

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

H01L 23/522 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

G23C 18/34 (2006.01)

[21] 申请号 200610132035.6

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1933143A

[22] 申请日 2002.5.30

[21] 申请号 200610132035.6

分案原申请号 02811119.2

[30] 优先权

[32] 2001.6.1 [33] JP [31] 2001-167355

[32] 2001.6.13 [33] JP [31] 2001-179341

[71] 申请人 株式会社荏原制作所

地址 日本东京

[72] 发明人 井上裕章 中村宪二 松本守治

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 王永刚

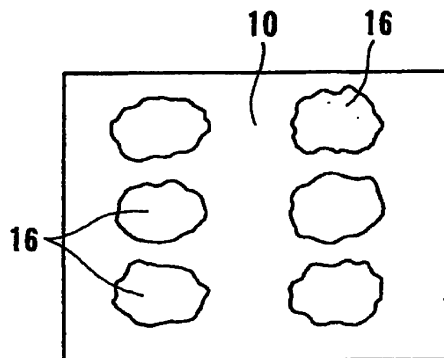
权利要求书2页 说明书20页 附图7页

[54] 发明名称

无电电镀溶液及半导体器件

[57] 摘要

本发明涉及用于形成保护膜的无电电镀液，该保护膜用于选择性保护半导体器件暴露互连的表面，而半导体器件具有如下的嵌入互连结构，其中电导体，如铜或银，嵌入在精细的凹槽内用于在半导体衬底表面上形成互连。本发明还涉及一种半导体器件，其中暴露互连的表面用保护膜选择性地加以保护。无电电镀液含有钴离子、络合剂和不含碱金属的还原剂。



1. 一种半导体器件，包括：

由铜、铜合金、银或银合金制成的互连，嵌入在绝缘膜的表面的沟槽中，其中所述沟槽被阻挡层覆盖；以及

保护膜，具有 0.1-500nm 的厚度，所述保护膜选择性地覆盖所述互连的暴露的表面，所述保护膜用无电电镀液而不使用钯通过无电电镀处理形成，所述无电电镀液包含：

- (i) 钴离子；
- (ii) 络合剂；和
- (iii) 无碱金属的烷基胺硼烷。

2. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中所述无电电镀液进一步包括下列中的至少一种：

- (i) 从一种或多种重金属化合物和硫化物中选出的稳定剂，和
- (ii) 表面活性剂。

3. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中所述无电电镀液具有无碱金属的 pH 调节剂。

4. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中所述保护膜具有 10nm-100nm 的厚度。

5. 一种半导体器件，包括：

由铜、铜合金、银或银合金制成的互连，嵌入在绝缘膜的表面的沟槽中，其中所述沟槽被阻挡层覆盖；以及

保护膜，具有 0.1-500nm 的厚度，所述保护膜选择性地覆盖所述互连的暴露的表面，所述保护膜用无电电镀液而不使用钯通过无电电镀处理形成，所述无电电镀液包含：

- (i) 钴离子；
- (ii) 络合剂；
- (iii) 含难熔金属的化合物；和
- (iv) 无碱金属的烷基胺硼烷。

6. 根据权利要求 5 的半导体器件，其中所述难熔金属包括钨和钼中的至少一种。

7. 根据权利要求 5 的半导体器件，其中所述无电电镀液进一步包括下列中的至少一种：

- (i) 从一种或多种重金属化合物和硫化物中选出的稳定剂，和
- (ii) 表面活性剂。

8. 根据权利要求 5 的半导体器件，其中所述无电电镀液具有无碱金属的 pH 调节剂。

9. 根据权利要求 5 的半导体器件，其中所述保护膜具有 10nm-100nm 的厚度。

无电电镀溶液及半导体器件

本申请是申请日为 2002 年 5 月 30 日的中国专利申请 02811119.2 的分案申请。

技术领域

本发明涉及无电电镀 (electroless-plating) 溶液和半导体器件。更明确地讲, 本发明涉及用于形成保护膜的无电电镀溶液, 该保护膜用于选择性保护半导体器件暴露的互连的表面, 而半导体器件具有如下的嵌入互连结构, 其中电导体, 如铜或银, 嵌入在精细的凹槽内用于在半导体衬底或类似物的表面上形成互连。本发明还涉及一种半导体器件, 其中暴露的互连的表面用保护膜选择性加以保护。

背景技术

作为用于在半导体器件内形成互连的处理, 即所谓的“镶嵌处理” (damascene process), 已经有了实际的应用, 其包括用金属 (电导体) 填充互连的沟槽和接触孔。根据该处理, 铝, 或者更近期使用的金属如铜或银, 嵌入在互连的沟槽和接触孔内, 其预先形成于半导体衬底的级间 (interlevel) 电介质内。之后通过化学机械抛光 (CMP) 除去多余的金属从而使衬底表面平整。

近些年来, 出现了一个明显的趋势, 就是不再使用铝或铝合金作为在半导体衬底上形成互连电路的材料, 而是使用具有低电阻和高电迁移阻抗的铜 (Cu)。铜互连通常通过用铜填充形成于衬底表面内的精细凹槽而形成。已知有多种用于制造该铜互连的方法, 包括 CVD、溅射和电镀。根据这些技术中的任何一种, 铜膜在衬底的几乎整个表面上形成, 接着通过 CMP 除去不需要的铜。

在通过该种处理形成互连的实例中, 嵌入互连在平整处理之后

具有暴露表面。当另外的嵌入互连在这种半导体衬底的互连-暴露表面上形成时，可能会遇到如下的问题。例如，在下一个级间电介质形成处理中形成新的 SiO_2 期间，先形成连接的暴露表面可能会氧化。进一步，在腐蚀 SiO_2 层形成互连孔时，暴露在互连孔底部上的先形成互连可能会被腐蚀剂、剥落的抗蚀剂等污染。

为了避免这些问题，传统的做法是不仅在暴露互连的半导体衬底表面区域上，而且在衬底的整个表面上都形成 SiN 或类似物的保护层，借此防止暴露互连被腐蚀剂等污染。

然而，在具有嵌入互连结构的半导体器件内，在半导体衬底的整个表面上都提供 SiN 或类似物的保护膜会提高级间电介质的介电常数，从而导致即使使用低电阻材料如铜或银制造互连也会使互连延迟，结果减弱半导体器件的性能。

有鉴于此，有人提出了选择性覆盖暴露互连的表面，用对互连材料如铜或银具有高粘附性且电阻率 (ρ) 低的合金膜来保护互连。合金膜通过例如无电电镀而获得。

然而，通过无电电镀来提供该保护合金膜会有如下的与通常用作无电电镀还原剂的次磷酸钠相联系的问题：

1) 还原剂中含有钠会导致半导体器件被碱金属污染。

2) 当用次磷酸钠作为还原剂时，就不可能对铜或类似物施加氧化性电流。这就必须向铜或类似物提供钯催化剂，从而增加了处理步骤降低了产量。

3) 向铜或类似物提供钯催化剂，原理上，铜或类似物的下方互连会被钯所替代，从而导致形成无用的互连，结果降低了互连的稳定性。

4) 因为钯具有向铜或类似物扩散的性质，提供钯催化剂会提高互连的电阻。

5) 除了在形成互连的区域上，镀膜可能还会沉积在绝缘膜上，使得难以执行所预期的选择性镀膜。

发明内容

本发明是鉴于相关技术中的上述缺点而制得的。因此本发明的目的在于提供一种无电电镀溶液，其能够形成只选择性覆盖互连的表面从而保护互连的镀膜（保护膜），而不会导致任何碱金属污染及无用互连的形成，并且提供一种半导体器件，其中暴露互连选择性地用保护膜加以保护。

为了获得上述目的，本发明提供了一种无电电镀液，用于在半导体器件，其具有嵌入互连结构，在暴露的互连的表面上选择性形成镀膜，该无电电镀液包括钴离子、络合剂（complexing agent）和无碱金属的还原剂。

使用无碱金属还原剂能够避免半导体器件被碱金属污染。

烷基胺硼烷（alkylamine borane）可以用作无碱金属的还原剂。使用这种还原剂就可能对铜或铜合金，银或银合金施加氧化电流，从而能够直接进行无电电镀。进一步，使用无碱金属的烷基胺硼烷能够防止半导体器件被碱金属污染，此外还有可能在不使用钯催化剂的条件下进行无电电镀。

烷基胺硼烷的特别实例可以包括二甲基胺硼烷、二乙基胺硼烷和三甲基胺硼烷。

无电电镀液可以进一步含有至少一种稳定剂，其从一种或多种重金属化合物和硫化物中选择，和表面活性剂。

无电电镀液的 pH 值优选地用无碱金属的 pH 调节剂调节在 5-14 的范围内。使用无碱金属的 pH 调节剂，如氨水或氢氧化季铵，能够保持无电电镀溶液无碱金属。镀液的 pH 值优选地为 6-10。

本发明进一步提供了用于在半导体器件暴露互连的表面上选择性形成镀膜的无电电镀液，该半导体器件具有嵌入互连结构，该无电电镀溶液包括钴离子、络合剂、含有难熔金属的化合物和无碱金属的还原剂。

钨和钼的至少一种可以用作难熔金属。还原剂可以是烷基胺硼烷。通过使用该种化合物，无电电镀液可以提供 Co-W-B 合金、Co-

Mo-B 合金或 Co-Mo-W-B 合金的保护膜以覆盖暴露互连的表面。

本发明进一步提供了一种半导体器件，其具有铜或铜合金、或者银或银合金互连的嵌入互连结构，其中暴露互连的表面用保护膜选择性加以覆盖，保护膜用无电电镀液通过无电电镀处理而形成，无电电镀液包括钴离子、络合剂和无碱金属的还原剂。

通过这样选择性地覆盖互连表面和用对银或铜具有高粘附性且电阻率 (ρ) 低的合金保护膜保护互连，便能够抑制半导体器件，其具有嵌入互连结构，级间电介质介电常数的增加。进一步，使用低电阻材料如银或铜作为互连材料，能够实现半导体的加速和增浓。

本发明进一步提供了一种具有嵌入互连结构的半导体器件，其中暴露互连的表面用含钴金属的保护膜选择性地加以覆盖。金属膜的厚度优选地为 0.1-500nm。

本发明进一步提供了一种具有嵌入互连结构的半导体器件，其中暴露互连的表面用含钴和难熔金属的合金选择性地加以覆盖。难熔金属优选地为钨和钼中的至少一种。

本发明提供了一种用于制造半导体器件的方法，包括：用无电电镀液在具有嵌入互连结构的半导体衬底上进行无电电镀从而在该半导体衬底互连的表面上选择性形成镀膜保护层；其中无电电镀液包括钴离子、络合剂和无碱金属的还原剂。

本发明进一步提供了一种用于制造半导体器件的方法，包括：用无电电镀液在具有嵌入互连结构的半导体衬底上进行无电电镀从而在该半导体衬底互连的表面上选择性形成镀膜保护层；其中无电电镀液包括钴离子、络合剂、含有难熔金属的化合物和无碱金属的还原剂。

合金的实例包括 Co-B 合金、Co-P 合金、Co-W-B 合金、Co-W-P 合金、Co-Mo-B 合金、Co-Mo-P 合金、Co-W-Mo-B 合金、Co-W-Mo-P 合金、Co-Ti-B 合金、Co-Ti-P 合金、Co-Ta-B 合金、Co-Ta-P 合金、Co-Ti-Ta-B 合金、Co-Ti-Ta-P 合金、Co-Ti-W-B 合金、Co-Ti-W-P 合金、Co-Ti-Mo-B 合金、Co-Ti-Mo-P 合金、Co-Ti-Ta-B 合

金、Co-Ti-Ta-P 合金、Co-Ta-W-B 合金、Co-Ta-W-P 合金、Co-Ta-Mo-B 合金、Co-Ta-Mo-P 合金、Co-Ti-W-Mo-B 合金、Co-Ti-W-Mo-P 合金、Co-Ta-W-Mo-B 合金、Co-Ta-W-Mo-P 合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-B 合金和 Co-Ti-Ta-W-Mo-P 合金。

附图说明

图 1A-C 按照处理顺序图解了根据本发明在半导体器件中形成铜互连的实例；

图 2 是无电电镀器件实例的概图；

图 3 是无电电镀器件另一个实例的概图；

图 4 是根据本发明用于制造半导体器件的半导体制造装置实例的平面图；

图 5 是根据本发明用于制造半导体器件的半导体制造装置另一个实例的平面图；

图 6 是根据本发明用于制造半导体器件的半导体制造装置再一个实例的平面图；

图 7A 和 7B 是在示例中获得的测试样品 SEM 图象的简图；和

图 8A 和 8B 是在对照示例中获得的测试样品 SEM 图象的简图。

具体实施方式

现在参考附图说明本发明的优选实施例。

图 1A-2C 按照处理步骤的顺序图解了根据本发明在半导体器件中形成铜互连的实例。如图 1A 所示， SiO_2 绝缘膜 2 沉积在导电层 1a 上，其形成于承受半导体器件的半导体基板上。互连的接触孔 3 和沟槽 4 通过光刻/蚀刻技术形成于绝缘膜 2 内。之后，TaN 或类似物的阻挡层(barrier layer)在整个表面上形成，作为电镀电供应层的铜籽晶层(copper seed layer) 6 通过溅射或类似方法而在阻挡层 5 上形成。

而后,如图 1B 所示,在半导体衬底 W 的表面上进行铜镀从而用铜填充接触孔 3 和沟槽 4,同时在绝缘膜 2 上沉积铜膜 7。之后,绝缘层 2 上的铜膜 7 和阻挡层 5 通过化学机械抛光(CMP)而去除,从而使填充互连接触孔 3 和沟槽 4 的铜膜 7 的表面和绝缘膜 2 的表面基本上位于同一平面。由铜籽晶层 6 和铜膜 7 构成的互连 8,如图 1C 所示,便形成于绝缘层 2 内。

接着,在半导体衬底 W 的表面上进行无电电镀,从而在互连 8 的暴露表面上选择性地形成由合金膜构成的保护膜 9,借此保护互连 8。保护膜 9 的厚度通常为 0.1-500nm,优选地为 1-200nm,更优选地为 10-100nm。

保护膜通过例如使用含钴离子、络合剂、pH 缓冲液、pH 调节剂和用作还原剂的烷基胺硼烷的无电电镀液而形成,或者用进一步含有难熔(高熔点)金属如钨和钼的镀液,并将半导体衬底 W 表面浸泡在镀液中。

如果需要,镀液可以进一步含有至少一种稳定剂,其从一种或多种重金属化合物和硫化物中选择,和表面活性剂。进一步,用 pH 调节剂如氨水或氢氧化季铵将镀液的 pH 值优选地调节在 5-14,更优选地为 6-10。镀液的温度通常为 30-90℃,优选地为 40-80℃。

通过提供保护性膜 9 来保护互连 8,则在其上形成另外的嵌入互连结构时,能够在下一个级间电介质形成处理中形成新的 SiO₂ 期间防止互连表面发生氧化,并防止在腐蚀 SiO₂ 层时互连被腐蚀剂、剥落的抗蚀剂等污染。

使用含钴离子、络合剂、pH 缓冲液、pH 调节剂和用作还原剂的烷基胺硼烷的镀液,提供了由 Co-B 合金膜构成的保护膜 9。使用进一步含有难熔金属,如钨和钼,的镀液,提供了由 Co-W-B 合金膜、Co-Mo-B 合金膜或 Co-Mo-W-B 合金膜构成的保护膜。

通过选择性覆盖互连 8 的表面和用保护膜 9 保护互连 8,其中保护膜 9 由对作为互连材料的铜具有高粘附性且具有低电阻率(ρ)的合金膜构成,能够抑制半导体器件级间电介质介电常数的提高,其中

该半导体器件具有嵌入互连结构。进一步，使用低电阻材料铜作为互连材料能够实现半导体的加速和增浓。

尽管该实例显示的是使用铜作为互连材料，但铜合金、银或银合金也可以使用。

镀液中所含的钴离子可以由钴盐提供，例如硫酸钴、氯化钴或醋酸钴。钴离子的含量通常为 0.001-1mol/L，优选地为 0.01-0.3mol/L。

络合剂特别的实例可以包括羧酸，例如醋酸，及其盐；氧羧基羧酸（oxycarboxylic acid），例如酒石酸和柠檬酸，及其盐；胺基羧酸（aminocarboxylic acid），例如氨基乙酸，及其盐。这些化合物可以单独使用或者作为两种或两种以上的混合物使用。络合剂的总量通常为 0.001-1.5mol/L，优选地为 0.01-1.0mol/L。

关于 pH 缓冲液，任何不含钠或任何其他碱金属的缓冲液都可以使用。硫酸铵、氯化铵和硼酸可以作为特别的实例。所用 pH 缓冲液的含量通常为 0.01-1.5mol/L，优选地为 0.1-1mol/L。

关于 pH 调节剂，任何不含钠或任何其他碱金属的 pH 调节剂都可以使用。氨水和氢氧化四甲基铵（TMAH）可以作为特别的实例。通过使用 pH 调节剂，镀液的 pH 通常可以调节在 5-14，优选地为 6-10。

同样地，还原剂也应当不含钠或任何其他碱金属。优选地是使用烷基胺硼烷。作为烷基胺硼烷，会提到的是二甲基胺硼烷（DMAB）和二乙基胺硼烷。所用还原剂的含量通常为 0.01-1mol/L，优选地为 0.01-0.5mol/L。

含难熔金属的化合物的实例可以包括钨酸、钼酸及其盐；和杂多酸（heteropoly acid），例如磷钨酸（例如 $H_3(PW_{12}P_{40}) \cdot nH_2O$ ），及其盐。当保护膜不是用无电电镀形成时也可以使用 Ti 或 Ta。所用含难熔金属的化合物的含量通常为 0.001-1mol/L，优选地为 0.01-0.1mol/L。钴/难熔金属合金的实例包括 Co-B 合金、Co-P 合金、Co-W-B 合金、Co-W-P 合金、Co-Mo-B 合金、

Co-Mo-P 合金、Co-W-Mo-B 合金、Co-W-Mo-P 合金、Co-Ti-B 合金、Co-Ti-P 合金、Co-Ta-B 合金、Co-Ta-P 合金、Co-Ti-Ta-B 合金、Co-Ti-Ta-P 合金、Co-Ti-W-B 合金、Co-Ti-W-P 合金、Co-Ti-Mo-B 合金、Co-Ti-Mo-P 合金、Co-Ti-Ta-B 合金、Co-Ti-Ta-P 合金、Co-Ta-W-B 合金、Co-Ta-W-P 合金、Co-Ta-Mo-B 合金、Co-Ta-Mo-P 合金、Co-Ti-W-Mo-B 合金、Co-Ti-W-Mo-P 合金、Co-Ta-W-Mo-B 合金、Co-Ta-W-Mo-P 合金、Co-Ti-Ta-W-Mo-B 合金和 Co-Ti-Ta-W-Mo-P 合金。其中，根据本发明，在无电电镀中特别优选地使用含钨和/或钼的合金。因为不含有碱金属，含硼或磷的合金也属于可用范围。含 Ti 或 Ta 的合金在非无电电镀处理中使用。

除了上面所提到的化合物，其它已知的添加剂也可以加入到镀液中。可用添加剂的实例包括镀液稳定剂 (bath stabilizer)，其可以是重金属化合物，例如铅化合物、硫化合物如硫氰酸盐、或其混合物，和阴离子、阳离子或非离子型表面活性剂。

如上所述，优选地使用无钠的烷基胺硼烷作为还原剂。使用烷基胺硼烷使得有可能对铜、铜合金、银或银合金施加氧化电流，从而避免钯催化剂的使用，从而能够直接进行无电电镀，并且能够防止半导体器件被碱金属污染。因此，无电电镀液，其使用烷基胺硼烷作为还原剂，使得有可能通过将半导体器件表面浸入镀液中而进行无电电镀，而无须施加钯催化剂。这能够减少所需要的处理步骤从而提高产量，防止由于钯替代而导致的铜互连内无用互连的形成和避免由钯扩散所导致的互连阻抗的提高。

进一步地，已经发现在使用含以烷基胺硼烷作为还原剂的镀液进行无电电镀时，镀膜选择性地沉积在铜或银上。这便能够选择性地只镀覆互连区域。

图 2 是无电电镀装置的概要结构图。如图 2 所示，该无电电镀装置包括固定装置 11，其用于将半导体衬底 W 固定在其上表面；坝阻部件 (dam member) (镀液承载机构) 31，其用于接触由固定装置 11 固定的半导体衬底 W 待镀覆表面 (上表面) 的外周边缘部分以

密封该外周边缘部分；和喷头（无电电镀液（散射）供应装置）41，其用于向待镀覆表面提供镀液（无电电镀液），其中待镀覆表面属于外周边缘部分用坝阻部件 31 密封的半导体衬底 W。无电电镀装置进一步包括清洗液供应装置 51，其设置在固定装置的上侧外周边缘附近用于向半导体衬底 W 的待镀覆表面供应清洗液；回收容器 61，其用于回收释放的清洗液或类似物（镀废液）；镀液回收喷嘴 65，其用于吸入和回收保留在半导体衬底 W 上的镀液；和电动机（旋转驱动装置）M，其用于旋转驱动固定装置 11。

固定装置 11 在其上表面上具有用于置放和固定半导体衬底 W 的衬底置放部分 13。衬底置放部分 13 适合于引入和固定半导体衬底 W。特别地，衬底置放部分 13 具有真空吸引机构（未显示），用于通过真空吸力将半导体衬底 W 吸引在其背部。平面状的背部加热器（加热装置）15 对半导体衬底 W 的待镀覆表面从底部进行加热以保持其温暖，并且安装在半导体置放部分 13 的背面。背部加热器 15 由例如橡胶加热器构成。该固定装置 11 通过电动机 M 进行旋转，并通过提升装置（未显示）而实现垂直运动。

坝阻部件 31 呈圆柱形，在其下部安装有密封部分 33 用于密封半导体衬底 W 的外周边缘，安装坝阻部件是为了避免发生从图示位置的垂直移动。

喷头 41 是如下的一种结构，在其前端安装有许多适合于以淋浴形式散射所提供的镀液、并适合于将镀液基本上均匀地提供到半导体衬底 W 待镀覆表面的喷嘴。清洗液供应装置 51 具有适合于从喷嘴 53 喷射清洗液的结构。

镀液回收喷嘴 65 适合于向上、向下和摇摆运动，镀液回收喷嘴 65 的前端适合于向内降低，从而低于位于半导体衬底 W 边缘部分上表面上的坝阻部件 31，并适合于吸入半导体衬底 W 上的镀液。

下面说明无电电镀装置的操作。首先，固定装置 11 从图示位置降低从而在固定装置 11 和坝阻部件 31 之间提供具有预先确定尺寸的缝隙，半导体衬底 W 位于并固定于衬底置放部分 13 上。例如用 8 英

寸的晶片作为半导体衬底 W。

然后，提升固定装置 11 并使其上表面与坝阻部件 31 的下表面相接触，如图 2 所示，且半导体衬底 W 的外周边缘用坝阻部件 31 的密封部分 33 加以密封。此时，半导体衬底 W 的表面处于开放状态。

然后，半导体衬底 W 本身通过背部加热器 15 而直接加热，同时从喷头 41 注入镀液并将镀液倾倒入于半导体衬底 W 的基本整个表面上。因为半导体衬底 W 的表面被坝阻部件 31 包围，倾倒的镀液都会保留在半导体衬底 W 的表面上。所提供镀液的量可以为小量，在半导体衬底 W 的表面上为 1mm 厚（大约 30ml）。保留在待镀表面上的镀液深度可以为 10mm 或者更少，甚至和本实施例一样为 1mm。如果提供少量的镀液就已足够，用于加热镀液的加热装置可以为小尺寸。

如果半导体衬底 W 本身适合于被加热，那么需要大量电能消耗进行加热的镀液温度就不需要提升到这么高。这是优选的，因为能够减少电能消耗，并且能够防止镀液性能的改变。用于加热半导体 W 本身的电能消耗可以较小，储存在半导体衬底 W 上的镀液量也较小。这样，就能够容易地通过背部加热器 15 对半导体衬底 W 进行加保温，且背部加热器 15 的容积可以较小，装置能够制得紧凑。如果使用直接冷却半导体衬底 W 本身的装置，就可以在镀覆期间进行加热与冷却的转换以改变镀覆条件。因为半导体衬底上保留的镀液的量较小，温度控制可以具有很高的灵敏性。

半导体衬底 W 瞬时用电动机 M 加以旋转，从而对待镀表面进行均匀的液体润湿，然后在如下条件下对待镀表面进行镀覆，即半导体衬底 W 处于静止状态。特别地，半导体衬底 W 以 100rpm 或者更低的转速旋转 1 秒钟，从而使镀液均匀地润湿半导体衬底 W 的待镀覆表面。然后保持半导体衬底 W 处于静止，进行 1 分钟的无电电镀。瞬时旋转时间最长为 10 秒或者更少。

完成镀覆处理之后，镀液回收喷嘴 65 的前端降低到接近位于半导体衬底 W 的外周边缘部分的坝阻部件 31 的内部区域，以吸入镀

液。此时，如果半导体衬底 W 以例如 100rpm 或者更低的旋转速度加以旋转，保留在半导体衬底 W 上的镀液能够在离心力的作用下聚集在坝阻部件 31 部分内，其位于半导体衬底 W 的外周边缘部分，从而能够以良好的效率和较高的回收速度进行镀液回收。降低固定装置 11 以分离半导体衬底 W 与坝阻部件 31。半导体衬底 W 开始旋转时，清洗液（超纯水）从清洗液供应装置 51 的喷嘴 53 喷射到半导体衬底 W 的镀覆表面上以冷却镀覆表面，并同时稀释和清洗，借此停止无电电镀反应。此时，从喷嘴 53 喷射的清洗液可以供应到坝阻部件 31 从而同时对坝阻部件 31 进行清洗。此时，镀覆废液回收到回收容器 61 内并释放。

镀液一旦使用便不再重新利用，而是丢掉。如上所述，该装置所使用的镀液量与先前技术相比可以非常地小。这样，所释放的镀液量也很小甚至无须重新使用。在一些情况下，可以不安装镀液回收喷嘴 65，所使用的镀液可以作为镀废液而与清洗液一起回收在回收容器 61 内。

然后，半导体衬底 W 用电动机 M 以高速加以旋转从而利用自旋脱水，然后将半导体衬底 W 从固定装置 11 上移开。

图 3 是另一个无电电镀装置的概要结构图。图 3 的实例与前述图 2 所示的无电电镀装置不同之处在于，不在固定装置 11 内安装背部加热器 15，而是在固定装置 11 的上面安置灯加热器（加热装置）17，灯加热器 17 和淋浴头 41-1 整合在一起。例如同心地安装多个具有不同半径的环状灯加热器 17，淋浴头 41-2 的许多喷嘴 43-2 从灯加热器 17 之间的缝隙呈环状开放。灯加热器 17 可以由单一的螺旋形灯加热器构成，或者可以由其它具有各种结构和排列的灯加热器构成。

利用该结构，镀液能够从每个喷嘴 43-2 基本上均匀地以淋浴形式供应到半导体衬底 W 的待镀覆表面。进一步，半导体衬底 W 的加热和保温能够通过灯加热器 17 直接均匀地加以执行。灯加热器 17 不仅加热半导体衬底 W 和镀液，还加热周围空气，从而在半导体衬底 W 上显示保温效应。

通过灯加热器 17 直接加热半导体衬底 W 需要功率消耗相对较大的灯加热器。在该灯加热器 17 的位置，功率消耗相对较小的灯加热器 17 和图 2 所示的背部加热器 15 可以联合使用从而主要用背部加热器加热半导体衬底 W，并主要用灯加热器 17 对镀液和周围空气进行保温。通过与上述实施例相同的方式，可以安装用于直接和或间接冷却半导体衬底 W 的装置执行温度控制。

图 4 是半导体制造装置实例的平面图，其用于制造根据本发明的半导体器件。半导体制造装置包括容纳盒 (cassette) 201-1 的加载/卸载部分 201、第一镀覆设备 202、第一机器人 (robot) 203、回收设备 205 和 206、第二清洗设备 207、第二机器人 208、第一清洗设备 209、第二镀覆设备 227、第一抛光设备 210 和第二抛光设备 211。进一步，在第一机器人 203 附近安装有前/后镀膜厚度测量设备 212，其用于在镀覆前后测量镀膜的厚度，和干燥状态膜厚度测量设备 213，其用于在抛光后测量半导体衬底 W 上干燥状态的膜的厚度。

第一抛光设备 210 具有抛光台 210-1、顶圈 (top ring) 210-2、顶圈头 210-3、膜厚度测量设备 210-4 和推动器 210-5。第二抛光设备 211 具有抛光台 211-1、顶圈 211-2、顶圈头 211-3、膜厚度测量设备 211-4 和推动器 211-5。

下面说明该装置内的处理步骤。

首先，将容纳半导体衬底 W 的盒 201-1 放置于装载/卸载部分 201 的装载部分上，其中在每个半导体衬底 W 上形成铜籽晶层 6 (见图 1A)。半导体衬底用第一机器人 203 取出，并通过第一镀覆设备 202 形成铜膜 7 (见图 1B)。铜膜 7 的形成是通过对半导体衬底 W 的表面进行亲水性处理然后再镀铜而执行的。然后进行漂洗或清洗。如果空闲一些时间则可以进行干燥。当半导体衬底 W 用第一机器人 203 取出时，镀铜膜 7 的膜厚度用镀前和镀后膜厚度测量装置 212 加以测量。将测量结果作为记录数据记录在半导体衬底 W 上并用于判断第一镀覆设备 202 的异常。测量膜厚度之后，第一机器人 203 将半

导体衬底 W 传递到翻转设备 205，在其中对半导体衬底 W 加以翻转。

然后，第二机器人 208 从翻转设备 205 携取半导体衬底 W，并将其放置在推动器 210-5 或 211-5 上。然后顶圈 210-2 或 211-2 通过吸取而固定半导体衬底，并将其传递到抛光台 210-1 或 211-1 上，然后将其压向抛光台 210-1 或 211-1 的抛光表面从而执行抛光。

完成抛光之后，顶圈 210-2 或 211-2 将半导体衬底 W 返回到推动器 210-5 或 211-5。第二机器人 208 携取半导体衬底 W，并将其携带到第一清洗设备 209 内。此时，可以向推动器 210-5 或 211-5 上的半导体衬底 W 的表面和背面喷射化学液以去除颗粒或使得颗粒难以粘附在上面。

在第一清洗设备 209 中擦净和清洗半导体衬底 W 的表面和背面。通过 PVA 轧辊海绵用含纯水的清洗水擦净和清洗半导体衬底 W 的表面和背面，这主要是为了除去颗粒，其中纯水内加入了表面活性剂、螯合剂或 pH 调节剂。强化学液如 DHF 射向半导体衬底 W 的背面以腐蚀扩散的铜。如果不存在铜扩散的问题，半导体衬底 W 的背面通过 PVA 轧辊海绵用与处理表面相同的化学液擦净和清洗。

清洗后，第二机器人 208 携取半导体衬底 W，并将其传递到翻转设备 206，在该处翻转半导体衬底 W。第二机器人 208 再次携取半导体衬底 W 并将其传递到第二镀覆设备 227，其由例如图 2 或图 3 所示的无电电镀设备构成。在第二镀覆设备 227 中，半导体衬底 W 的表面浸没在镀液中，例如上述的无电电镀液，从而合金保护膜 9 选择性地互连 8 的暴露表面上形成（见图 1C）。之后，第二机器人 208 携取半导体衬底 W，并将其传递到翻转设备 206，在该处翻转半导体衬底 W，然后将半导体衬底传递到第二清洗设备 207。在第二清洗设备中 207 中，将施加了超音速振动的兆声水（megasonic water）射向半导体衬底 W 的表面以清洗表面。此时，表面可以通过笔型海绵用含纯水的清洗液加以清洗，纯水中添加有表面活性剂、螯合剂或 pH 调节剂。之后，通过离心脱水干燥半导体衬底 W。

然后第二机器人 208 携取半导体衬底 W 并不加处理地将其传递到翻转设备 206。第一机器人 203 将半导体衬底 W 携取到翻转设备 206。在如下的情况下，即在用安装在抛光台 210-1 或 211-1 附近的膜厚度测量装置 210-4 或 211-4 测量完膜厚度之后，半导体衬底 W 通过放置在装载卸载部分 201 卸载部分内的盒 201-1 加以接收。在需要测量多层膜膜厚度的情况下，需要进行干燥状态下的测量。这样，膜的厚度使用干燥状态膜厚度测量装置 213 测量一次。

图 5 是半导体制造装置另一个实例的平面图，其用于根据本发明制造半导体衬底。利用图 4 的衬底处理装置，该半导体制造装置执行的衬底制造包括如下步骤：在其上有籽晶层 6 的半导体衬底 W 上形成铜膜 7，抛光衬底，在互连 8 上选择性形成保护膜 9，借此提供电路互连，其中互连 8 用保护膜选择性地加以保护。

在该半导体制造装置中，推动器分度器 (pusher indexer) 225 布置在靠近第一抛光装置 210 和第二抛光装置 211，衬底放置台 221、222 分别布置在第二清洗设备 207 和第二镀覆设备 227 附近，而机器人 223 (下文称之为第二机器人 223) 布置在第二镀覆设备 227 和第一镀覆设备 202 附近。进一步，机器人 224 (下文称之为第三机器人 224) 布置在第一清洗设备 209 和第二清洗设备 207 附近，而干燥状态膜厚度测量装置 213 布置在装载/卸载部分 201 和第一机器人 203 附近。

第一机器人 203 从放置在装载/卸载部分 201 装载部分上的盒 201-1 内携取其上具有籽晶层 6 的半导体衬底 W，并将其放置在衬底放置台 221 上。然后，第二机器人 223 将半导体衬底 W 传递到第一镀覆设备 202，在该处形成铜膜 7 (见图 1B)。第二机器人 223 传递其上形成有铜膜 7 的半导体衬底 W，并用镀覆前和镀覆后膜厚度测量装置 212 测量铜膜 7 的厚度。测量膜厚度之后，将半导体衬底携带到推动器分度器 225。

顶圈 210-2 或 211-2 通过吸取将半导体衬底 W 固定在推动器分度器 225 上，并将其传递到抛光台 210-1 或 211-1 进行抛光。抛光之

后，顶圈 210-2 或 211-2 将半导体衬底 2 传递到膜厚度测量装置 210-4 或 211-4 测量膜厚度。然后，顶圈 210-2 或 211-2 将半导体衬底 W 传递到推动器分度器 225 并将其放在上面。

然后，第三机器人 224 从推动器分度器 225 携取半导体衬底 W，并将其携带到第一清洗设备 209。在第一清洗单元 209 中清洗之后，第三机器人 223 携取已清洗的半导体衬底 W，并将其带到第二镀覆设备 227，在该处通过例如无电电镀在互连 8 的表面上选择性形成保护膜 9，借此保护互连 8（见图 1C）。之后，第三机器人 224 将半导体衬底 W 携带到第二清洗设备 207 内进行清洗和干燥，并将已清洗的半导体衬底 W 放置在衬底放置台 222 上。接着，第一机器人 203 携取半导体衬底 W 并将其携带到干燥状态膜厚度测量装置 213，在该处测量膜的厚度，然后将衬底放到盒 201-1 内，其位于装载/卸载部分 201 的卸载部分上。

图 6 是用于根据本发明制造半导体器件的半导体制造装置另一个实例的平面图。在该半导体制造装置中安装有阻挡层形成单元 111、籽晶层形成单元 112、镀膜形成单元 113、退火单元 114、第一清洗单元 115、斜面和背面清洗单元 116、具有例如如图 2 或图 3 所示无电电镀设备的盖帽涂镀单元（cap plating unit）117、第二清洗单元 118、第一校准器和膜厚度测量装置 141、第二校准器和膜厚度测量装置 142、第一衬底翻转设备 143、第二衬底翻转设备 144、衬底暂时放置台 145、第三膜厚度测量装置 146、装载/卸载单元 120、第一抛光装置 121、第二抛光装置 122、第一机器人 131、第二机器人 132、第三机器人 133 和第四机器人 134。膜厚度测量装置 141、142 和 146 是正面尺寸与其他单元（镀覆、清洗、退火单元和类似单元）相同的单元，因此可以互换。

在本实施例中，无电 Ru 镀装置能够用作阻挡层形成单元 111，无电铜镀装置能够用作籽晶层形成单元 112，而一个电镀装置用作镀膜形成单元 113。

下面说明该装置内的处理步骤。

首先，用第一机器人 131 将半导体衬底从放置于装载/卸载单元 120 上的盒 120a 中取出，并以待镀覆表面朝上的状态放置在第一校准器和膜厚度测量单元 141 内。为了给进行膜厚度测量的位置设定参考点，对膜厚度测量进行凹口校准（notch alignment），然后获得铜膜形成之前的半导体衬底上的膜厚度数据。

然后，用第一机器人 131 将半导体衬底传递到阻挡层形成单元 111。阻挡层形成单元 111 是用于通过无电 Ru 镀在半导体衬底上形成阻挡层的装置，而阻挡层形成单元 111 形成 Ru 膜作为用于阻止铜向半导体器件层间绝缘膜（例如 SiO_2 ）扩散的膜。清洗和干燥步骤之后卸下的半导体衬底通过第一机器人 131 而传递到第一校准器和膜厚度测量单元 141，在该处测量半导体衬底的膜厚度，例如阻挡层的膜厚度。

经过膜厚度测量之后的半导体衬底通过第二机器人 132 携带到籽晶层形成单元 112，籽晶层 6（见图 1A）通过无电 Cu 镀而在阻挡层上形成。清洗和干燥步骤之后卸下的半导体衬底通过第二机器人 132 传递到第二校准器和膜厚度测量单元 142，用于在半导体衬底传递到镀膜形成单元 113 之前确定凹口位置，然后对铜镀覆进行凹口校准。如果需要，在铜膜形成之前可以再次于膜厚度测量装置 142 内测量半导体衬底的膜厚度。

完成凹口校准的半导体衬底通过第三机器人 133 传递到镀膜形成单元 113，在该处对半导体衬底进行铜镀。清洗和干燥步骤之后卸下的半导体衬底通过第三机器人传递到斜面和背面清洗单元 116，在该处除去半导体衬底周围部分不需要的铜膜（籽晶层）。在斜面和背面清洗单元 116 中，斜面在预先设定的时间进行腐蚀，并用化学液如氢氟酸清洗粘附于半导体衬底背面的铜。此时，在将半导体衬底传递到斜面和背面清洗单元 116 之前，用第二校准器和膜厚度测量装置 142 测量半导体衬底的膜厚度，从而根据所获得结果获得镀覆形成的铜膜厚度值，斜面腐蚀时间可以任意地加以改变而进行腐蚀。斜面腐蚀所腐蚀的区域是相应于衬底周围边缘部分的区域，且其中没有电流

形成，或者是虽然形成了电流但不用作最终芯片的区域。斜面部分就被包含在该区域内。

在斜面和背面清洗单元 116 中的清洗和干燥步骤之后卸下的半导体衬底，通过第三机器人 133 传递到衬底翻转设备 143。在通过衬底翻转设备 143 翻转半导体衬底使得镀覆表面直接朝下之后，便通过第四机器人 134 将半导体衬底引入到退火单元 144 内，借此稳定互连部分。退火处理之前和/或之后，将半导体衬底携带到第二校准器和膜厚度测量单元 142，在该处测量形成于半导体衬底上的铜膜 7（见图 1B）的膜厚度。然后，通过第四机器人 134 将半导体衬底携带到第一抛光装置 121 内，对铜膜 7 和半导体衬底的籽晶层 6（见图 1A）进行抛光。

此时使用的是希望的研磨颗粒或类似物，但是也可以使用固定的研磨剂，从而防止凹陷并提高表面的平整度。完成主抛光之后，便通过第四机器人 134 将半导体衬底传递到第一清洗单元 115，在该处对其进行清洗。该清洗为洗擦清洗，其中长度与半导体衬底直径相同的轧辊放置于半导体衬底的表面和背面，旋转半导体衬底和轧辊，同时流过纯水或去离子水，借此对半导体衬底进行清洗。

在完成主抛光之后，半导体衬底通过第四机器人 134 传递到第二抛光装置 122，在该处对半导体衬底上的阻挡层 5 进行抛光。此时使用的是希望的研磨的颗粒，但也可以使用固定的研磨剂以阻止凹陷，并提高表面的平整度。完成第二抛光之后，用第四机器人 134 将半导体衬底再次传递到第一清洗单元 115，在该处进行洗擦清洗。完成清洗之后，通过第四机器人 134 将半导体衬底传递到第二衬底翻转设备 144，在该处翻转半导体衬底使得已镀覆表面直接朝上，然后通过第三机器人 133 将半导体衬底放置在衬底暂时放置台 145 上。

用第二机器人 132 将半导体衬底从衬底暂时放置台 145 传递到盖帽涂镀单元 117，在该处对互连 8 的表面进行例如镍硼镀覆（盖帽涂镀），以防止铜因大气而氧化。半导体衬底（其中在互连 8 的表面上通过盖帽涂镀形成了保护膜 9（见图 1C）以保护互连 8）通过第二

机器人 132 而传递到第三膜厚度测量设备 146，在该处测量铜膜的厚度。之后，半导体衬底通过第一机器人 131 而传递到第二清洗单元 118，在该处用纯水或去离子水清洗衬底。经过清洗的半导体衬底返回到装载/卸载单元 120 内的盒 120a。

实例

在绝缘膜内以预先确定的斜度形成尺寸为 $\Phi 0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ 深（高宽比：1.0）的孔洞。用铜填充该孔洞之后，通过 CMP 处理以平整该表面而制备出尺寸为 $3\text{cm} \times 4\text{cm}$ （具有 6 图形构造（6-pattern formation））的样品（半导体晶片）。样品用镀液以 200ml/芯片的镀液装载量进行无电电镀涂覆，镀液的组成如下表 1 所示。

表 1

CoSO ₄ · 7H ₂ O	28.1g/L
L-酒石酸	82.5 g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	39.6 g/L
DMAB	1.5 g/L
TMAH(27%)	455ml/L
H ₂ WO ₄	5.0 g/L
pH	9.0
温度	80℃

完成无电电镀之后，清洗和干燥样品。当样品在 SEM 下进行观察时，发现镀的 Co-W-B 膜选择性地形成图案的区域内生长。镀膜的生长速度大约为 100nm/min；镀膜分析如下：

Co: 大约 98.4at%，W: 大约 1.0at%，B: 大约 0.6at%。

图 7A 和 7B 是样品的 SEM 图象的简图。如图所示，在铜膜 14，其嵌入在形成于绝缘层 10 内的孔 12 内，内没有形成空隙。进一步，只有铜膜 14 的表面，例如互连的表面，才被由镀的 Co-W-B 膜构成的保护膜覆盖，在绝缘膜 10 的表面上没有沉积 Co-W-B 膜，表明镀覆具有高度的选择性。

对比实例

制备了与实例中所使用的相同的样品。该样品首先浸没在 25℃ 的 PdCl_2 (0.005 g/L) + HCl (0.2ml/L) 溶液中保留 1 分钟, 从而向样品提供钯催化剂。接着, 将提供了钯催化剂的样品浸没在 90℃ 的镀液中, 其成分如下图 2 所示, 且以 200ml/芯片的镀液装载量 (bath load) 进行无电镀覆。

表 2

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	30
$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{WO}_4$ (g/L)	10
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g/L)	80
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g/L)	20
PH	pH=10, 含 NaOH

完成无电电镀之后, 对样品进行冲洗和干燥。当样品在 SEM 下观察时, 发现镀的 Co-W-P 膜选择性地形成了图案的区域内生长。镀膜的生长速度为大约 70nm/min; 镀膜分析如下:

Co: 大约 89at%, W: 大约 5at%, P: 大约 6at%。

图 8A 和 8B 是样品的 SEM 图象的简图。如附图所示, 空隙 V 形成于铜膜 14, 其嵌入在形成于绝缘层 10 内的孔 12 内。进一步, 不仅铜膜 14 的表面, 例如互连的表面, 被由镀的 Co-W-P 合金膜构成的保护膜 16 覆盖, 而且合金膜 16a 也沉积在围绕孔洞 12 的绝缘膜 10 的表面上, 其是不需保护的区域, 从而表明镀覆的选择性不好。

根据本发明, 如上文所述, 使用无钠的烷基胺硼烷作为还原剂使得有可能向例如铜、铜合金、银或银合金施加氧化电流, 借此避免了提供钯催化剂的需要, 从而能够进行直接电镀, 并能够防止半导体器件被碱金属污染。这能够减少所需的处理步骤从而提高产量, 防止空隙在互连内形成, 借此提高稳定性, 并避免由于钯扩散而导致的互连阻抗的提高。

而且, 使用含有用作还原剂的烷基胺硼烷的镀液能够选择性地仅镀覆互连区域。

工业应用

本发明涉及用于形成选择性保护半导体器件暴露互连表面的保护膜的电镀液，该半导体器件具有如下嵌入互连结构，其中电导体如铜或银嵌入在形成于如半导体衬底的衬底表面内的互连的精细凹槽内。本发明还涉及一种半导体器件，其中互连的暴露表面选择性地用保护膜加以保护。

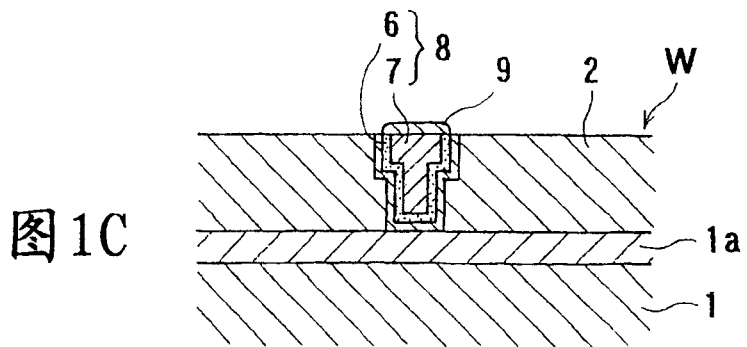
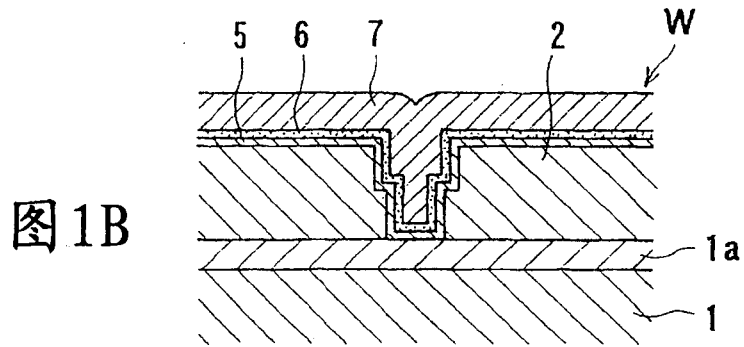
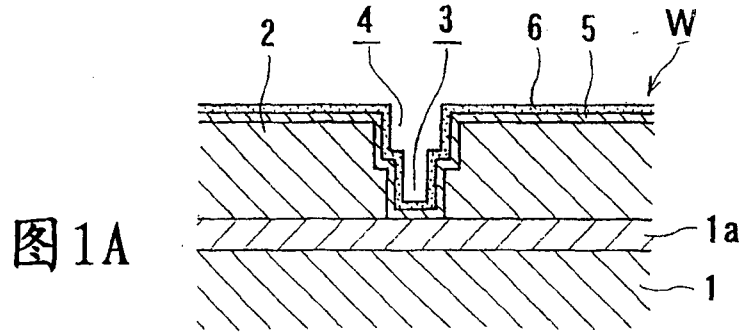


图2

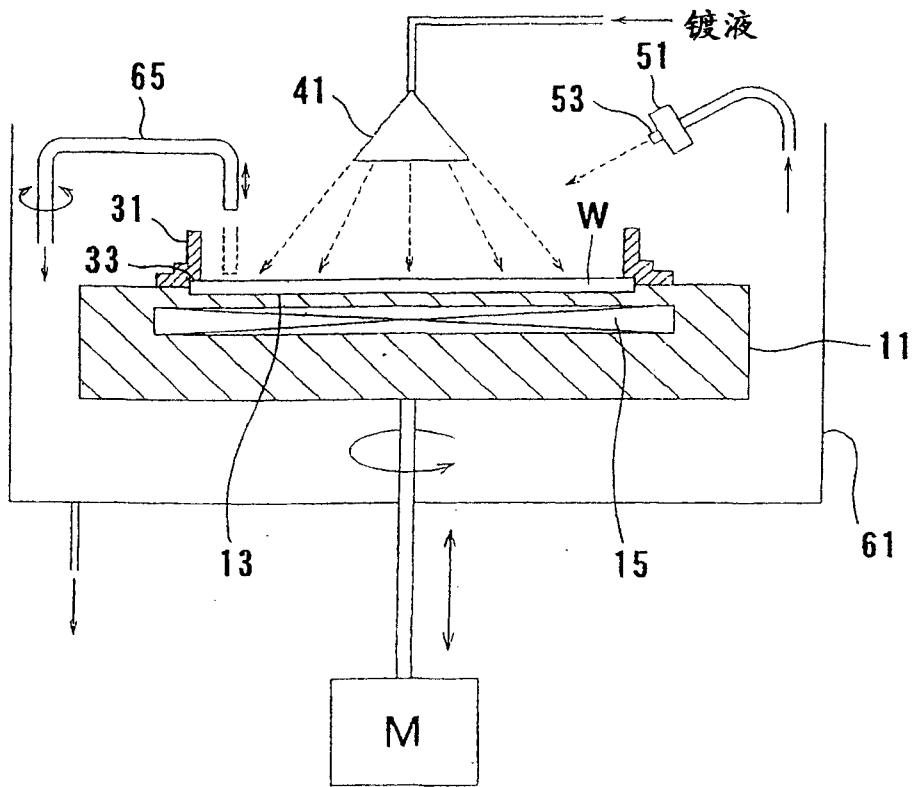


图3

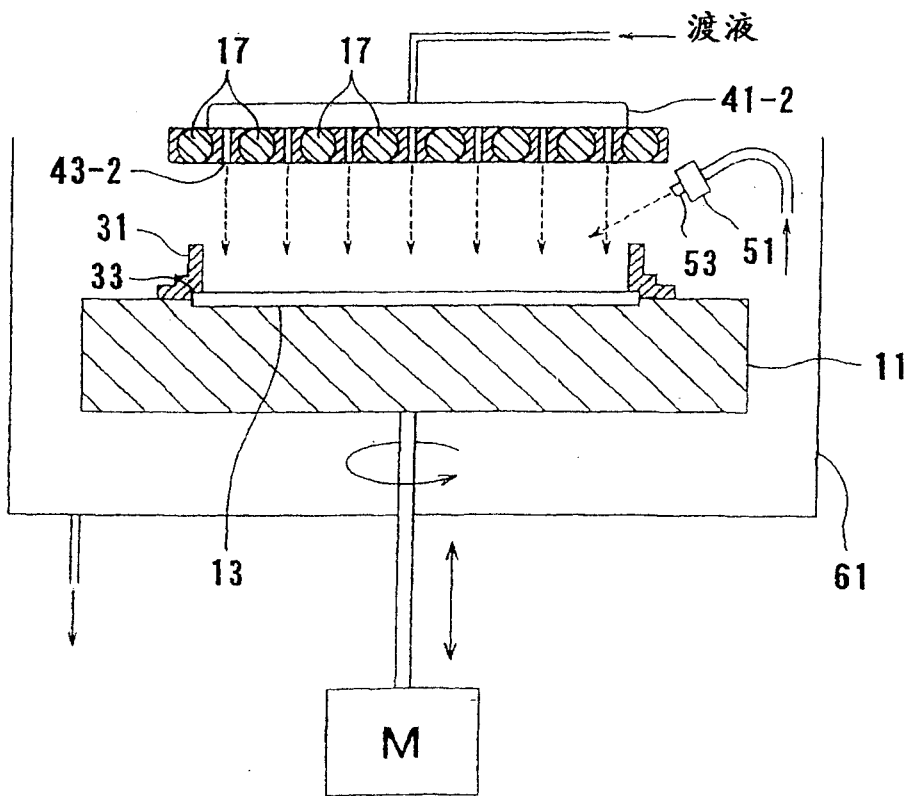


图4

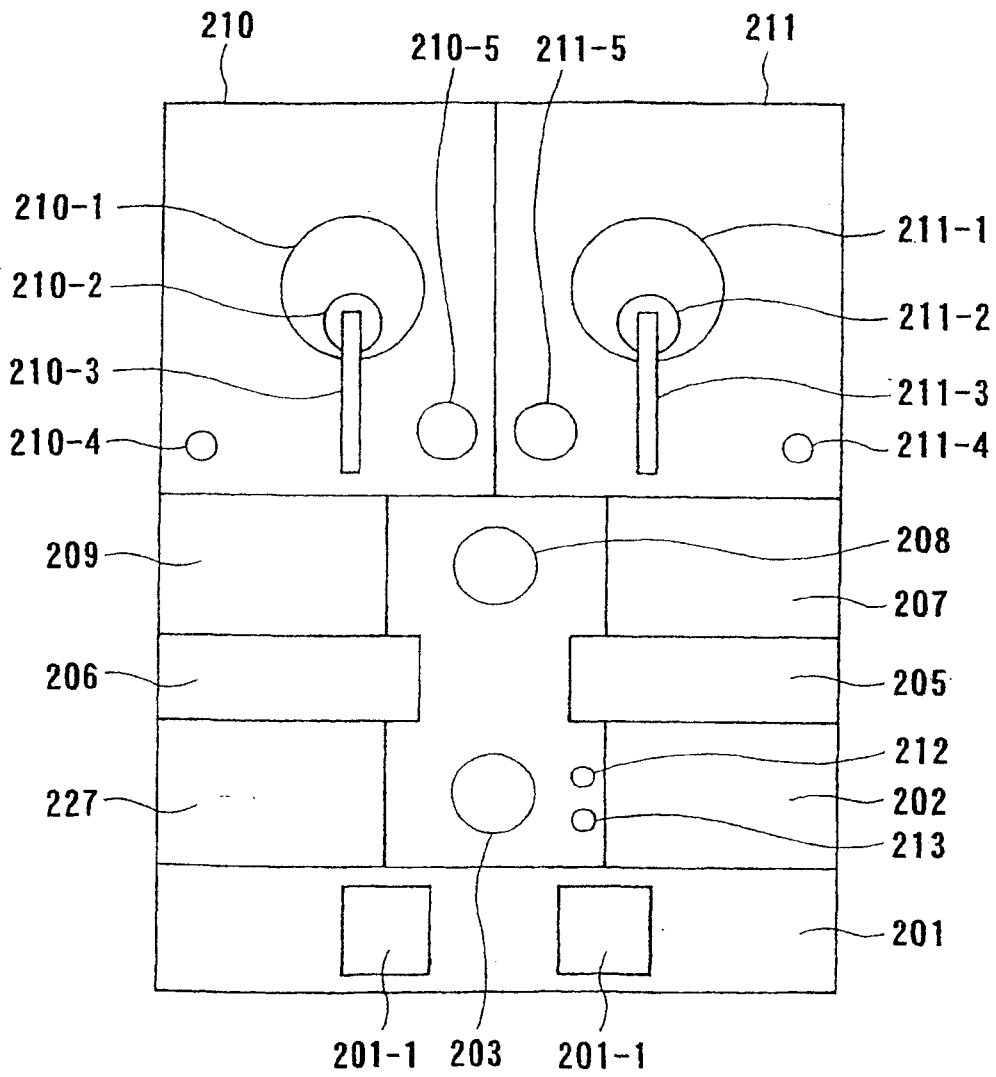


图5

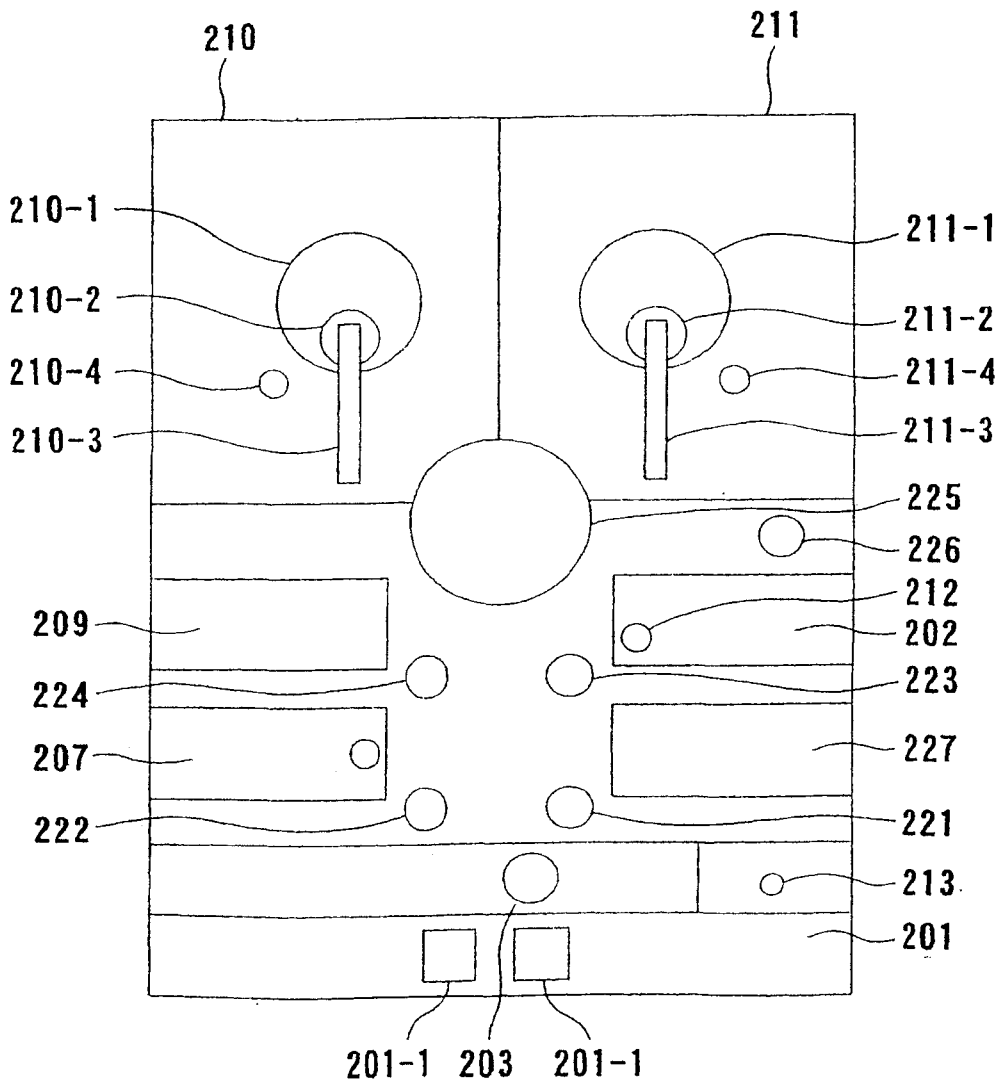


图6

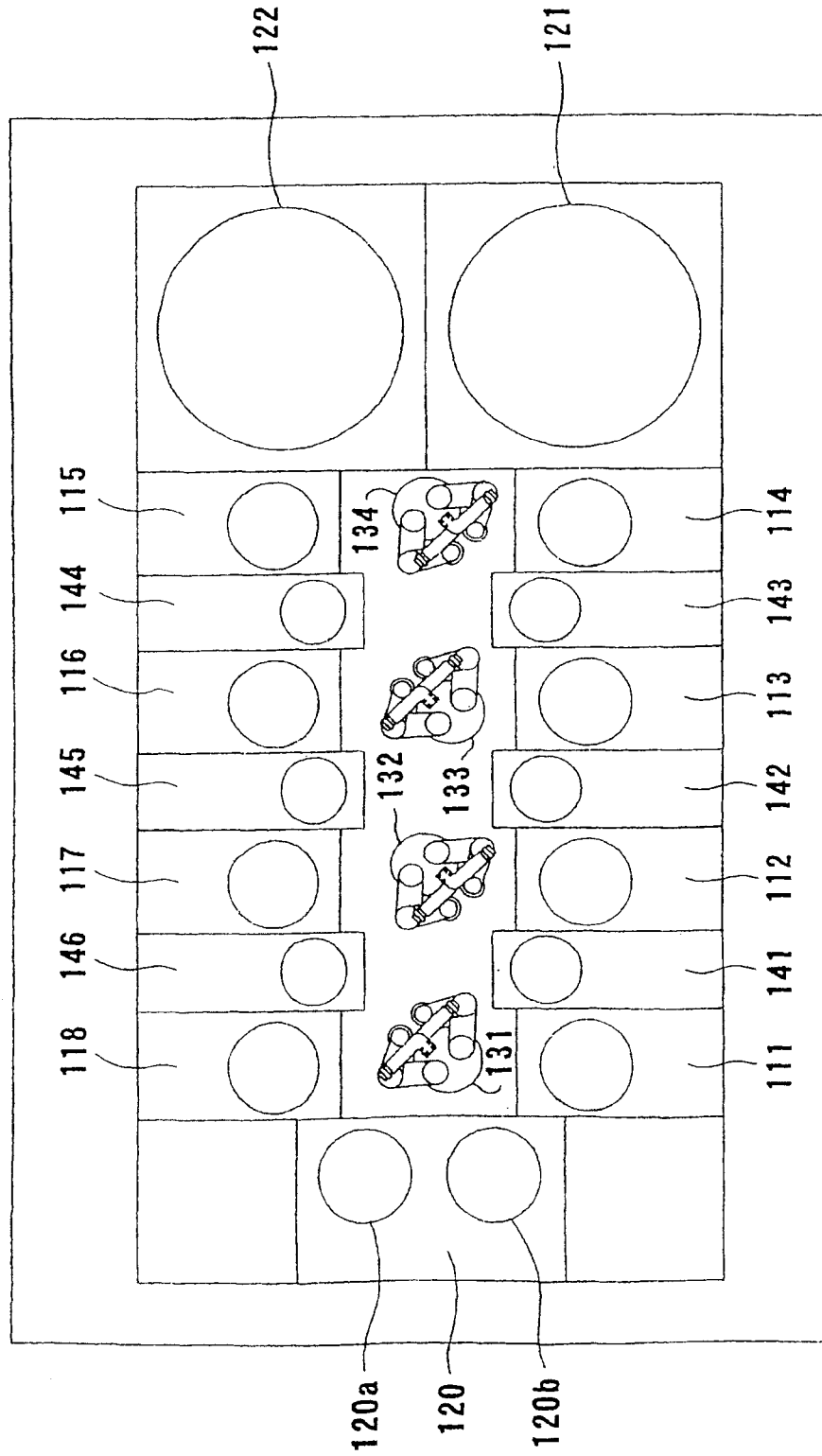


图7A

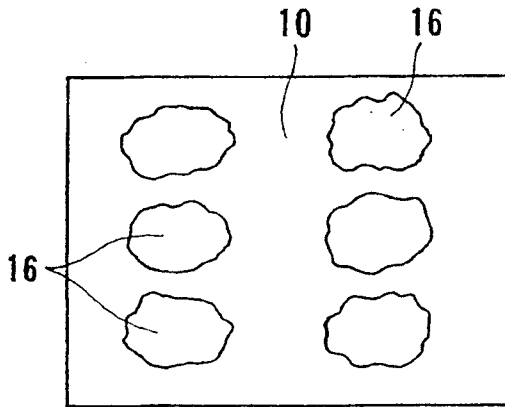


图7B

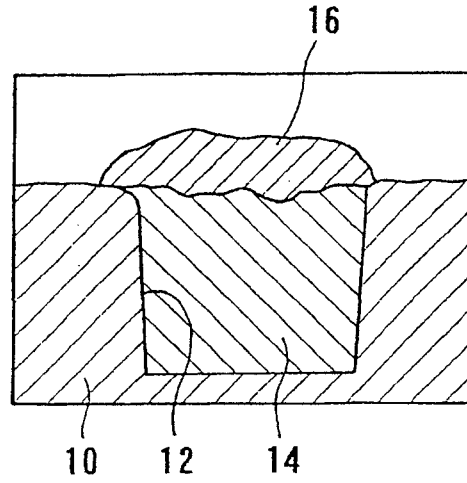


图8A

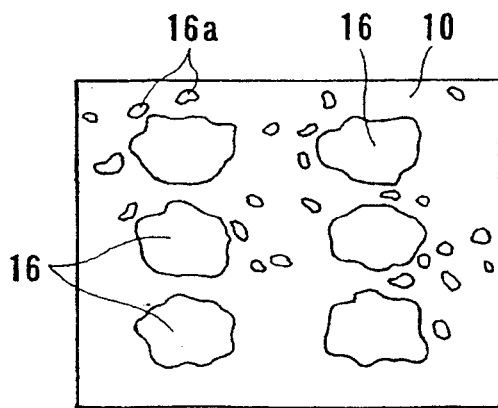


图8B

