

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C25D 3/02 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610076289.0

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1865516A

[22] 申请日 2006.4.21

[21] 申请号 200610076289.0

[30] 优先权

[32] 2005.4.28 [33] US [31] 10/908,143

[71] 申请人 台湾积体电路制造股份有限公司

地址 台湾省新竹科学工业园区新竹市力行
六路八号

[72] 发明人 石健学 苏鸿文

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇

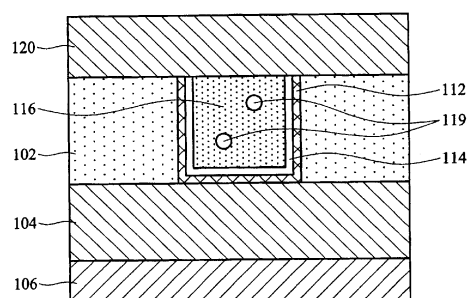
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

电镀液与其电镀方法

[57] 摘要

本发明涉及电镀液与其电镀方法，涉及将铜或其他金属电镀至半导体基板的电镀液以及电镀方法，特别涉及该电镀液的含氮整平剂。本发明提供一种电镀方法，其包括：a) 提供一电镀液，包括一金属离子，一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂；b) 将一基底浸入该电镀液；以及 c) 电镀一金属层于该基底。本发明还提供一种电镀液，其包含一金属离子，一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂。该含氮整平剂的分子量介于 31 到 1000 之间，浓度介于 5 到 10mg/L。该电镀液与电镀方法所形成的铜内连线其表面平滑，较无凹凸。



1. 一种电镀方法，其特征在于，该方法包括：

a)提供一电镀液，包括一金属离子，一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂；

b)将一基底浸入该电镀液；以及

c)电镀一金属层于该基底。

2. 根据权利要求 1 所述的电镀方法，其特征在于，该含氮整平剂包括伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、环状脂肪胺、芳香胺、杂环胺、季铵盐、或前述的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的电镀方法，其特征在于，该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

4. 根据权利要求 1 所述的电镀方法，其特征在于，该含氮整平剂是一高分子，其骨架或分支包括下列至少一种官能团：伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

5. 根据权利要求 4 所述的电镀方法，其特征在于，该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

6. 根据权利要求 1 所述的电镀方法，其特征在于，该含氮整平剂其分子量介于 31 - 1000。

7. 根据权利要求 1 所述的电镀方法，其特征在于，该含氮整平剂其分子量介于 50 - 500。

8. 一种电镀液，其特征在于，该电镀液包含一金属离子，一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂。

9. 根据权利要求 8 所述的电镀液，其特征在于，该含氮整平剂包括伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、环状脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

10. 根据权利要求 9 所述的电镀液，其特征在于，该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

11. 根据权利要求 8 所述的电镀液，其特征在于，该含氮整

平剂是一高分子，其骨架或分支包括下列至少一种官能团：伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

12. 根据权利要求 11 所述的电镀液，其特征在于，该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

13. 根据权利要求 8 所述的电镀液，其特征在于，该含氮整平剂其分子量介于 31 - 1000。

14. 根据权利要求 9 所述的电镀液，其特征在于，该含氮整平剂的分子量介于 50 到 500。

电镀液与其电镀方法

技术领域

本发明涉及电镀铜或其他金属的电镀液以及电镀方法，特别涉及该电镀液的含氮整平剂。

背景技术

如 Gau 等人所著的“Copper electroplating for future ultralarge scale integration interconnection, 18(2) J. VAC. SCI. TECH. A 656-60(2000)”中所述，为了提高半导体晶体管的可靠度与运算速度，铜内连线制程逐渐取代传统铝内连线制程。以材料的观点来说，铜的电阻比铝小，导电度比铝高，且较不易产生电迁移(当固定密度的电流通过金属连线，将原子结构改变并产生孔洞的现象)。此外，铜的导热度也比铝好，因此可较快散热且消耗较低的能量。因此利用电镀铜做为内连线材料已成为主流。

一般说来，电镀铜的酸性电镀液包括(1)溶解的铜盐如硫酸铜，(2)酸性电解液如硫酸或盐酸，以提供电镀浴足够的导电度，以及(3)添加剂如表面活性剂，光泽剂，整平剂，抑制剂以改善电镀的品质与效率。有关电镀液的成分可参考下列美国专利：美国专利号5,174,886；5,068,013；5,051,154以及3,876,513。

发明内容

本发明涉及电镀铜或其他金属的电镀液以及电镀方法，特别涉及该电镀液的含氮整平剂。该含氮整平剂的分子量介于31到1000之间，较佳为50到500之间；浓度介于5到10mg/L，电镀温度低于50℃，较佳是介于10到35℃。一实施例中，该含氮整平剂是伯胺、仲胺、或叔胺。另一实施例中，该含氮整平剂是脂肪胺、

环状脂肪胺、芳香胺(如咪唑、吡啶、或其衍生物)、或杂环胺。在另一实施例中,该含氮整平剂是脂肪季铵盐、芳香季铵盐、或杂环季铵盐。该含氮整平剂也可为一高分子,其骨架或分支包括下列至少一种官能团:伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺(如咪唑、吡啶、或其衍生物)、杂环胺、或季铵盐。该含氮整平剂应具有不对称的电荷密度分布(相对于其核心结构)。

即,本发明提供一种电镀方法,该方法包括:

- a)提供一电镀液,包括一金属离子,一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂;
- b)将一基底浸入该电镀液;以及
- c)电镀一金属层于该基底。

本发明的电镀方法中,该含氮整平剂包括伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、环状脂肪胺、芳香胺、杂环胺、季铵盐、或前述的组合。

本发明的电镀方法中,该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

本发明的电镀方法中,该含氮整平剂是一高分子,其骨架或分支包括下列至少一种官能团:伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

本发明的电镀方法中,该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

本发明的电镀方法中,该含氮整平剂其分子量介于 31 - 1000。

本发明的电镀方法中,该含氮整平剂其分子量介于 50 - 500。

本发明还提供一种电镀液,该电镀液包含一金属离子,一酸性电解液以及一浓度介于 5.0 到 10.0mg/L 的含氮整平剂。

本发明的电镀液中,该含氮整平剂包括伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、环状脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

本发明的电镀液中,该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

本发明的电镀液中，该含氮整平剂是一高分子，其骨架或分支包括下列至少一种官能团：伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺、杂环胺、或季铵盐。

本发明的电镀液中，该芳香胺包括咪唑、吡啶、或其衍生物。

本发明的电镀液中，该含氮整平剂其分子量介于 31 - 1000。

本发明的电镀液中，该含氮整平剂的分子量介于 50 到 500。

本发明的电镀液与电镀方法所形成的铜内连线其表面平滑，较无凹凸。

附图说明

图 1A 至图 1E 是一系列剖面图，用以显示本发明较佳实施例电镀铜的制程；

图 2 是比较本发明与现有制程各自形成的半导体元件，两者寿命与可靠度的差别。

具体实施方式

为了更清楚解释本发明的优点，实施例将配合附图做说明，且以一样的数字代表附图中相同的部分。

图 1A 至图 1E 是一系列剖面图，用以显示电镀铜的制程。图 1A 是以现有技术于半导体基板 106 上的介电层 102，定义一内连线开口如沟槽或介层孔 100。介电层 102 可包括氮化硅、氧化硅、或含碳介电薄膜，导电层 104 可包括各种导电连线如内连线、焊垫、栅极电容等。沟槽 100 也可直接形成在半导体基板 106 上的介电层 102，不需导电层 104 的存在。此外虽然电镀制程通常是在半导体基板 106 上的内连线层进行，也可直接定义沟槽 100 于半导体基板 106 中。该沟槽 100 的深宽比定义为(深度 110)/(宽度 108)。举例来说，若深度 110 为 1 微米且宽度 108 为 0.1 微米，

该沟槽 100 的深宽比为 10:1。本发明较佳实施例的深宽比至少有 4:1。然而,本发明的实施例也可应用于较低的深宽比如 2:1 或 3:1。

随后顺应性沉积一阻障粘着层 112 如图 1B 所示。该阻障粘着层可阻障电镀铜穿刺或扩散至导电层 104 或半导体基板 106,也可增加电镀铜与介电层的附着力。该阻障粘着层可用溅镀、化学气相沉积(以下简称 CVD)、或原子层沉积(以下简称 ALD)形成,其材料可包括氮化钛、氮化钽、氮化钨钛、或其他耐热金属合金如含钴薄膜。之后,进行铜晶种层 114 的顺应性沉积如图 1C。沉积该铜晶种层 114 的方式类似形成阻障粘着层 112,该铜晶种层可包括钛薄膜、铬薄膜、或铜薄膜。

接着进行电镀制程,形成铜电镀薄膜 116 如图 1D 所示。该电镀制程包括:(1)将晶圆浸入电镀装置中的电镀液;(2)提供一电镀偏压至晶圆以将金属电镀至晶圆上;(3)将晶圆自电镀装置中的电镀液移出。电镀金属导电层除了铜外,电镀材料也可包括铝、银、或金。

图 1D 显示在电镀后,金属连线内将形成孔洞 119,以及表面凸起 118。形成孔洞 119 的原因是由于次微米尺寸的连线开口内的电镀金属桥接,而电镀表面的凸起 118 在随后的化学机械研磨(以下简称 CMP)造成金属连线的凹坑。尺寸缩小将使电镀制程中孔洞 119 的问题更加严重,而电镀液内添加整平剂可抑制孔洞 119 以及表面凸起 118。整平剂具有使电镀铜表面平滑的整平效果,一方面使连线开口的沉积更厚更快,另一方面使尖突附近的沉积更慢更薄。此整平效果可改善间隙填充能力进而减少孔洞 119,以及减少因表面凸起 118 所造成的不平坦。因此有效的整平剂可增加半导体元件的可靠度、寿命、以及效能,并减少因孔洞与表面凸起引发的电迁移所造成的元件失效。接着将图 1D 的晶圆进行 CMP 以平坦化凸出的部分,接着沉积另一导电层 120 于平坦化后

的电镀铜 116 上, 如图 1E 所示。如果电镀铜已为半导体元件最后的金属导线, 则该导电层 120 的制程是非必要的。

现有整平剂为阳离子性高分子, 其具有巨大分子量如 10000 - 50000 以达到电镀铜的整平效果, 并避免过度电镀与改善间隙填充能力。然而, 巨大的分子量以及过强的阳离子特性, 使得该现有整平剂容易与铜薄膜结合, 造成金属导线混杂大量杂质。结果该杂质造成金属导线凹坑并降低半导体元件效能。该杂质包括有机材料如氯、碳、氮、硫、或氧元素等。

低分子量胺化合物可降低与金属导线吸附与结合的速率, 是更有效的整平剂。因低分子量(分子量介于 31 到 1000, 更佳为 50 到 500)胺化合物具有高迁移性, 铜内连线的杂质比例将会降低。该胺化合物的种类包括取代或无取代的一级、二级、叔胺类, 更细的分类包括脂肪胺、环状脂肪胺、芳香胺(如咪唑、吡啶、或其衍生物)、或杂环胺。例如, 作为环状脂肪胺可以列举 US 6444110 中公开的咪唑、吡咯烷酮、1-(2-萘甲酰基)咪唑、1-(二甲基氨磺酰基)咪唑、4,4-二甲基-2-咪唑啉等。此外电镀液中该胺化合物的浓度应介于 5.0 到 10.0 mg/L 之间, 温度应低于 50°C, 较佳实施例介于 10 到 35°C 之间。高浓度含氮整平剂配合较低温度可增加添加剂的迁移性及效能, 以避免较大的杂质与电镀层结合。

根据本发明, 季铵盐也是有效的整平剂, 因其具有一质子化电荷, 可抑制杂质吸附或连结至铜。所谓的质子化电荷是化合物中的原子失去电子后, 整个化合物则具有正电荷。该质子化正电荷其结构的核心产生不对称的电子密度分布, 并因而抑制杂质的吸附与结合。不对称电子密度分布是正电荷并非平均分布于整个分子, 而是分布至该分子的一末端, 当其他末端促进电镀制程时, 此末端可抑制杂质的吸附与结合。季铵盐包括取代或无取代的脂肪铵盐、环状脂肪铵盐、芳香铵盐、或杂环铵盐。季铵盐的具体

例子可以列举例如 US 6444110 中公开的十二烷基二甲基苄基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵等。此外，含氮整平剂是高分子(分子量介于 31 到 1000，更佳为 50 到 500)，其骨架或分支包括下列至少一种官能团：伯胺、仲胺、叔胺、脂肪胺、芳香胺(如咪唑、吡啶、或其衍生物)、杂环胺、或季铵盐；均具有不对称电荷分布的化学结构，且具有良好的间隙填充能力，在 CMP 后的电镀铜表面较少凹坑。该聚合物的具体例子可以列举例如 US 3956084 中公开的 2-乙烯基吡啶及/或 2-甲基-5-乙烯基吡啶的聚合物和共聚物等。

图 2 是比较本发明与现有制程形成的半导体元件，两者寿命与可靠度的差异。可靠度图表 122 的 x 轴是以小时为单位的应力时间，y 轴是以百分比为单位的故障比率。应力时间 124 是于固定偏压(远高于工作电压)下元件支撑的时间，故障比率 126 是元件于特定应力时间后故障的元件比例。举例来说，若 100 个元件于测试 1 小时后损坏 10 个，其故障比率是 10%；若 5 个小时后损坏 50 个，其故障比率是 50%。

其中，电镀液的具体成分及含量如下：

电镀液	本发明	现有制程
整平剂	4,4-二甲基-2-咪唑啉	一般整平剂
电镀液温度 (°C)	25	25
浓度 (mg/L)	30	10

比较现有整平剂 128 与本发明实施例的整平剂 130 进行的电镀铜制程，于相同的故障比率 126 下，本发明实施例的应力时间较现有技术长，意即本发明电镀连线的可靠度也较现有技术高。现有整平剂 128 的大分子量(10000 - 50000)形成凸起约 3500 埃，而本发明实施例的整平剂 130 的低分子量(100 - 200)形成凸起约 1500 到 800 埃。此外，本发明的 50%故障比率的应力时间(58.9

小时)超过现有制程应力时间(22.07)的两倍。

以上所述仅为本发明较佳实施例，然其并非用以限定本发明的范围，任何熟悉本项技术的人员，在不脱离本发明的精神和范围内，可在此基础上做进一步的改进和变化，因此本发明的保护范围当以本申请的权利要求书所界定的范围为准。

附图中符号的简单说明如下：

- 100: 沟槽或介层孔
- 102: 介电层
- 104: 导电层
- 106: 半导体基板
- 108: 沟槽或介层孔的宽度
- 110: 沟槽或介层孔的深度
- 112: 阻障粘着层
- 114: 铜晶种层
- 116: 铜电镀薄膜
- 118: 表面凸起
- 119: 孔洞
- 120: 导电层
- 128: 现有制程的元件
- 130: 本发明的半导体元件

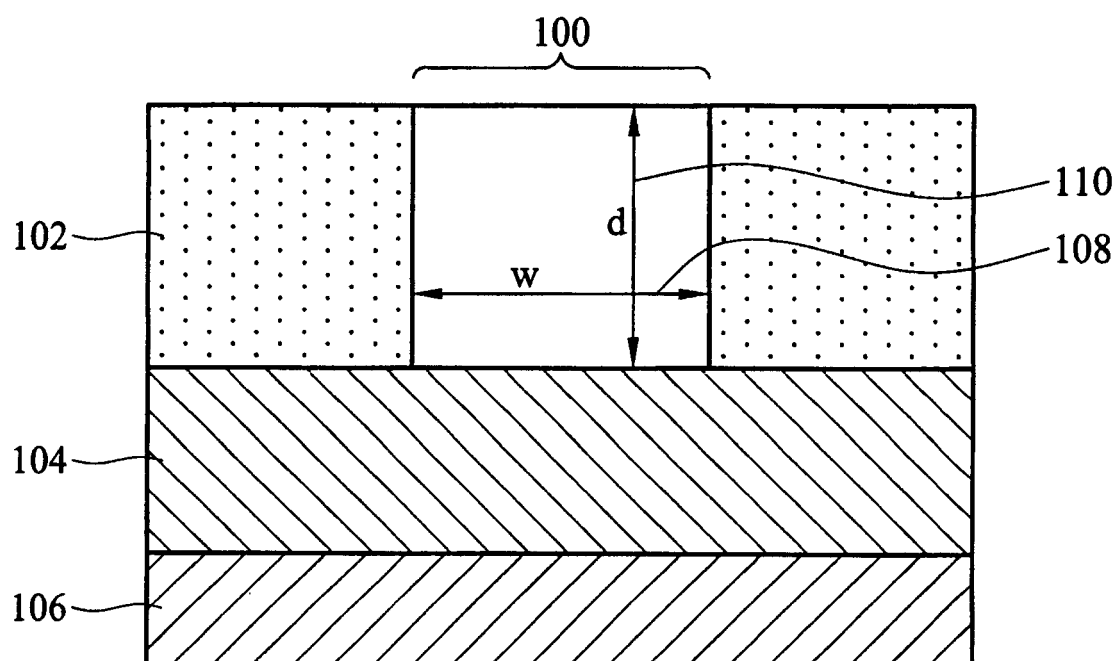


图 1A

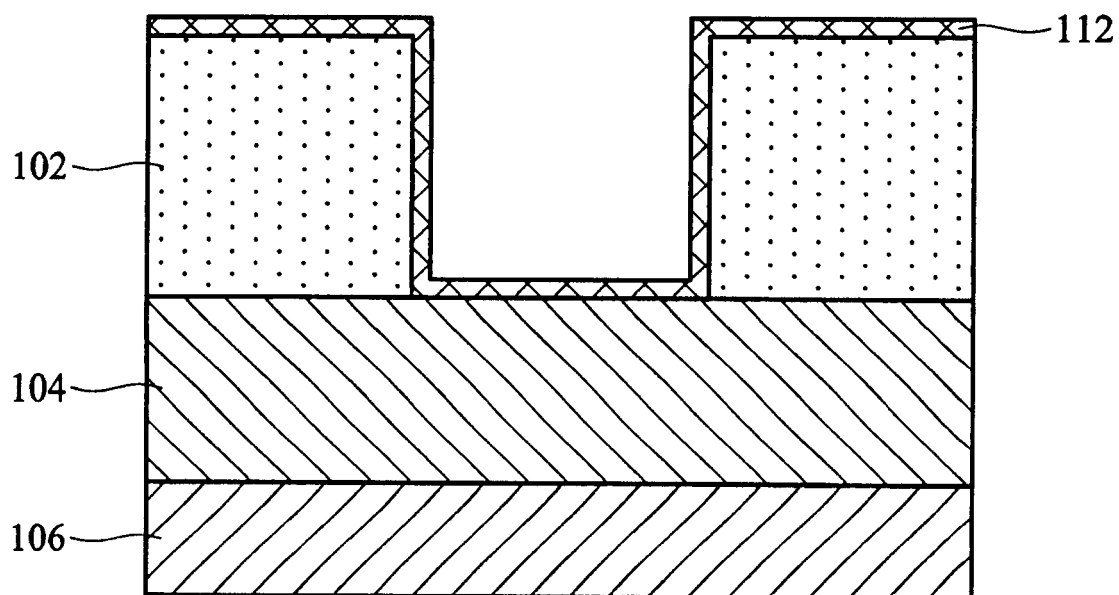


图 1B

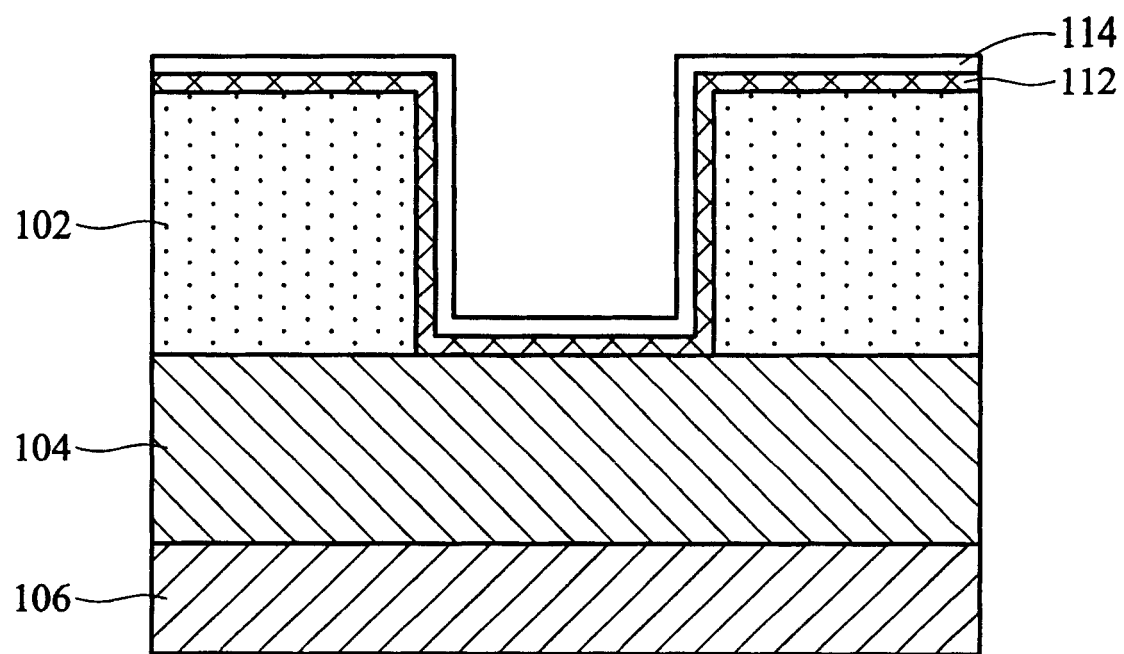


图 1C

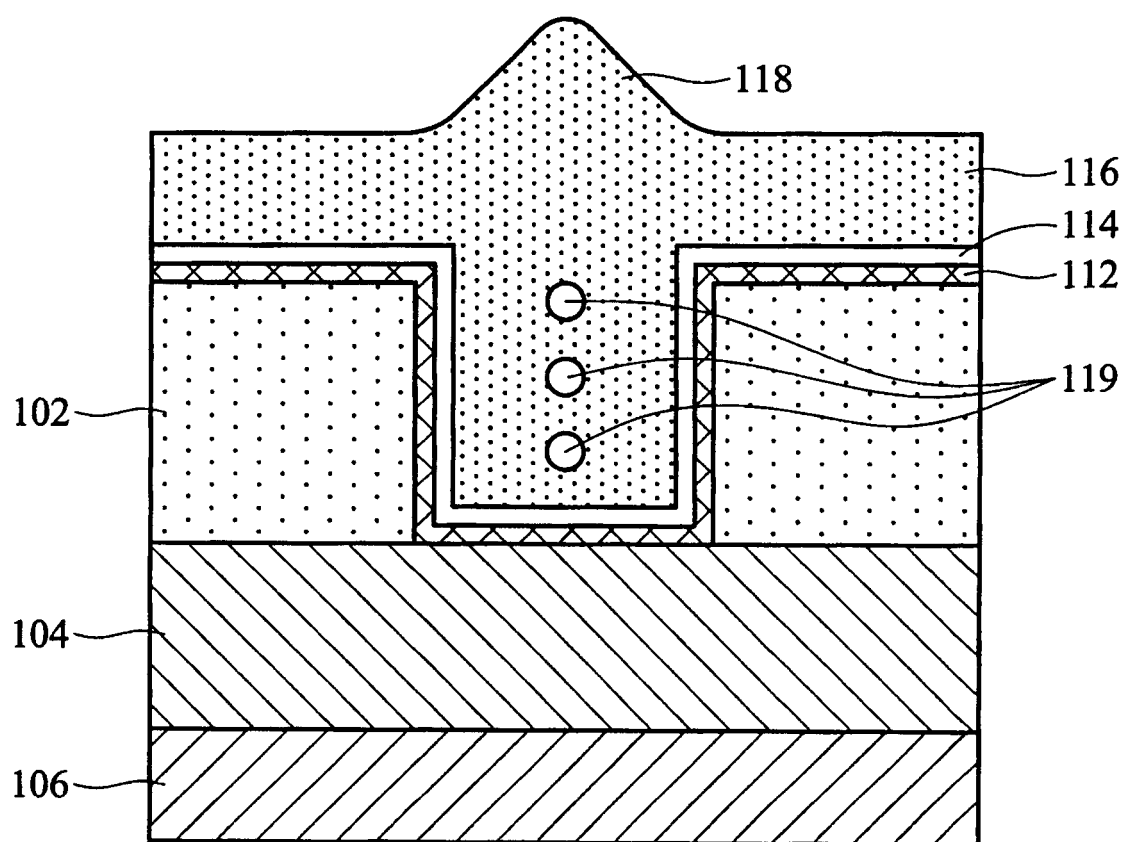


图 1D

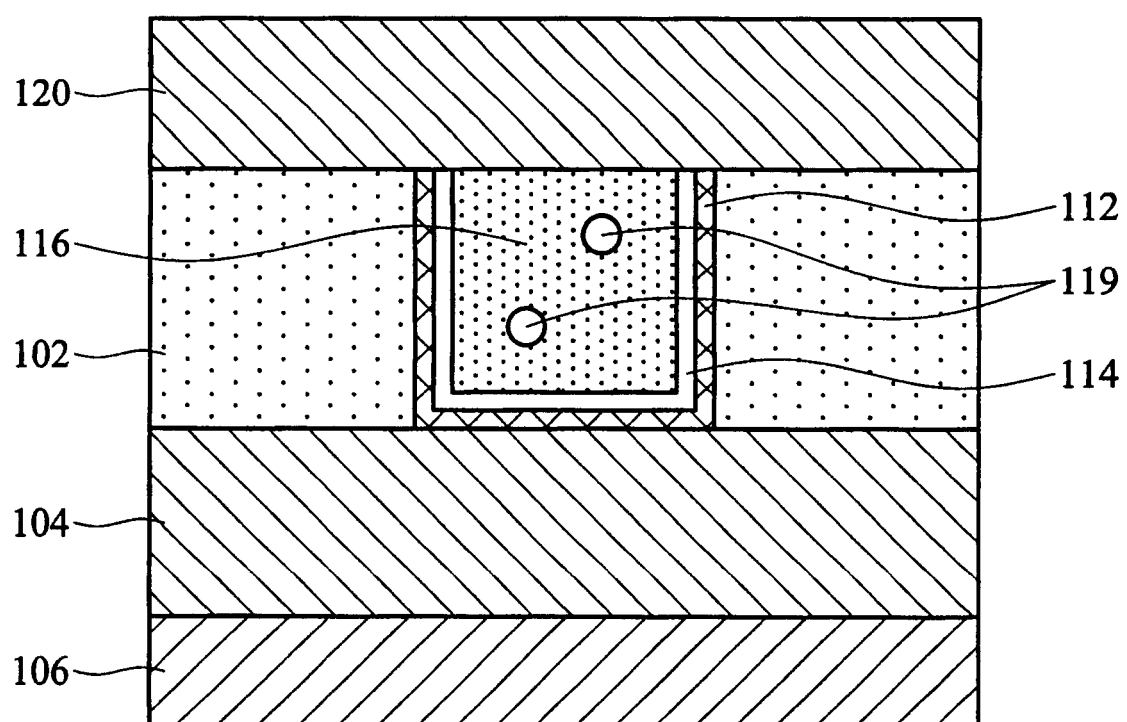


图 1E

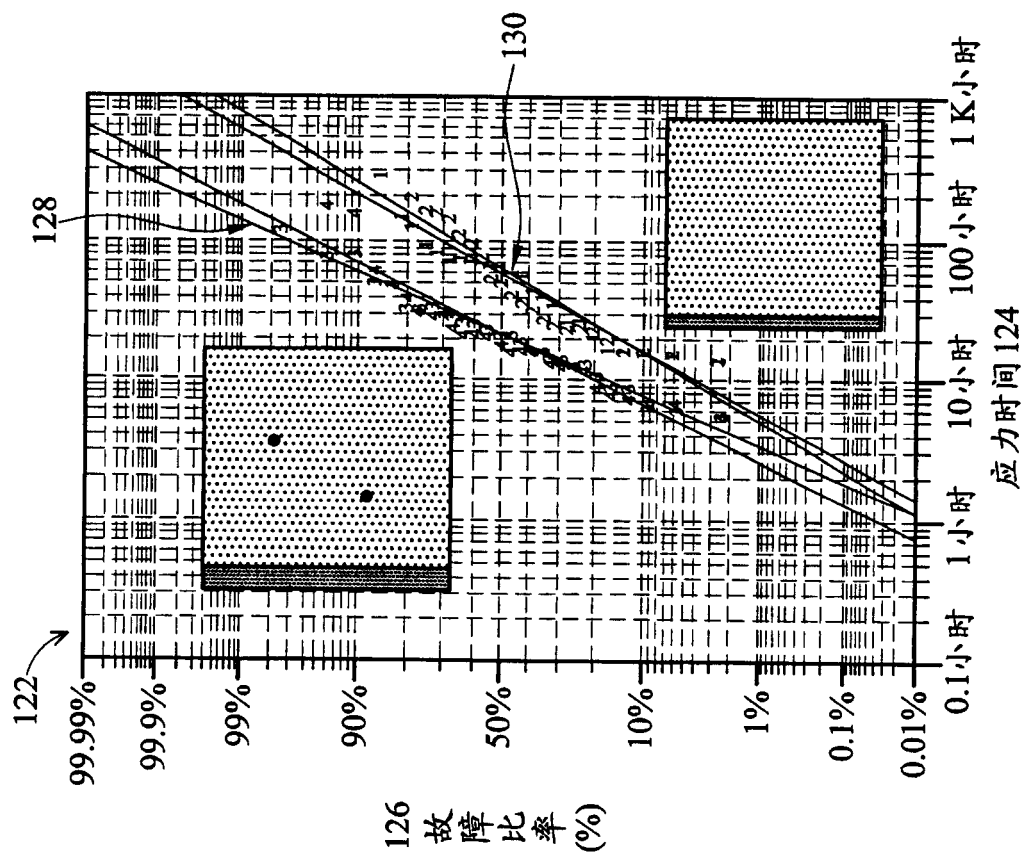


图 2