互連導線承載足夠大的電流密度，以使 V_{SAT}/RI_{SAT} 的比例變小。因此，可承載高電流密度的低 ρ 導體以及低 K_e 介電質必須使用於高性能積體電路的製造。

為符合前述的標準，在低 K_e 介電質中的銅互連導線將可能取代在氧化矽介電質中的鋁合金導線，以做為最佳的互連結構。詳閱“Copper Goes Mainstream: Low-k to Follow”, Semiconductor International, November 1997, pp. 67-70。銅膜電阻值係位於 1.7 至 $2.0 \mu \Omega \text{ cm}$ 的範圍中；而鋁合金膜電阻值係位於 3.0 至 $3.5 \mu \Omega \text{ cm}$ 的範圍中。

五、發明說明 (3)

雖然銅具有有利的性質，但其並未如吾人所冀被廣泛地使用為互連材料。此乃至少部份由於沈積銅金屬化係困難的，且另由於需要使用阻障層材料。使用阻障層乃肇因於銅易於擴散進入矽接合，並改變形成於基板中之半導體裝置的電性。由諸如氮化鈦、氮化鉭等所組成的阻障層必須在沈積一銅層之前置於矽接合與任何中間層上，以避免該擴散。

施加銅金屬化於半導體工件上的製程已於近年被大量地開發出來。一製程係化學氣相沈積法 (CVD)，其中一薄的銅膜係以熱分解法和／或氣相銅組成物的反應而形成於阻障層表面上。雖然 CVD 製程可產生規則一致的銅覆蓋於不同的表面形貌上，但當其使用於完成整個金屬化層時，該製程係昂貴的。

另一已知的技術－物理氣相沈積法 (PVD)，與 CVD 製程比較，其可容易地沈積具有優良附著性的銅於阻障層上。然而，PVD 製程的一缺點為當其用於填充諸如通路 (via) 及溝渠等置於半導體工件表面的微結構時，其梯級覆蓋性不佳 (非規則一致的)。例如，該非規則一致的覆蓋導致半導體裝置中之溝渠底部及特別是其側壁上有較少的銅沈積於其上。

第 1 圖係舉例說明 PVD 銅層在溝渠中形成金屬化層平面中的互連導線的不當沈積。如所舉例，在適量的銅沈積於溝渠的下面部份前，該溝渠的上面部份已被關閉 (pinch off)。此導致一開孔區，其嚴重地衝擊金屬化導線承載所設

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(4)

計的電訊的能力。

銅的電化學沈積已發現為可提供沈積銅金屬化層的最佳成本效果法(most cost-effective manner)。除了具有經濟價值外，該沈積技術亦提供機械性與電性適用於互連結構的實質上規則一致的銅膜。然而，這些技術通常亦僅適用於將銅施加於導電層。如此，在電化學沈積製程之前，通常施加一底下的導電種子層於工件。用於將銅電沈積於一阻障層材料上的技術至今尚未有商業上的價值。

本發明者已明瞭提供銅金屬化加工技術係所需，其中該技術係：1)提供對於阻障層具有適當附著性的規則一致的銅覆蓋，2)提供適當的沈積速度，以及 3)具有商業價值。本發明的裝置與製程方法符合這些需求，如下所述。

發明之簡略說明

本發明係使用一嶄新的方法以將諸如半導體工件等工件做銅金屬化。根據本發明，一鹼性電鍍銅浴係用於將銅電鍍於一種子層上，將銅直接電鍍於一阻障層材料上，或者增強使用諸如 PVD 法沈積製程所沈積於阻障層上的超薄銅種子層。所產生的銅層將提供填充工件中之溝渠、孔洞以及其他微結構的優良而規則一致的銅披覆。在用於種子層的增強時，所形成的銅種子層將提供一優良而規則一致的銅披覆，其允許使用電化學沈積技術填充而具有優良均勻性的銅填充微結構。此外，以所揭示的方法電鍍的銅層具有低片電阻值，且易於在低溫下進行退火。

如上述之所揭示的製程係可廣泛地應用於製造工件金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(5)

屬化層所使用的步驟中。該工件可為諸如加工形成積體電路或其他微電子元件的半導體工件。揭示一種用於增強種子層的製程，其並非僅限於所揭示之發明中。

亦列出一種用於施加一金屬化互連結構於具有一阻障層沈積於工件表面上的製程。該製程包含形成一超薄金屬種子層於阻障層上。該超薄種子層具有少於或等於約 500Å 的厚度，並且可以做為後續金屬沈積用之種子層的任何材料所形成。該材料包含諸如銅、銅合金、鋁、鋁合金、鎳、鎳合金等等。該超薄種子層係於後續以一分離的沈積步驟沈積額外的金屬於其上而增強，以提供一適用於主要金屬沈積的增強種子層。該增強種子層在分佈於工件中之實質上所有凹陷特徵側壁上的所有位置皆具有等於或大於名義種子層厚度大約 10% 的厚度於工件表面外。

根據本製程之一特殊實施例，其係形成一含銅金屬化互連結構。關於此，該超薄種子層係藉由施加電化學銅沈積製程於半導體工件上而增強，其係使用具有錯合劑的鹼性浴。銅錯合劑可為由 EDTA、ED 以及諸如檸檬酸等聚羧酸或其鹽類所組成的族群中所選擇的至少一種錯合劑。

亦列出適用於毯覆式電鍍、凹陷微結構的填充電鍍以及種子層增強電鍍的各種電鍍浴組成。用於增強種子層之銅電鍍的較佳溶液包括硫酸銅、硼酸以及一錯合劑。該錯合劑最好由 EDTA、ED 以及諸如檸檬酸等聚羧酸所組成的族群中做選擇。該溶液亦適用於毯覆式電鍍以及凹陷微結構的填充電鍍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

亦列出可改良所形成之銅膜電阻值的電鍍溶液。該電鍍溶液最好包括硫酸銅、硫酸銨以及乙二醇。該溶液亦適用於毯覆式電鍍以及凹陷微結構的填充電鍍。

圖式各視圖之簡略說明

第 1 圖係舉例完全以 PVD 銅所形成之互連導線的橫截面圖。

第 2A-2E 圖係舉例半導體工件的各材料層以根據本發明之一實施例施加時之橫截面圖。

第 3 圖係適用於增強超薄種子層之裝置的示意圖。

第 4A 圖係舉例使用諸如檸檬酸之聚羧酸做為錯合劑之電鍍溶液的電流-位勢曲線圖。

第 4B 圖係舉例使用 EDTA (一種含胺電鍍液) 做為錯合劑之電鍍溶液的電流-位勢曲線圖。

第 4C 圖係由具有硫酸銨與無硫酸銨之電鍍浴所沈積之銅膜的退火溫度與片電阻值變化的關係圖。

第 4D 圖係說明具有硫酸銨與無硫酸銨之對照溶液中的電鍍浴導電度與乙二醇濃度之函數關係的圖示。

第 5 圖係舉例一超薄種子層的掃描式電子顯微鏡照片。

第 6A 圖係舉例以檸檬酸浴增強之一超薄種子層的掃描式電子顯微鏡照片。

第 6B 圖係舉例以 EDTA 浴增強之一超薄種子層的掃描式電子顯微鏡照片。

第 7 圖係適用於完成所揭示之種子層增強步驟的半導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（ 7 ）

體製造導線的截面示意圖。

發明之細節說明

本發明係使用一嶄新的方法以將銅金屬化施加於諸如半導體工件等工件上。根據本發明，一鹼性電解銅浴係用於將銅電鍍於一種子層上，將銅直接電鍍於一阻障層材料上，或者增強已使用諸如 PVD 法沈積製程所沈積於阻障層上的一超薄銅種子層。此外，將揭示一種用於施加金屬化層的方法。雖然所揭示的方法可與實質上許多不同金屬組成並用，但在此所揭示的特殊實施例係集中於含銅金屬化層的應用。關於此，一鹼性電鍍銅浴係用於增強已使用諸如 PVD 法沈積製程所沈積於阻障層上的一超薄銅種子層。該增強銅種子層提供一優良而規則一致的銅披覆，其允許使用電化學沈積技術而以具有優良均勻性的銅層填充溝渠與通路。

諸如溝渠 5 等要以銅金屬化所填充的微觀結構的橫截面圖係舉例於第 2A 圖中，且將用於說明本發明之種子層增強這一方面。如所示，諸如氮化鈦或氮化鉭等之薄的阻障層 10 係沈積於半導體裝置表面上，或者如第 2A 圖所舉例之沈積於諸如二氧化矽等介電質 8 層上。阻障層 10 係用以避免銅遷移至形成於基板中的任何半導體裝置。依所使用的特定阻障材料而定，諸如 CVD 或 PVD 等任何已知的技術皆可用於沈積該阻障層。該阻障層厚度最好為大約 100 至 300Å 厚。

該阻障層沈積後，一超薄銅種子層 15 係沈積於阻障層

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (8)

10 上。所形成的結構係舉例於第 2B 圖中。該銅種子層 15 最好係使用諸如 CVD 或 PVD 法氣相沈積技術形成。為使其具有適當的附著性與銅覆蓋，一相對為厚 (1000Å) 的銅種子層通常係所需的。然而，當 PVD 沈積法用於施加該種子層時，該厚的種子層將導致有關小尺寸溝渠之關閉的問題。

相對於傳統式種子層施加的觀念，所舉例之實施例的銅種子層 15 係超薄，其具有大約 50 至大約 500Å 的厚度，最好為大約 100 至 250Å，而大約 200Å 最佳。該超薄銅種子層可使用 CVD 或 PVD 法沈積，或結合二者。然而，PVD 法係較佳的施加製程，因為其可容易地沈積具有優良附著性的銅於阻障層 10 上。藉著沈積一超薄銅種子層，而非沈積習知技藝所使用的厚種子層，則可避免溝渠的關閉。

使用超薄種子層 15 通常會產生一些本身的問題。這些問題中最明顯的一個係該超薄層通常不會均勻覆蓋於阻障層 10 上。此外，諸如在 20 上等側壁上的孔洞或非連續種子層區域常常呈現於超薄種子層 15 中，而使得後續的電化學沈積銅層無法適當地施加於區域 20 中。此外，超薄種子層易於形成諸如在 21 的尖端，其將破壞後續電鍍沈積之金屬層的均勻度。該尖端 21 將形成一高位勢區域，該區域的銅沈積速率比較水平的區域為快。如此，該種子層 15 並不完全適用於種子層施加後之傳統電鍍技術中。

本發明者已發現若與後續電化學種子層增強技術結合，則可使用超薄種子層。關於此，該半導體工件係於後續

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明（ 7 ）

製程步驟中施加更多量的銅 18，以增強種子層。額外沈積的銅所增強的種子層係舉例於第 2C 圖中。如第 2C 圖所示，第 2B 圖的孔洞或非連續區 20 已填充，而留下以銅覆蓋的阻障層 10。

該種子層增強製程最好持續至側壁梯級覆蓋，亦即在底部側壁區域 22 的種子層厚度比上置於工件外面 23 的種子層名義厚度之比率，應達至少 10% 的值。該側壁梯級覆蓋最好為至少大約 20%。該側壁梯級覆蓋值係出現於實質上所有的半導體凹陷結構中。然而，分佈於半導體工件中的部份凹陷結構可能未達到這些側壁梯級覆蓋值。例如，置於半導體晶圓周邊的該結構可能不會達成這些梯級覆蓋值。相似地，在部份凹陷結構處的缺陷或污染物可能會使其無法達成所欲的覆蓋值。置於工件外面 23 的種子層名義厚度最好在 500Å 至 1600Å 的範圍中。

雖然在此所揭示之製程的實施例係以關於銅金屬化做說明，但應瞭解地是在主體沈積前之超薄種子層增強的基本原理，亦可應用於其他可電鍍的金屬或合金。該金屬包括鐵、鎳、鈷、鋅、銅-鋅、鎳-鐵、鈷-鐵等等。

適用於增強該超薄銅種子層之裝置 25 的示意圖係舉例於第 3 圖中。該裝置亦適用於毯覆式電鍍層和／或凹陷微觀結構的完全填充電鍍。如所示，諸如半導體晶圓 30 之半導體工件係面向下地置於電鍍溶液浴 35 中。一或多個接觸 40 係設置以將晶圓 30 連接至做為電鍍槽陰極的電鍍電源供應器 45。一陽極 50 係置於電鍍浴 35 中，並連接至電鍍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

始

五、發明說明 (10)

電源供應器 45。一擴散器 55 最好置於陽極 50 與晶圓／陰極 30 間。晶圓 30 在增強製程中可繞軸 60 旋轉。在面對電鍍浴流體之進入流的陽極 50 背面，可設置一介電質遮罩 65。

如上述，本發明的部份特性係有關於嶄新的且有用的電鍍溶液。這些溶液可使用於毯覆式電鍍、凹陷微觀結構的完全填充以及種子層增強等等。用於增強該種子層的較佳電鍍浴溶液係係鹼性銅電鍍浴，其中銅離子係與錯合劑錯合。電鍍浴的較佳組成以及各種組成的濃度範圍如下：

1. 硫酸銅：0.03M 至 0.25M（最好為 0.04M）；
2. 錯合劑：錯合物比上金屬之比例為 1 至 4，最好為 2；
3. 硼酸：0.01M 至 0.5M，最好為 0.05M；以及
4. pH：5-13，最好為 9.5。

較佳的銅離子源係硫酸銅(CuSO_4)。浴中的硫酸銅濃度最好在 0.03 至 0.25M 間的範圍，且最好為大約 0.1M。

適用於本發明的錯合劑與銅離子形成穩定的錯合物，並可避免氫氧化銅的析出。四醋酸乙二胺(EDTA)、乙二胺(ED)、檸檬酸及其鹽類，係已發現特別適用為銅錯合劑。浴中之錯合劑對硫酸銅的莫耳比例最好在 1 至 4 的範圍中，且最好為大約 2。該錯合劑可單獨使用，結合另一種錯合劑使用，或者與一或多種錯合劑結合使用。

電鍍浴最好維持在至少 9.0 的 pH 值。氫氧化鉀、氫氧化銨、氫氧四甲基銨或氫氧化鈉，係用以將 pH 值調整並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (11)

維持於 9.0 或以上所要的水平。檸檬酸或 ED 浴的較佳 pH 值係大約 9.5，而 EDTA 浴的較佳 pH 值則為大約 12.5。如上述，錯合劑將可避免銅在高 pH 值時析出。

額外的成份亦可加入鹼性銅浴中。例如，在使用檸檬酸或 ED 做為錯合劑時，加入硼酸(H_3BO_3)可維持 9.5 的 pH 值，而當其加入含有 EDTA 做為錯合劑的電鍍浴中時，其可提供較明亮的銅沈積。若加入硼酸，其在浴中的濃度最好為 0.01 至 0.5M 間的範圍。

通常，浴的溫度可為 20 至 35°C，而以 25°C 為較佳溫度。用於電解沈積銅以增強銅種子層的電流密度可為 1 至 5 milliamps/cm²，而大約 1 至 5 分鐘的電鍍時間係足以增強該銅種子層。該電鍍波形可為諸如於 50%負載循環之具有 2 msec 週期的前進週期脈衝。

諸如檸檬酸之聚羧酸及其鹽類等無胺酸錯合劑，較使用 EDTA 或 ED 為佳。EDTA 及 ED 包括胺基。這些胺基通常在清洗及烘乾後仍會留置於半導體工件表面上。特別是諸如光蝕印製程等後續製程會因這些胺基存在所造成的反應而劣化。該胺基可能會干擾諸如光阻材料的曝光和／或硬化等化學反應。所以，無胺錯合劑係特別適用於光蝕印製程在電沈積製程後的製程。

使用諸如檸檬酸等聚羧酸的另一個優點，係其銅電鍍的電壓位勢比在含有 EDTA 之浴中的銅電鍍的電壓位勢為大。此係說明於第 4A 圖及第 4B 圖中，其中第 4A 圖係檸檬酸浴之電流-位勢圖，而第 4B 圖係 EDTA 浴之電流-位勢

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (12)

圖。電鍍係發生於相對應之電流急遽增加的電壓處。該電鍍電壓係稱為沈積位勢，在使用檸檬酸做為錯合劑的浴中，其值如第 4A 圖所示為大約-1.25 伏特；而在使用 EDTA 做為錯合劑的浴中，其值如第 4B 圖所示為大約-1.0 伏特。電流峰值（含有檸檬酸的浴為 70,70'，而含有 EDTA 的浴為 72,72'）係極限峰值，主要取決於電鍍溶液中的質量傳遞及銅離子濃度。如所示，電流值及電鍍位勢的大小係稍微取決於基板材料。不同的基板所產生的結果係說明於第 4A 圖及第 4B 圖中，其中 70 及 72 係銅基板材料的曲線，而 70'及 72'係由具有氧化銅塗覆之銅所組成的銅基板材料的曲線。應注意的是，在相同的電解質中，氧化的銅會形成額外的峰值。這些峰值係與鹼性電化學銅沈積前之氧化銅變為金屬銅的電化學還原反應有關。

其確信，在鹼性電鍍浴中以較高的電鍍位勢所電鍍的銅層，對於底下阻障層的附著性，較在酸性電鍍浴中以較低的電鍍位勢所電鍍的銅層更大。為將銅附著於阻障材料，係認為有足夠能量的銅離子必須侵入阻障層表面，以滲入阻障層表面上的薄氧化或污染層。因此確信，以較高的電鍍位勢所沈積的銅層對於電鍍製程期間所曝露的阻障層，比使用較小的電鍍位勢所電鍍的銅層的附著性更佳。此因素再加上 PVD 銅與電化學沈積銅間的銅間化學鍵之因素，將提供具有優良電性及阻障層附著性的增強種子層。該特性亦為用於毯覆式電鍍、完全填充電鍍及佈局圖案電鍍等等的膜所欲者。

五、發明說明(13)

其已發現所沈積之銅膜的電阻係直接與電鍍浴溶液的電阻相關。因此，用於降低溶液電阻的添加劑將使所沈積之膜的電阻相對減少。

實驗結果顯示添加硫酸銨將明顯地減少電鍍浴溶液及所沈積之膜的電阻。以不同的硫酸銨數量所獲得的片電阻值係比較於第 4C 圖中。如所見，無論是有在高溫進行退火或未在高溫進行退火所獲得的最高片電阻值，皆在不含硫酸銨的電鍍浴中而得。若微量的硫酸銨加入浴中而氫氧化銨用於調整 pH 值時，片電阻值將由 76 減少至 23。隨著硫酸銨的濃度由 0.1M 增加到 0.5M，片電阻值將以對應的方式連續地減少。

雖然硫酸銨可促成所沈積之銅層的片電阻值減少，但實驗結果顯示其將減少所產生之銅膜的規則一致性。然而，將乙二醇加入含硫酸銨溶液可實質增加沈積膜的規則一致性。第 4D 圖係說明乙二醇之濃度與含 0.2M 硫酸銨之電鍍溶液的導電性間的關係。

各種具有硫酸銨之電鍍浴的較佳組成及濃度範圍係標示如下：

1. 硫酸銅：0.03M 至 0.5M（最好為 0.25M）；
2. 錯合劑：錯合物比上金屬的比例為 1 至 4，使用 ED 時最好為 2；
3. 硫酸銨：0.01M 至 0.5M，最好為 0.3M；以及
4. 硼酸：0.00 至 0.5M，最好為 0.2M。

如上述，該浴組成可用於毯覆式電鍍、佈局圖案電鍍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(14)

、完全填充電鍍及種子層增強。

再次參考本發明之特殊種子層增強這一方面，第 2C 圖之增強種子層係適用於後續電化學銅沈積。該後續之銅沈積可於用以增強種子層之裝置中的鹼性浴中進行。接著可進行低溫退火製程，其將協助所沈積之銅的電阻值降低。該低溫退火製程最好在低於大約 250℃ 的溫度下進行，且低於大約 100℃ 則更佳。當低 K 值介電材料用來隔離銅結構時，該退火溫度上限應選擇低於該介電材料之劣化溫度。

雖然前述的鹼性浴組成可用於整個電化學沈積製程，但後續的銅沈積可以於酸性環境中進行，其電鍍速率係較在鹼性電鍍浴中為快。關於此，該半導體工件最好傳遞至一裝置，其中該工件係以去離子水徹底地清洗，並隨後傳遞至相似於第 3 圖之電鍍浴為酸性的裝置。例如，一適當的銅浴係包括 170 g/l H_2SO_4 、17 g/l 銅以及 70ppm 的氯離子，並有有機添加物。該有機添加物對於電鍍反應而言並非絕對需要。然而，該有機添加物可用於產生所欲的膜特性，並提供晶圓表面上之凹陷結構的較佳填充。該有機添加物可包括平衡劑、亮光劑、潤濕劑以及延展性提昇劑。就在此沈積製程期間，溝渠 5 以進一步的電化學沈積銅 22 層完全填充。所得填充的橫截面係舉例於第 2D 圖中。在以該方法填充後，阻障層與置於溝渠上的銅層係使用任何適當的製程移除，而僅留下如第 2E 圖所示之具有銅金屬化及阻障材料的溝渠 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

總

五、發明說明 (15)

使用鹼性電解浴以增強銅種子層，具有比使用無銅種子層增強的酸性銅電鍍浴的特殊優點。在 PVD 銅種子層沈積後，該銅種子層係典型地曝露於含氧環境中。氧很容易地便可將金屬銅轉換成氧化銅。在銅種子層曝置於含氧環境中後，若使用酸性銅浴將銅電鍍於該種子層上，則該酸性銅浴可將先前所形成的氧化銅溶解，而使種子層產生孔洞，並使沈積於種子層上的銅層具有不良的均勻性。藉著將位於種子層表面上的任何氧化銅還原成金屬銅的方式，使用根據所揭示之實施例的鹼性銅浴可避免該問題。鹼性銅浴的另一個優點係：與酸性銅浴所電鍍的銅比較，其所電鍍的銅與阻障層間有較佳的附著性。本發明之種子層增強方面的另外優點可由下列範例得知。

範例 1

具有種子層增強及無種子層增強的酸性銅電鍍之比較
半導體晶圓 1、2 及 3 各以 200Å 的 PVD 銅種子層披覆。根據本發明，晶圓 1 及 2 各有由檸檬酸及 EDTA 浴的種子層增強，其組成係表列如下：

晶圓 1 用的浴：0.1M CuSO_4 +0.2M 檸檬酸+0.05M H_3BO_3 在去離子水中，pH 值 9.5，溫度 25°C。

晶圓 2 用的浴：0.1M CuSO_4 +0.2M EDTA 酸+0.05M H_3BO_3 在去離子水中，pH 值 12.5，溫度 25°C。

晶圓 3 並無任何種子層增強。

該三晶圓隨後係於酸性銅浴中以相同條件電鍍 1.5 微米的銅層。下表係於沈積具有 1.5 微米名義厚度的銅層後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

五、發明說明 (16)

，比較該三晶圓的均勻度，其係由片電阻值量測而得。

表 1

晶圓	增強浴	電流密度	不均勻度標準差 (% ， 1 σ)
1	檸檬酸	3 min. 2mA/cm ²	7.321
2	EDTA	3 min. 2mA/cm ²	6.233
3	無	0	46.10

如表 1 之結果所示，與無種子層增強的均勻性(46%)比較，根據所揭示之製程的種子層增強可提供優良的均勻度(6 至 7%)。該結果係與 1.5 微米的電鍍銅沈積於晶圓上後的目視檢驗相吻合。該晶圓目視檢驗顯現出晶圓電極在無種子層增強之晶圓上之接觸點處的缺陷。

第 5、6A 及 6B 圖係使用 SEM 所拍攝的照片。在第 5 圖中，一超薄種子層已沈積於包括諸如溝渠 85 之微結構的半導體晶圓表面上。如所示，孔洞區係出現在溝渠的下面角落。在第 6A 圖中，該種子層已於含有檸檬酸做為錯合劑的浴中以上述的方法進行增強。該增強導致規則一致的銅種子層，其係相當適用於後續銅金屬化的電化學沈積。

第 6B 圖係舉例說明已在含有 EDTA 做為錯合劑的浴中做增強的種子層。所形成的種子層包含較大的晶粒尺寸，其係由溝渠側壁凸出。這些側壁晶粒凸出將使後續溝渠電化學沈積填充變得更困難，因為在該位置上的電鍍速率較快，故將使後續電化學沈積變得不均勻。在具有微小尺寸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

作

五、發明說明 (17)

的凹陷微結構中，此效應係特別明顯。所以，在填充細小的微結構時，最好使用諸如檸檬酸等錯合劑。使用 ED 做為錯合劑所獲得的結果可與含檸檬酸之銅浴所獲得的結果相比擬。

第 7 圖係適用於執行前述製程的半導體生產線 90 的示意圖。生產線 90 包括一氣相沈積工具或工具組 95，以及一電化學銅沈積工具或工具組 100。工具／工具組 95 與 100 間的晶圓傳遞可手動執行，或藉由一自動傳遞機構 105 執行。自動傳遞機構 105 最好在莢形縱槽(pod)或相似的環境中傳遞工件。或者是說，該晶圓傳遞機構 105 可經由與工具／工具組接合的潔淨大氣而個別地傳遞晶圓或在一開放式載體中傳遞。

在作業期間，氣相沈積工具／工具組 95 係用於將一超薄銅種子層施加於在生產線 90 加工的半導體工件之至少部份上。此舉最好使用 PVD 製程完成。具有超薄種子層的工件然後個別地或整批地傳遞至工具／工具組 100，其係於諸如加工站 110 進行電化學種子層增強。加工站 110 可以第 3 圖所列的方式架構。完成增強後，該工件將施以完整的電化學沈積製程，其中銅金屬化係施加於工件至一所欲的互連金屬化厚度。雖然此後段製程係於站 110 中進行，但最好更進一步在站 115 中進行，其係於酸性電鍍浴中沈積銅金屬化。在傳遞至站 115 之前，該工件最好在站 112 中以去離子水清洗。站 110、112 及 115 間的晶圓傳遞可以晶圓傳遞系統 120 自動化進行。該電化學沈積工具組 100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

一種將金屬結構施加於工件上之方法、經處理之工件及電鍍用的溶液

本發明係使用一嶄新的方法將諸如半導體工件等工件做銅金屬化。根據本發明，一鹼性電解銅浴係用於將銅電鍍於一種子層上、將銅直接電鍍於一阻障層材料上、或者增強已使用諸如 PVD 法沈積製程所沈積於阻障層上的一超薄銅種子層。所形成的銅層將提供填充工件中之溝渠、通路或其他微結構用的優良而規則一致的銅披覆。當用於增強種子層時，所形成的銅種子層將提供一優良而規則一致的銅披覆，其允許使用電化學沈積技術而以具有優良均勻

英文發明摘要（發明之名稱：Process for applying a metal structure to a workpiece, the treated workpiece and a solution for electroplating copper

This invention employs a novel approach to the copper metallization of a workpiece, such as a semiconductor workpiece. In accordance with the invention, an alkaline electrolytic copper bath is used to electroplate copper onto a seed layer, electroplate copper directly onto a barrier layer material, or enhance an ultra-thin copper seed layer which has been deposited on the barrier layer using a deposition process such as PVD. The resulting copper layer provides an excellent conformal copper coating that fills trenches, vias, and other microstructures in the workpiece. When used for seed layer enhancement, the resulting copper seed layer provide an excellent conformal copper coating that

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

度的銅層填充微結構。此外，以所揭示之方法所電鍍的銅層係具有低片電阻值，且易於在低溫下進行退火。

英文發明摘要(發明之名稱：)

allows the microstructures to be filled with a copper layer having good uniformity using electrochemical deposition techniques. Further, copper layers that are electroplated in the disclosed manner exhibit low sheet resistance and are readily annealed at low temperatures.

六、申請專利範圍

銅離子係由硫酸銅所提供。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該電解浴中硫酸銅的濃度範圍為 0.03 至 0.25M。

9.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該硫酸銅的濃度為 0.1M。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該銅錯合劑包含由 EDTA、ED 及檸檬酸中所選擇的銅錯合劑。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該錯合劑係包括 EDTA，且電解浴中之 EDTA 的濃度範圍為 0.03 至 1.0M。

12.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該錯合劑係包括 ED，且電解浴中之 ED 的濃度範圍為 0.03 至 1.0M。

13.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該錯合劑係包括 EDTA，且 EDTA 的濃度範圍為 0.1 至 0.4M。

14.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該錯合劑係包括檸檬酸，且電解浴中之檸檬酸的濃度範圍為 0.03 至 1.0M。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該檸檬酸的濃度範圍為 0.1 至 0.4M。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使工件進行進一步電化學銅沈積製程之步驟是發生在酸性電解溶液中，以完成形成互連結構所需的銅厚度之沈積。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其進一步包括在步驟(b)之後及在酸性電解溶液中之進一步電化學銅沈積製

(請先閱讀背面之注意
再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

程之前，將工件進行清洗的步驟。

18.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該超薄金屬種子層係形成於沉積於工件之表面層上之阻障層。

19.一種半導體工件，其包括：

散佈於工件之表面上的複數個凹陷結構；

一增強的種子層，其具有散佈於工件中之實質上所有凹陷特徵之側壁上各處的厚度，係等於或大於外置於工件表面之名義種子層厚度的 10%。

20.如申請專利範圍第 19 項之工件，其中實質上所有凹陷結構的側壁厚度係等於或大於 20%。

21.一種將金屬結構施加於工件之方法，其包括：

提供第一電鍍浴，其包括於隨後電鍍期間作為欲沉積之主要金屬物和金屬離子源的硫酸銅、錯合劑，乙二醇及鹼金屬試劑，其之份量係足以使浴的 pH 上升到至少 9.0；

提供一工件，其中在工件上欲形成一或多個微電子裝置；

將工件上之至少一表面曝露於第一電鍍浴中；

提供一電鍍能量於工件之至少一表面及置於與第一電鍍浴電接觸之陽極之間以在電解第一沉積方法中電鍍銅到工件之至少一表面上；及

使用與第一電解沉積方法不同之第二沉積方法來沉積額外銅到一於第一沉積方法中所沉積的銅上。

22.一種將金屬結構施加於工件之方法，其包括：

提供第一電鍍浴，其包括作為於隨後電鍍期間之欲沉

六、申請專利範圍

積之主要金屬物的金屬離子源、硼酸，金屬錯合劑及鹼金屬試劑，其之份量係足以使浴的 pH 上升到至少 9.0；

提供一工件，其中在工件上已形成一或多個微電子裝置；

將工件上之至少一表面曝露於第一電鍍浴中；及

提供一電鍍能量於工件之至少一表面及置於與第一電鍍浴電接觸之陽極之間以在電解第一沉積方法中電鍍主要金屬物到工件之至少一表面上。

23.一種形成銅互連結構的方法，其包括：

提供一具有介電層的工件、複數個於該介電層中之次微的微凹陷、與該次微之微凹陷相一致的第一層、以及與該第一層相一致的銅種子層，該種子層具有 50Å 至 500Å 的厚度，且該種子層係為一層具有該第一層之部分上方之孔洞的非連續層；

將該非連續種子層中的孔洞以額外的銅來加以填充，以形成一保形（conformal）種子層，該種子層並藉由將一含銅之鹼性溶液與該非連續種子層相接觸，來實質上覆蓋所有的第一層；

在一含銅之酸性溶液中將銅電鍍於該保形（conformal）種子層上，使該微凹陷以銅來填充。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該鹼性溶液包括了一聚羧酸。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中該聚羧酸包括了檸檬酸。

六、申請專利範圍

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其更進一步包括在將該工件接觸鹼性溶液以後、以及將該工件接觸酸性溶液以前，將該工件進行清洗。

27.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該將工件接觸鹼性溶液的步驟更進一步包括電鍍過程，其中係將一電流通過該種子層。

28.如申請專利範圍第 23 項之方法，其更進一步包括在將銅電鍍至酸性溶液中的保形種子層上以前，將該非連續種子層與該含銅之鹼性溶液相接觸，以使該非連續種子層上的氧化銅還原成金屬銅，而形成一保形種子層。

29.一種在工件上之次微的微凹陷中形成銅互連結構的方法，該工件具有與該微凹陷相一致的載體層、以及在該載體層上的銅種子層，該種子層具有 $50\text{\AA}$ 至 $500\text{\AA}$ 的厚度，且該種子層係為一層具有孔洞的非連續層，載體層之區域係透過該孔洞而曝露；該方法包括：

藉由將該工件與含銅之第一溶液相接觸，使額外的銅黏附於該載體層之經曝露的區域，以填充該非連續種子層中的孔洞，並形成實質上覆蓋所有載體層的保形種子層；
且

藉由在含銅之第二溶液中將銅電鍍至該保形種子層上方，以填充該微凹陷，其中該第一溶液係不同於該第二溶液。

30.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該第一溶液包括了鹼性溶液，而該第二溶液包括了酸性溶液。

六、申請專利範圍

31.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該第一溶液包括了含有聚羧酸的鹼性溶液。

32.如申請專利範圍第 31 項之方法，其中該聚羧酸包括了檸檬酸。

33.如申請專利範圍第 29 項之方法，其更進一步包括在藉由在第二溶液中將銅電鍍至該保形種子層上方來填充該微凹陷以前，將該工件與該第一溶液相接觸，以使該非連續種子層上的氧化銅還原成金屬銅，而形成實質上覆蓋所有載體層的保形金屬種子層。

34.如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該第一溶液包括了鹼性溶液。

35.如申請專利範圍第 33 項之方法，其更進一步包括在第一溶液中將額外的銅黏附於該載體層以後、以及在第二溶液中以銅來填充該微凹陷以前，將該工件進行清洗。

36.如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該將額外的銅黏附於工作件的步驟更進一步包括電鍍過程，其中係將一電流通過該種子層。

37.如申請專利範圍第 29 項之方法，其中該微凹陷具有小於 0.5 μm 的寬度。

38.一種在工件上之次微的微凹陷中形成銅互連結構的方法，該工件具有與該微凹陷相一致的載體層、以及在該載體層上的銅種子層，該種子層具有 50Å 至 500Å 的厚度，且該種子層係為一層具有孔洞的非連續層，載體層之區域係透過該孔洞而曝露；該方法包括：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

藉由將該非連續種子層與含銅之第一溶液相接觸，使得該非連續種子層上的氧化銅還原成金屬銅，並填充該非連續種子層中的孔洞，以形成實質上覆蓋所有載體層的保形種子層；且

藉由將該工件與含銅之第二溶液相接觸，使額外的銅電鍍至該保形種子層上方，以填充該微凹陷，其中該第二溶液係不同於該第一溶液。

39.如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該第一溶液包括了鹼性溶液，而該第二溶液包括了酸性溶液。

40.如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該第一溶液包括了含有聚羧酸的鹼性溶液。

41.如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該聚羧酸包括了檸檬酸。

42.如申請專利範圍第 38 項之方法，其更進一步包括在藉由在第二溶液中將額外的銅電鍍至該保形種子層上方來以前，將該非連續種子層與該含銅之第一溶液相接觸，以使該額外的銅黏附於該載體層之經曝露的區域，以填充該非連續種子層中的孔洞。

43.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該第一溶液包括了鹼性溶液。

44.如申請專利範圍第 42 項之方法，其更進一步包括在將非連續種子層上的氧化銅還原成金屬銅以後、以及在第二溶液中額外的銅被電鍍至該保形種子層上方以前，將該工件進行清洗。

六、申請專利範圍

45.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該將非連續種子層上的氧化銅還原成金屬銅的步驟更進一步包括電鍍過程，其中係將一電流通過該非連續種子層。

46.如申請專利範圍第 42 項之方法，其中該第一溶液係為包含檸檬酸的鹼性溶液。

47.如申請專利範圍第 38 項之方法，其中該微凹陷具有小於 0.5 μm 的寬度。

48.一種形成銅互連結構的方法，其包括：

提供一具有介電層的半導體工件、複數個於該介電層中具有 0.5 μm 寬度之次微的微凹陷、與該次微之微凹陷相一致的載體層、以及與在該載體層上之一銅種子層，該種子層具有 50Å 至 500Å 的厚度，且該種子層係為具有孔洞的非連續層；

在一含銅之鹼性溶液中，藉由將額外的銅沉積至該種子層上，以填充該孔洞；

從該鹼性溶液中移除工件，並沖洗該工件；再於含銅之酸性溶液中藉由將銅電鍍至該微凹陷裡，使銅將該微凹陷填充。

49.如申請專利範圍第 48 項之方法，其中該鹼性溶液包括了聚羧酸。

50.如申請專利範圍第 49 項之方法，其中該聚羧酸包括了檸檬酸。

51.如申請專利範圍第 48 項之方法，更進一步包括將非連續種子層上之氧化銅還原成金屬銅，以及將額外的銅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

黏附至載體的區域。

52.一種形成銅互連結構的方法，其包括：

提供一具有介電層的工件、複數個具有次微寬度之溝渠、與該溝渠相一致的載體層、以及與在該載體層上之一銅種子層，該種子層具有 $50\text{\AA}$ 至 $500\text{\AA}$ 的厚度，且該種子層係為具有孔洞的非連續層；

將該非連續種子層與含銅之鹼性溶液相接觸，以形成實質上覆蓋所有載體層的保形種子層；

將該工件從鹼性溶液中移除，並進行沖洗；

將該保形銅種子層於酸性溶液中進行電鍍，使銅將該溝渠填充；以及

將該工件平面化以於溝渠中形成鑲嵌的銅線。

53.如申請專利範圍第 52 項之方法，其中該鹼性溶液包括了聚羧酸。

54.如申請專利範圍第 53 項之方法，其中該聚羧酸包括了檸檬酸。

55.如申請專利範圍第 52 項之方法，其中該將該非連續種子層與鹼性溶液相接觸的步驟更進一步包括將非連續種子層上之氧化銅還原成金屬銅。

56.如申請專利範圍第 52 項之方法，其中該將該非連續種子層與鹼性溶液相接觸的步驟更進一步包括：將額外的銅黏附至於非連續種子層之孔洞中暴露的載體層區域。

57.如申請專利範圍第 52 項之方法，其中該將該非連續種子層與鹼性溶液相接觸的步驟更進一步包括將非連續

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

種子層上之氧化銅還原成金屬銅，以及將額外的銅黏附至載體層。

58.如申請專利範圍第 52 項之方法，其中

將該非連續種子層與鹼性溶液相接觸的步驟包括了第一電鍍過程，其中係將一電流通過該鹼性溶液；以及

將該保形種子層浸沒至酸性溶液中的步驟包括了第二電鍍過程，其中係將一電流通過該酸性溶液。

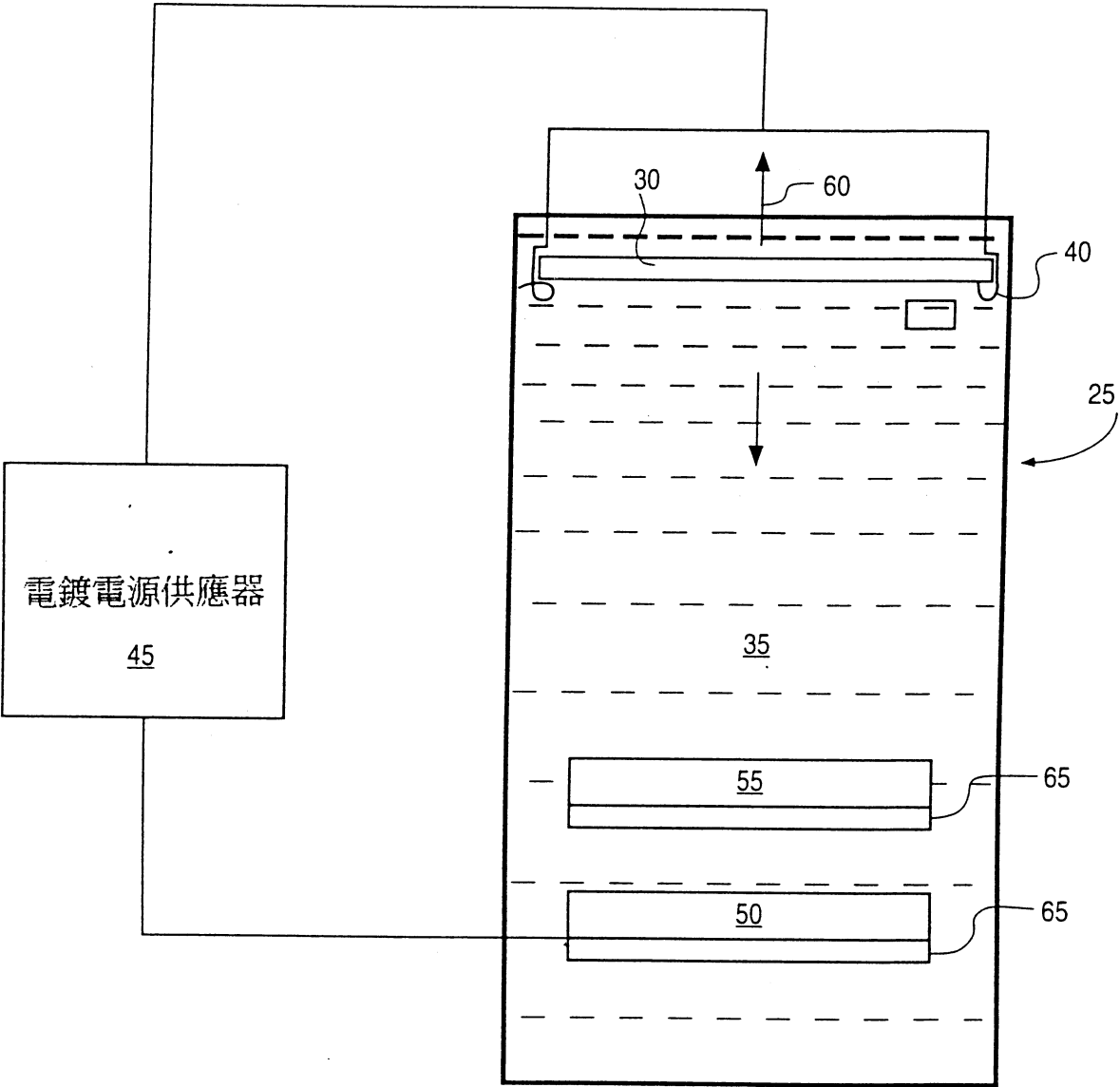
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

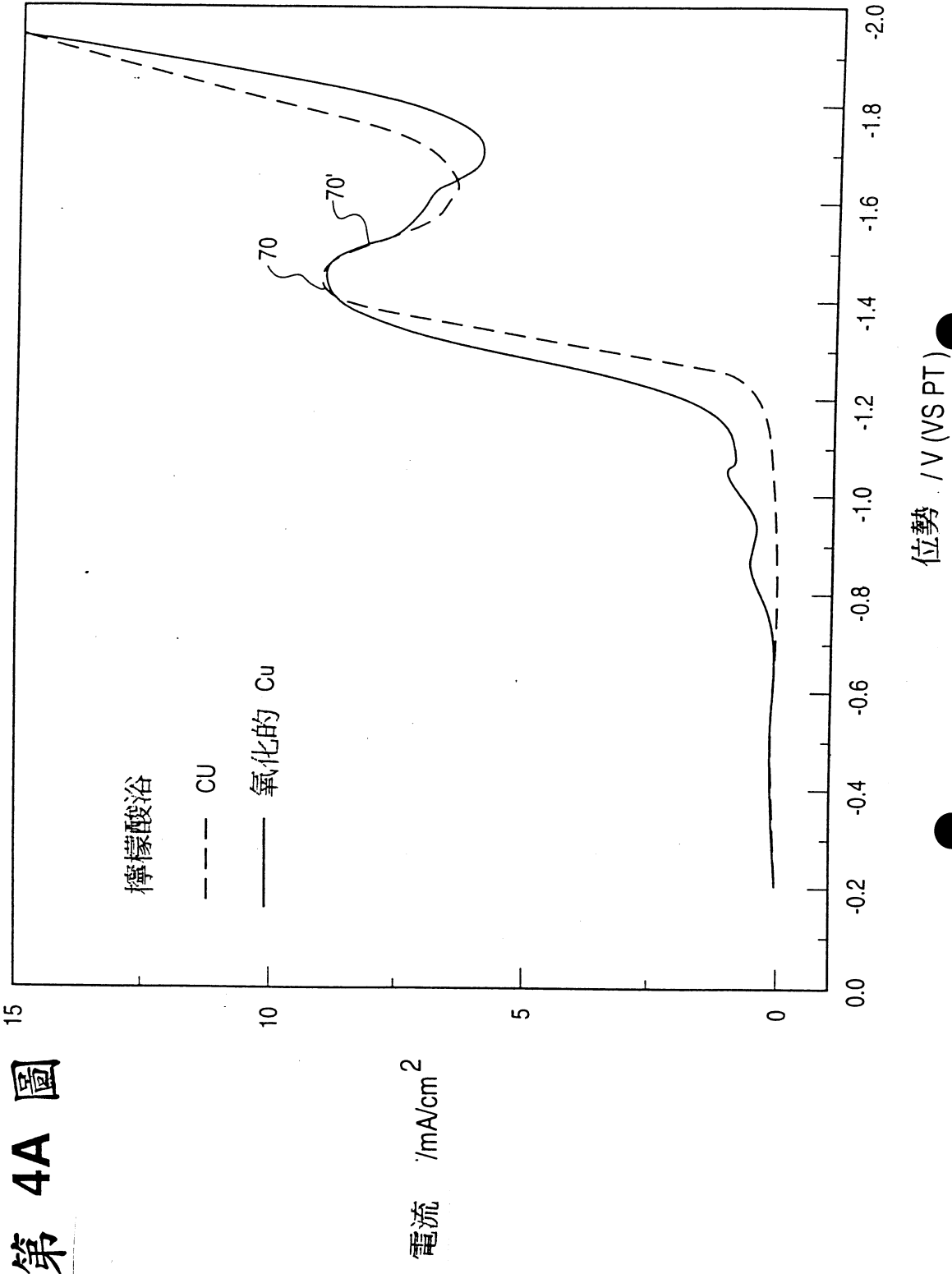
裝

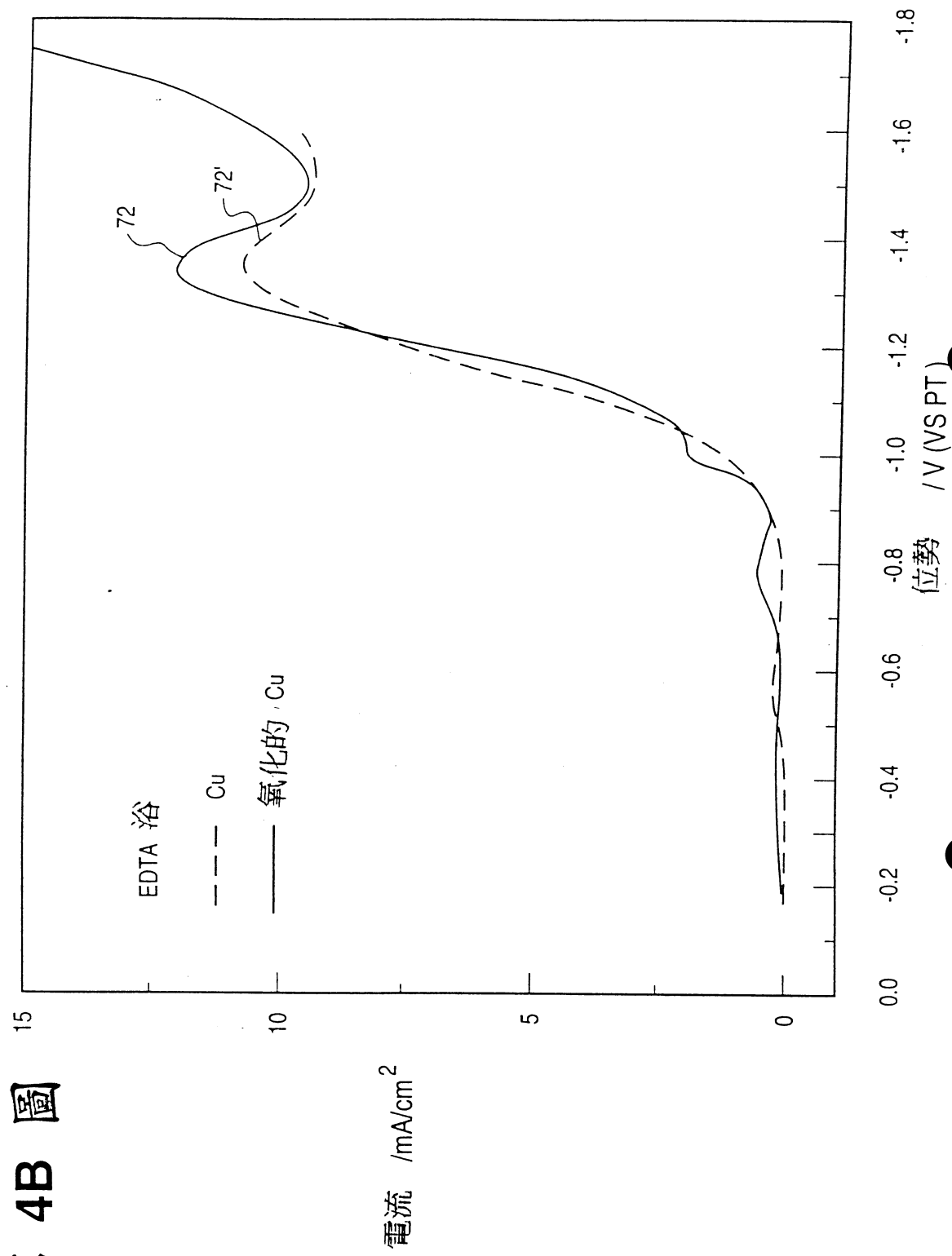
訂

線

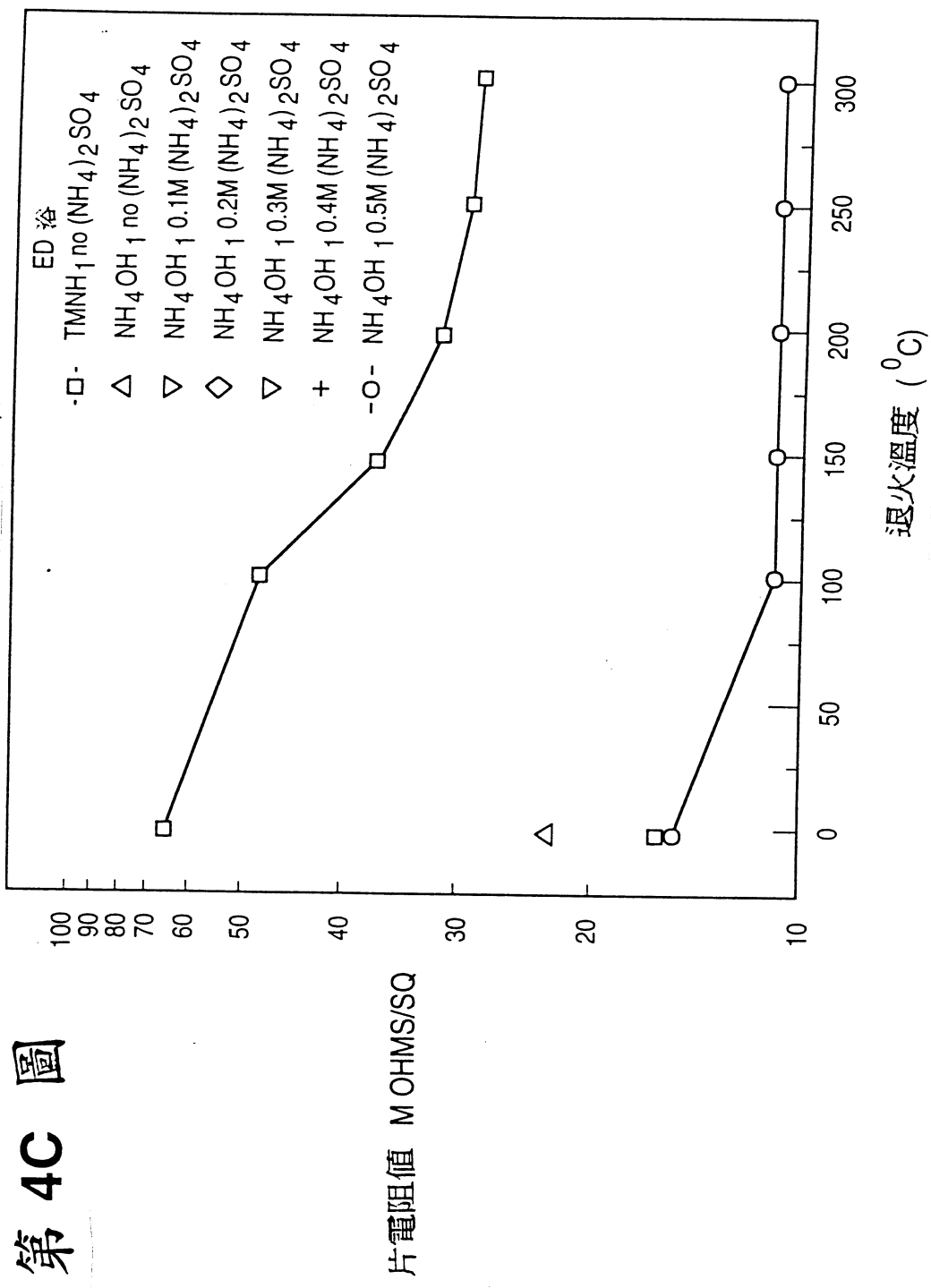
第 3 圖



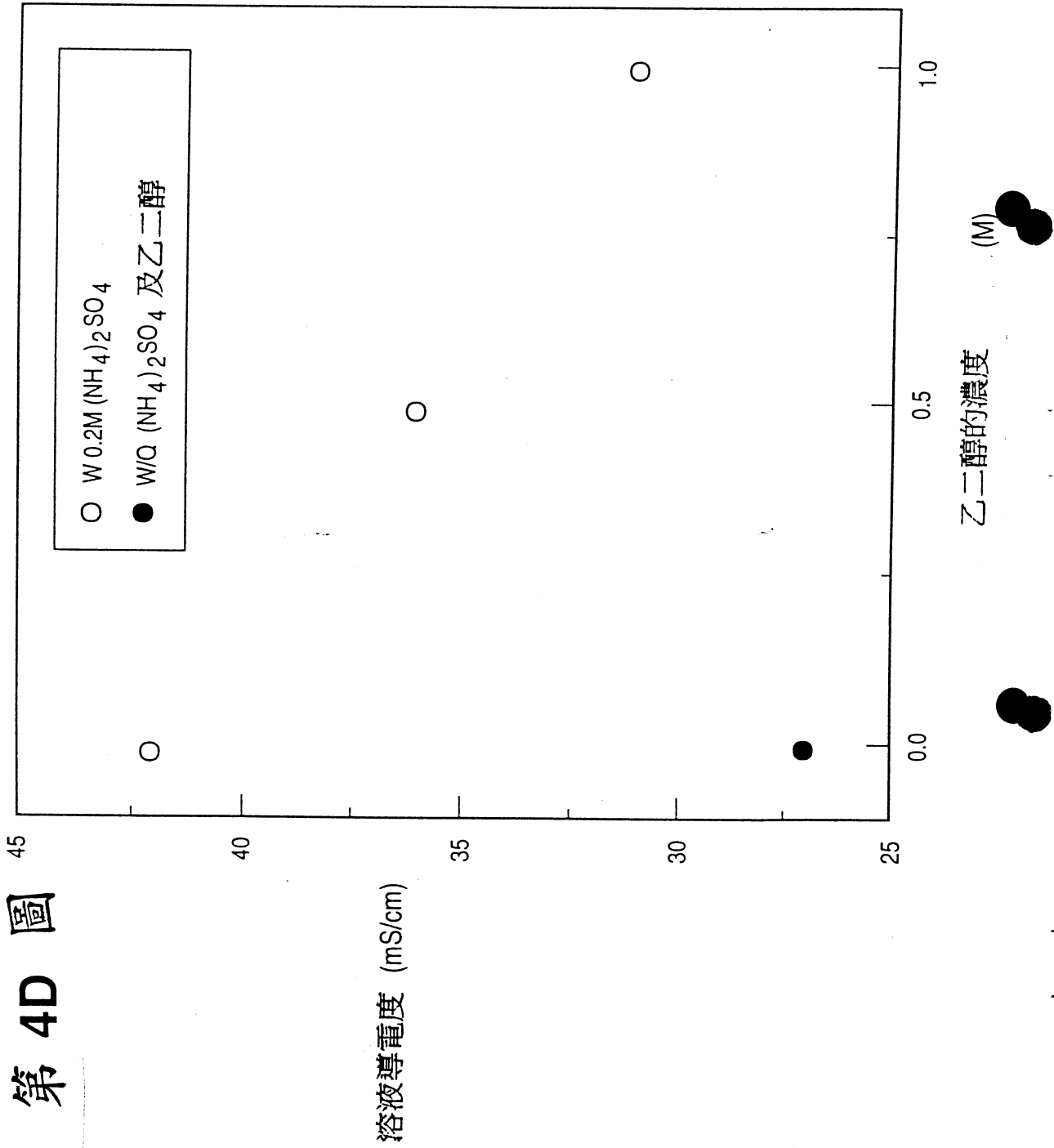


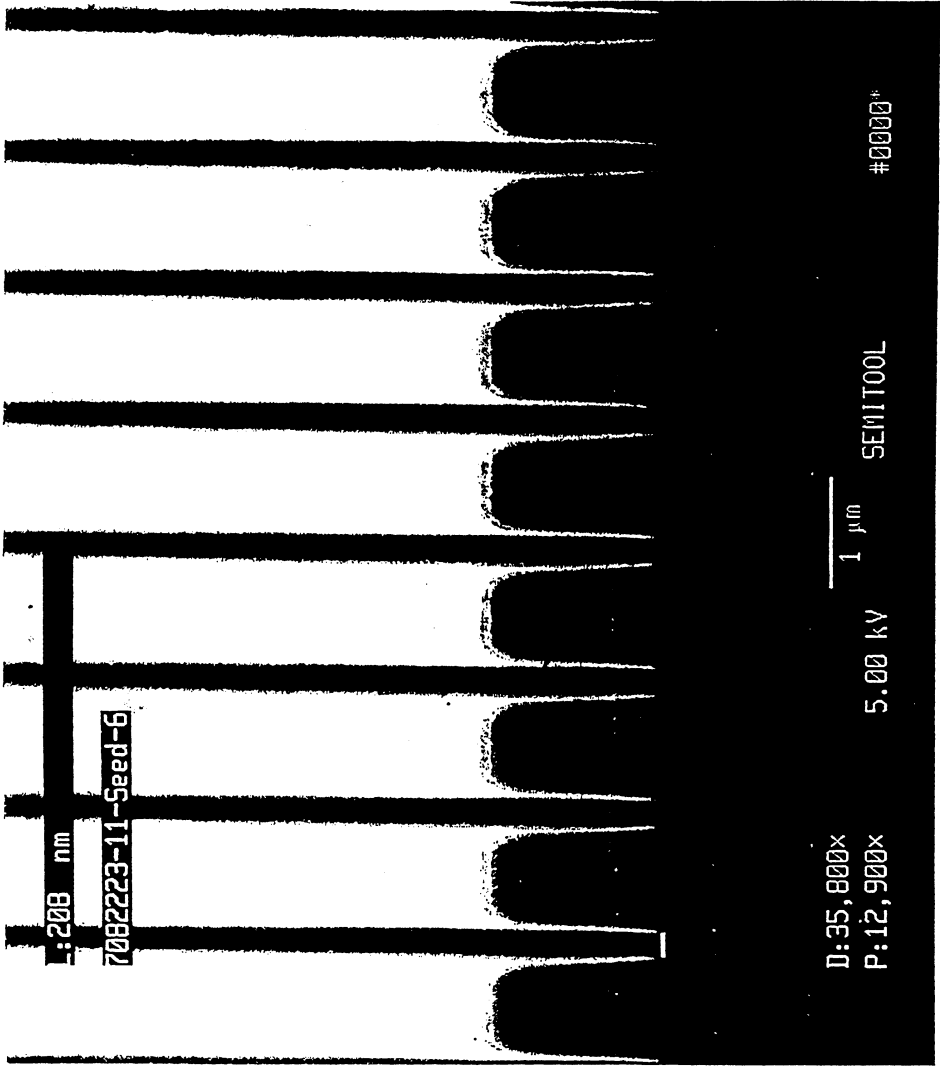


有或沒有 (NH₄)₂SO₄ 之沈積物的
片電阻值隨退火溫度的改變

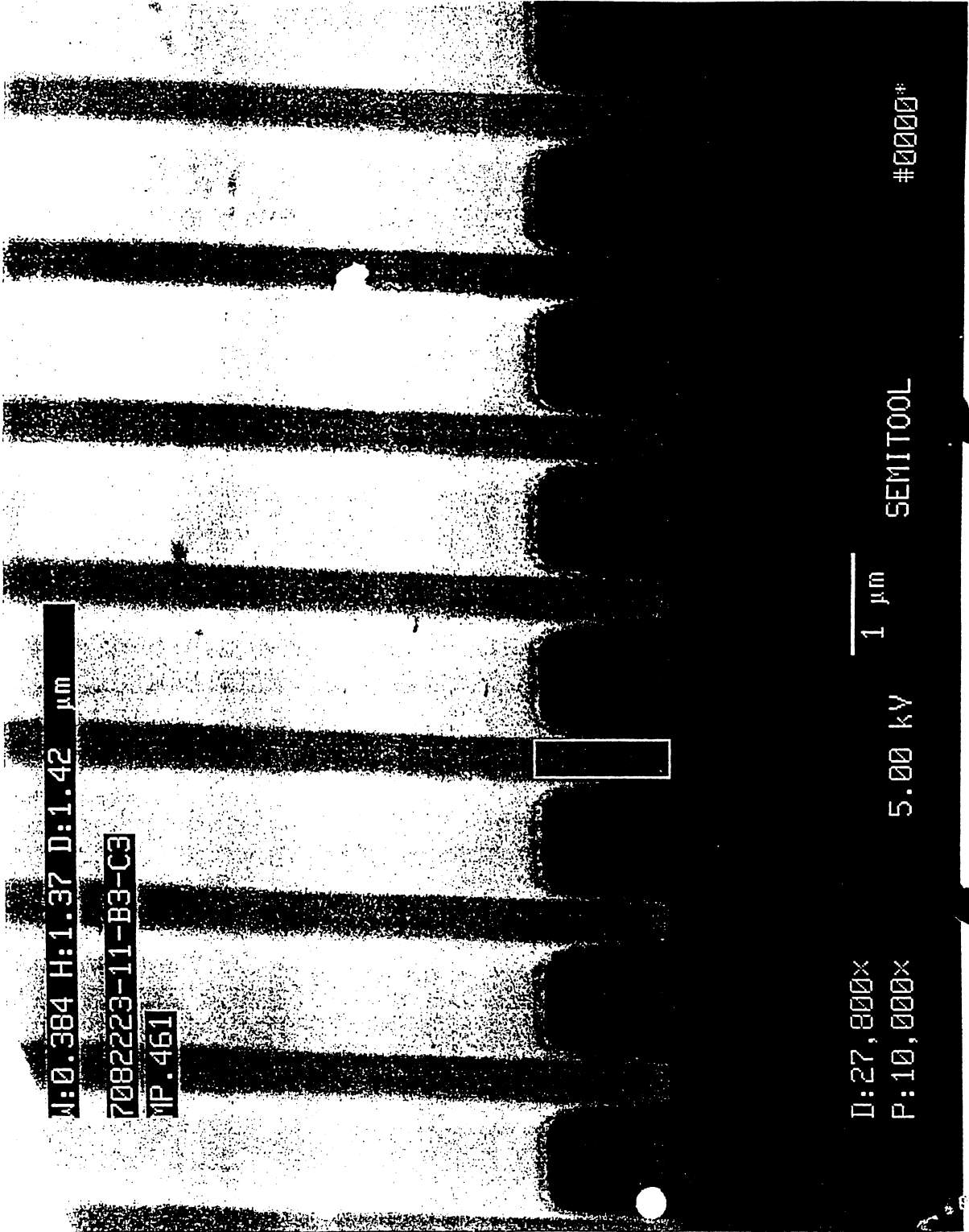


第 4C 圖

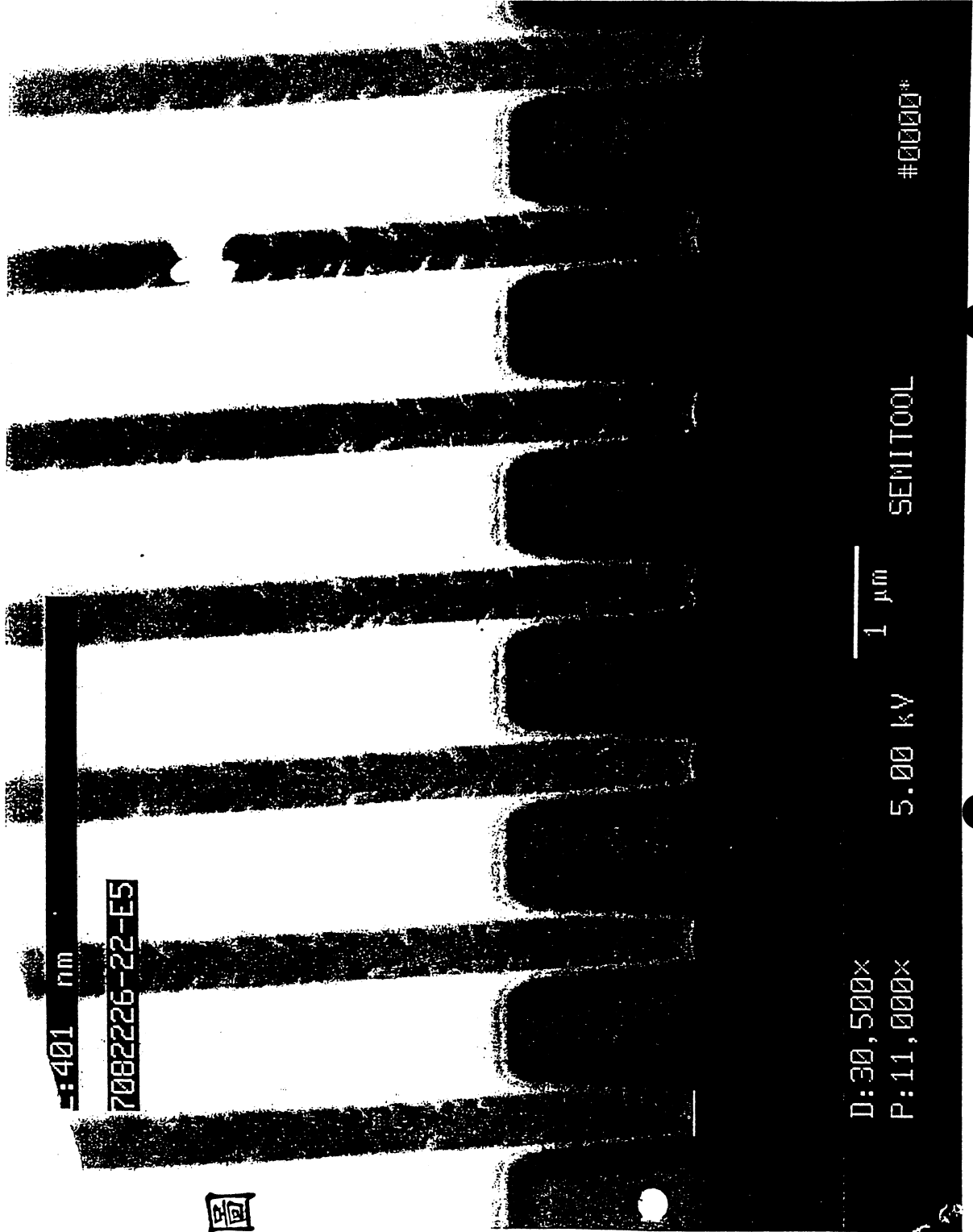




第 5 圖

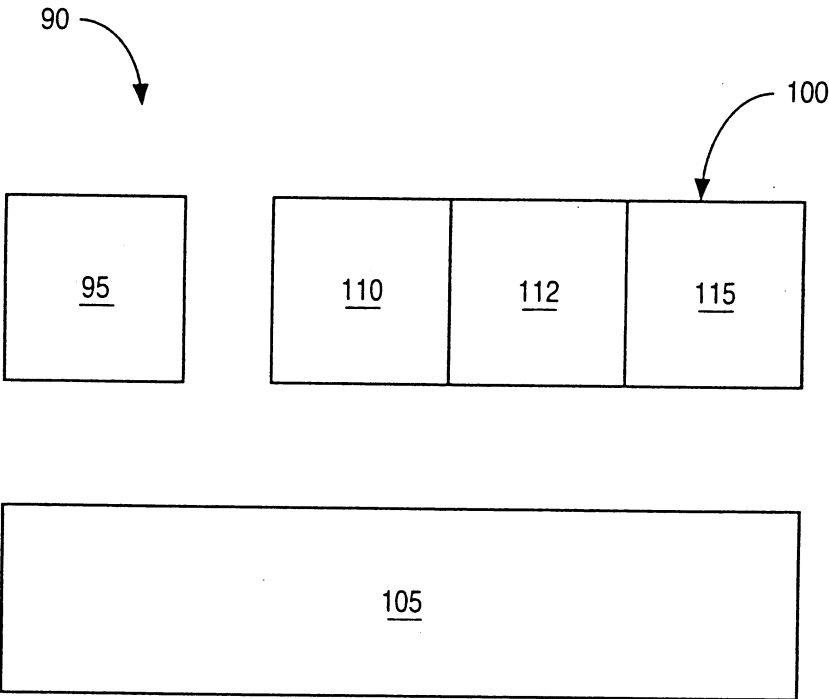


第 6A 圖



第 6B 圖

第 7 圖



修正本
專利 - 1223678
補充

申請日期	88. 3. 20
案 號	88104516
類 別	G25D 3/2

公告本

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 I223678		
一、發明 名稱	中 文	一種將金屬結構施加於工件上之方法、經處理之工件及電鍍用的溶液
	英 文	Process for applying a metal structure to a workpiece, the treated workpiece and a solution for electroplating copper
二、發明 創作人	姓 名	陳 玲 玲
	國 籍	美 國
	住、居所	美國,蒙大拿州 59901,卡利斯貝爾,霍松路 121 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	薛米屠爾公司
	國 籍	美 國
	住、居所 (事務所)	美國,蒙大拿州 59901,卡利斯貝爾,西瑞色夫路 655 號
	代 表 人 姓 名	格利格里 L · 柏京斯

五、發明說明 (18)

可使用諸如由 Semitool, Inc., of Kalispell, MT 所購得之型號為 LT-210™ 或 Equinox™ 的電鍍工具執行。

數個改良可在未悖離前述系統的基本教導下進行。雖然本發明已參考一個或多個特殊實施例而實質詳細地說明，但熟習本技藝之人士應可瞭解地是：若干改變可於未悖離如列於所附申請專利範圍之本發明的範疇及精神下為之。

圖式主要元件符號說明

5	溝渠
8	介電層
10	阻障層
15	銅種子層
20	側壁上的孔洞或非連續種子層區域
21	尖端
22	側壁區域
25	裝置
30	半導體晶圓
35	電鍍溶液浴
40	接觸
45	電源供應器
50	陽極
55	擴散器
60	軸
65	介電質遮罩

公告本

A8
B8
C8
D8修正
年 月 日
93. 7. 1

六、申請專利範圍

1. 一種將金屬化互連結構施加於工件的方法，其包括：

(a) 使用第一沉積方法以形成一厚度為 $50\text{\AA}$ 至 $500\text{\AA}$ 之超薄銅種子層，該第一沉積方法固定(anchore)該超薄銅種子層為底層，該超薄銅種子層具有之物理性質可致使其一般不適於在金屬種子層上整體電解沉積金屬；

(b) 將工件在鹼性電解浴中以不同於第一沉積方法之方式接受電化學銅沈積製程，其中該電解浴具有與錯合劑錯合的銅離子，而使得額外的銅沈積於該超薄銅種子層上，藉此增強該種子層以提供增強的種子層；及

(c) 在電解沉積方法之沉積速率為實質上大於用於增強銅種子層之方法的沉積速率之條件下，電解沉積銅到增強的種子層上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)中所形成的超薄金屬種子層係以物理氣相沈積法形成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)中所形成的超薄金屬種子層具有少於或等於 $500\text{\AA}$ 的厚度。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中步驟(a)中所形成的超薄金屬種子層具有 $100\text{\AA}$ 至 $250\text{\AA}$ 的厚度。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中步驟(a)中所形成的超薄金屬種子層具有 $200\text{\AA}$ 的厚度。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鹼性電解浴具有至少 9.0 的 pH 值。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電解浴中的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

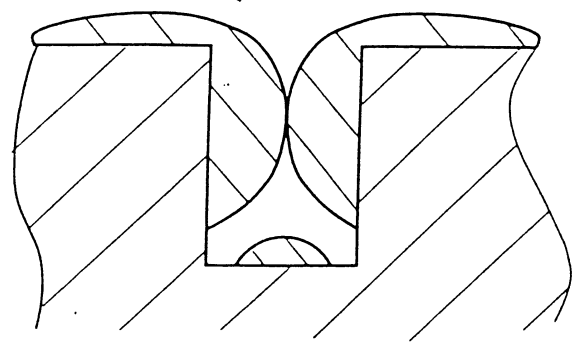
線

88.11.-4

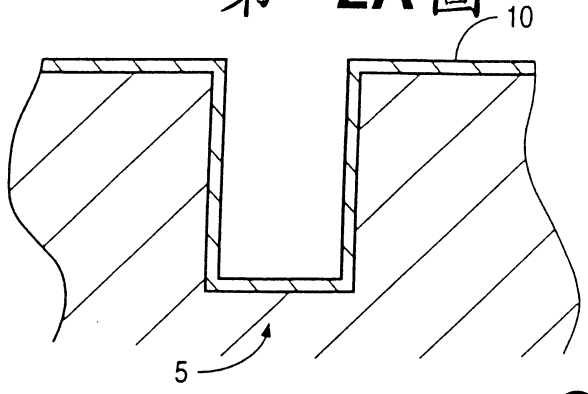
公告本

1/10

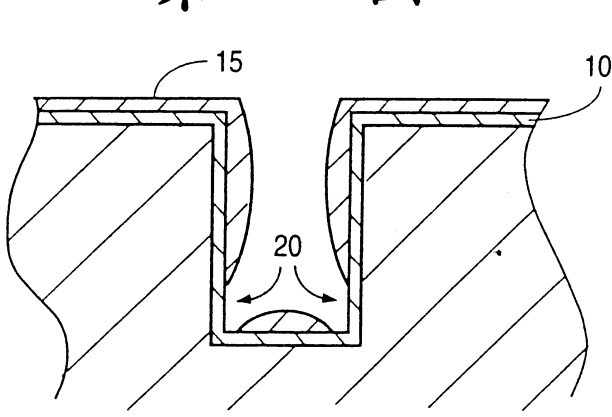
第 1 圖



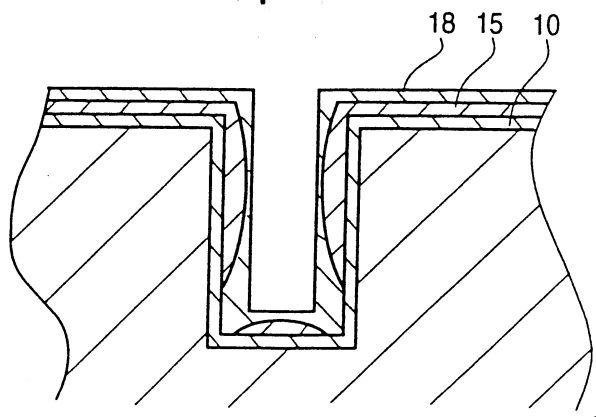
第 2A 圖



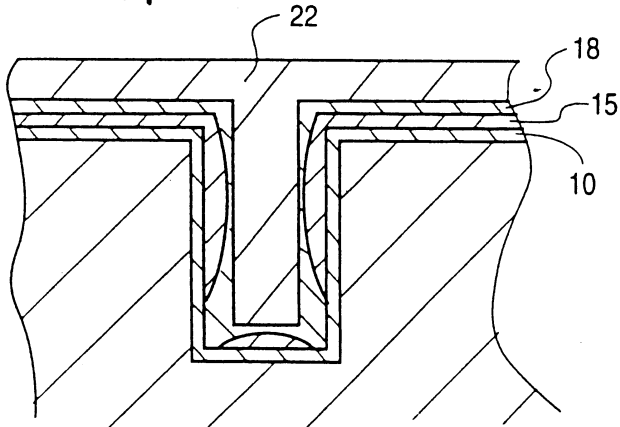
第 2B 圖



第 2C 圖



第 2D 圖



第 2E 圖

