

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 482 073 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.12.2004 Patentblatt 2004/49

(51) Int Cl.7: **C23C 18/31, C23C 28/00**

(21) Anmeldenummer: **04011671.7**

(22) Anmeldetag: **17.05.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Steinlesberger, Gerneot, Dr.
80804 München (DE)**
• **Engelhardt, Manfred, Dr.
83620 Feldkirchen-Westerham (DE)**
• **Unger, Eugen, Dr.
86161 Augsburg (DE)**

(30) Priorität: **26.05.2003 DE 10323905**

(71) Anmelder: **Infineon Technologies AG
81669 München (DE)**

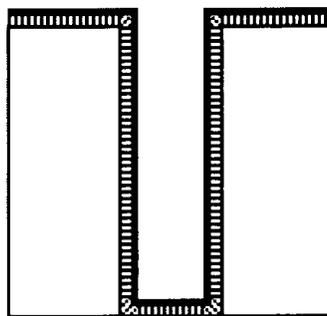
(74) Vertreter: **Müller-Boré & Partner Patentanwälte
Grafinger Strasse 2
81671 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Erzeugung von ultradünnen homogenen Metallschichten**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer ultradünnen homogenen Metallschicht, die insbesondere befähigt ist, als Grundmetallisierung zur Bildung von Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Verdrahtungen auf einem integrierten elektronischen Bauelement zu dienen, worin auf einem Substrat (10) mindestens bereichsweise eine erste Metallschicht (20) abgeschieden wird und darauf anschließend mindestens bereichsweise eine zweite Metallschicht (30) erzeugt wird, wobei die Komponente(n) der

zweiten Metallschicht (30) ein positiveres Redox-Potential als die Komponente(n) der ersten Metallschicht (20) aufweis(t/en) und die ultradünne homogene Abscheidung der zweiten Metallschicht (30) mittels naßchemischer, stromloser, elektrochemischer Redoxprozesse, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Aktivierung der Oberfläche der ersten Metallschicht (20), durch Elementaustausch von einem oder mehreren Metallsalzen als Oxidationsmittel mit mindestens der obersten Metallatomlage der ersten Metallschicht (20) als Reduktionsmittel erfolgt.

FIG 1C



EP 1 482 073 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer ultradünnen homogenen Metallschicht, die insbesondere befähigt ist, als Grundmetallisierung zur Bildung von Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Verdrahtungen auf einem integrierten elektronischen Bauelement wie Mikrochips bzw. Mikroarrays zu dienen, worin auf einem Substrat (10) mindestens bereichsweise eine erste Metallschicht (20) abgeschieden wird und darauf anschließend mindestens bereichsweise eine zweite Metallschicht (30) erzeugt wird, wobei die Komponente(n) der zweiten Metallschicht (30) ein positiveres Redox-Potential als die Komponente(n) der ersten Metallschicht (20) aufweist(en) und die ultradünne homogene Abscheidung der zweiten Metallschicht (30) mittels naßchemischer, stromloser, elektrochemischer Redoxprozesse, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Aktivierung der Oberfläche der ersten Metallschicht (20), durch Elementaustausch von einem oder mehreren Metallsalzen als Oxidationsmittel mit mindestens der obersten Metallatomlage der ersten Metallschicht (20) als Reduktionsmittel erfolgt.

[0002] Die Einführung von Kupfer als Metallisierungsmaterial in integrierten Schaltkreisen, d.h. zur Bildung entsprechender Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Umverdrahtungen bei der Mikrochipfertigung, hat eine Reihe von Änderungen in der Prozeßtechnologie in den verschiedenen Verdrahtungsebenen mit sich gebracht. Die derzeit übliche Methode zur Herstellung von Kupferbahnen ist die sogenannte "damascene"-Technologie. Im Gegensatz zur Strukturierung der Metallschichten durch Trockenätzverfahren werden bei dieser Technologie die Graben und Kontaktlochstrukturen zuerst in den Isolator übertragen und anschließend mit dem gewünschten Metall, üblicherweise Kupfer, gefüllt. Für diesen Abscheidungsprozeß wird eine elektrochemische Abscheidung, d.h. eine Elektroplattierung, aufgrund der besseren Fülleigenschaften und wegen seiner mikrostrukturellen und elektrischen Vorteile bevorzugt. Für eine solche Elektroplattierung muß jedoch zuvor eine elektrisch leitende Grundmetallisierung ("seed layer") auf das entsprechende Substrat aufgebracht werden. Der spezifische Widerstand und die Morphologie der Grundmetallisierung bestimmen die Eigenschaften der anschließend zur Bildung von entsprechenden Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Umverdrahtungen elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschicht. Um die Haftung zu verbessern und die Diffusion von Kupfer in den Isolator zu verhindern und daraus resultierende Ausfälle von Transistoren zu vermeiden, ist der Aufbau einer Barrierschicht zwischen der Grundmetallisierung und dem Isolator (beispielsweise Siliciumdioxid oder Dielektrika mit niedrigerer Dielektrizitätszahl) notwendig.

[0003] Üblicherweise werden Barrierschicht und Grundmetallisierung in zwei unabhängigen Schritten mittels physikalischem Aufdampfverfahren oder chemischer Abscheidung ("Chemical Vapor Deposition",

CVD) hergestellt. Für die Abscheidung von beispielsweise Kupfer-Grundmetallisierungen, die homogen und frei von Fehlstellen sein müssen, sind spezielle physikalische oder chemische Abscheidungsprozesse entwickelt worden. Bei CVD-Methoden zur Metallabscheidung tritt dabei jedoch generell das Problem auf, daß die abgeschiedenen Metallschichten Anteile von Fremdatomen (d.h. Precursor-Verunreinigungen) aufweisen. Dies hat einen unerwünschten Anstieg des spezifischen Widerstandes der Grundmetallisierung zur Folge.

[0004] Aufgrund von immer kleiner werdenden Strukturen ist zudem die Reduzierung der Schichtdicken aller Metallschichten im Rahmen der Herstellung derartiger integrierter elektronischer Bauelemente bzw. Mikrochips notwendig. Im Hinblick auf die Prozeßentwicklung und -optimierung ist dies aber meist mit großem Aufwand verbunden. Zusätzlich kommen mit kleineren Strukturgrößen und somit größeren Aspektverhältnissen (Grabenhöhe zu Grabenbreite) weitere Probleme wie beispielsweise eine unvollständige Seitenwandbedeckung bei Sputterprozessen hinzu. Eine Abscheidung von dünnen, nur einige Metallatomlagen dicken Metallschichten ist zwar für künftige Technologien eine mögliche, jedoch sehr kostenintensive Technik.

[0005] Eine Methode zur Lösung der vorstehend beschriebenen Probleme ist beispielsweise die Einführung eines weiteren Prozeßschrittes, in welchem eine nicht-homogene Grundmetallisierung optimiert wird ("seed repair"). Ein solcher zusätzlicher Prozeßschritt ist jedoch immer kostenaufwendig.

[0006] Somit ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, im Rahmen der Herstellung integrierter elektronischer Bauelemente, wie z.B. Mikrochips, die gezielte Erzeugung von ultradünnen homogenen Metallschichten, insbesondere solchen, die als Grundmetallisierung für die nachfolgende elektrochemische Metallabscheidung zum Füllen von Gräben bzw. Löchern unter Bildung von entsprechenden Kontaktstellen bzw. Kontaktpads dienen, bereitzustellen.

[0007] Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Ausbildung einer ultradünnen homogenen Metallschicht, die insbesondere befähigt ist, als Grundmetallisierung zur Bildung von Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Verdrahtungen auf einem integrierten elektronischen Bauelement, wie einem Mikrochip, zu dienen, bereitgestellt, worin auf einem Substrat (10) mindestens bereichsweise eine erste Metallschicht (20) abgeschieden wird und darauf anschließend mindestens bereichsweise eine zweite Metallschicht (30) erzeugt wird, wobei die Komponente(n) der zweiten Metallschicht (30) ein positiveres Redox-Potential als die Komponente(n) der ersten Metallschicht (20) aufweist(en) und die ultradünne homogene Abscheidung der zweiten Metallschicht (30) mittels naßchemischer, stromloser, elektrochemischer Redoxprozesse, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Aktivierung der Oberflä-

che der ersten Metallschicht (20), durch Elementaustausch von einem oder mehreren Metallsalzen als Oxidationsmittel mit mindestens der obersten Metallatomlage der ersten Metallschicht (20) als Reduktionsmittel erfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird generell die Erzeugung von ultradünnen homogenen Metallschichten vereinfacht.

[0009] Im erfindungsgemäßen Verfahren dient die erste Metallschicht selbst als Reduktionsmittel. Diese erste Metallschicht wird von (einer) entsprechenden Vorläuferverbindung(en), d.h. (einem) Oxidationsmittel(n) wie beispielsweise Metallsalz(e), der abzuscheidenden zweiten Metallschicht mindestens in der obersten Metallatomlage oxidiert, wobei die entsprechend aus der ersten Metallschicht gebildeten Ionen in Lösung gehen und gleichzeitig eine Abscheidung der zweiten Metallschicht aus de(r/n) entsprechenden Vorläuferverbindung(en) durch Reduktion erfolgt. Damit im erfindungsgemäßen Verfahren der vorstehende Redoxprozess ablaufen kann, wird üblicherweise die Oberfläche der ersten Metallschicht gleichzeitig aktiviert. Dies kann beispielsweise beim Entfernen einer passivierenden Oxidschicht auf der ersten Metallschicht erfolgen. Eine solche Aktivierung kann im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise durch Behandlung mit Flußsäure (HF) erreicht werden, welche in entsprechender Konzentration neben de(r/n) vorstehend genannten Vorläuferverbindung(en) der zweiten Metallschicht in der Lösung für die naßchemischen, stromlosen, elektrochemischen Redoxprozesse gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung vorhanden ist.

[0010] Die naßchemische Abscheidung der zweiten Metallschicht erfordert ein chemisches Potentialgefälle zwischem einem Metallsalz des die zweite Metallschicht bildenden Metalls und dem Metall der zuvor aufgetragenen ersten Metallschicht, die als Barrierschicht dient. Bei entsprechend ausreichendem Potentialgefälle, wobei das Zusammenspiel von Kinetik und Thermodynamik ein wesentlicher Faktor ist, welcher diese Redoxreaktion beeinflusst, wird das unedlere Metall der Barrierschicht oxidiert, während die Metallkationen von dem Metallsalz des die zweite Metallschicht bildenden Metalls reduziert werden und somit unter Austausch von mindestens der obersten Metallatomlage der ersten Metallschicht darauf eine ultradünne Metallschicht (zweite Metallschicht) bilden.

[0011] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die erste Metallschicht vorzugsweise aus mindestens einer Komponente, ausgewählt aus Tantal, Titan oder Aluminium bzw. deren Legierungen mit z.B. Magnesium, aufgebaut, wobei ihre Erzeugung mittels physikalischem Aufdampfverfahren oder chemischer Abscheidung (CVD) erfolgen kann. Es sind aber auch andere Elemente bzw. Legierungen einsetzbar, soweit sie eine Barrierefunktion erfüllen und ein entsprechend negativeres Redox-Potential als das die zweite Metallschicht bildende Metall aufweisen.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf

der Erzeugung einer ultradünnen Metallschicht bzw. Grundmetallisierung durch Elementaustausch mittels eines naßchemischen, stromlosen, elektrochemischen Redoxprozesses. Die zweite Metallschicht wird durch Austausch der obersten Metallatomlagen der als Barrierschicht dienenden ersten Metallschicht mit Metallatomen des die zweite Metallschicht bildenden Metalls gebildet. Somit wird die herkömmlicherweise vorgesehene, separate Abscheidung von zwei Metallschichten (Diffusionsbarriere und Grundmetallisierung) durch nur eine Abscheidung der Barrierschicht und eine anschließende naßchemische Austauschreaktion unter Bildung der ultradünnen, homogenen zweiten Metallschicht als eigentliche Grundmetallisierung ersetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert in vorteilhafter Weise keinen zusätzlichen "seed repair"-Verfahrensschritt. Somit wird erfindungsgemäß eine konventionelle Abscheidung einer Grundmetallisierung durch einen kostengünstigen naßchemischen Prozeß ersetzt.

[0013] Die erste Metallschicht, welche als Barrierschicht wirkt, kann beispielsweise in einer Dicke von 5 nm bis 100 nm, bevorzugt von 10 bis 50 nm und mehr bevorzugt von 10 bis 20 nm, aufgebracht werden.

[0014] Die zweite Metallschicht, welche als Grundmetallisierung für die nachfolgende elektrochemische Metallabscheidung zum Füllen der Gräben und Löcher unter Bildung von Kontaktstellen bzw. Kontaktpads auf beispielsweise einem Mikrochip dient, umfasst vorzugsweise Kupfer, Silber, Gold, Platin oder Nickel oder entsprechende Legierungen davon. Die zweite Metallschicht kann zusammenhängend oder inselartig vorliegen. Zur naßchemischen Abscheidung dieser zweiten Metallschicht können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die für die vorgenannten Metalle herkömmlicherweise eingesetzten Metallsalze bzw. Elektrolytzusammensetzungen verwendet werden. Die zweite Metallschicht kann dergestalt abgeschieden werden, daß sie lediglich eine oder mehrere Metallatomlagen dick ist. Sie kann somit beispielsweise in einer Dicke von 0,5 nm bis 10 nm, insbesondere 1 nm bis 10 nm, gebildet werden.

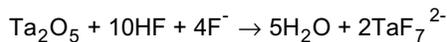
[0015] Die Substratmaterialien unterliegen keiner spezifischen Beschränkung. So können beispielsweise die im Rahmen der Mikrochipfertigung üblicherweise eingesetzten Dielektrika, wie z.B. SiO₂, eingesetzt werden. Die Substrate können unstrukturiert sein. Üblicherweise sind sie jedoch mit den im Rahmen der Mikrochipfertigung üblichen Gräben bzw. Löcher, z.B. mittels entsprechenden Lift-Off-Techniken bzw. Lithographie-Techniken, strukturiert.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst eine erste Metallschicht aus Tantal, die als Barrierschicht dient, und darauf anschließend eine zweite Metallschicht aus Kupfer, die insbesondere als Grundmetallisierung dienen kann, erzeugt. Dabei wird die Grundmetallisierung durch Austausch von Ta-Atomen der obersten Atomlagen durch Kupferatome, die zusammen eine für die

nachfolgende elektrochemische Abscheidung von entsprechenden Kontaktstellen bzw. -pads bzw. Verdrahtungen geeignete Grundmetallisierung bilden, erzeugt.

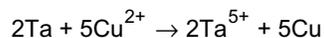
[0017] Zur Bildung der zweiten Metallschicht kann gemäß der vorliegenden Erfindung beispielsweise zunächst 20 %ige Flußsäure (HF) mit 20 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur angesetzt werden, womit anschließend ein Substrat mit bereits darauf abgeschiedener Barrierschicht einige Sekunden bis zum Erscheinen einer Dunkelfärbung (Kupferabscheidung) behandelt wird.

[0018] Nachdem in einem ersten Schritt zunächst beispielsweise eine Tantschicht mittels PVD- oder CVD-Verfahren auf ein bereits strukturiertes Substrat aufgebracht worden ist, kann sich der naßchemische Prozeß im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in folgende Reaktionsschritte aufteilen: Zunächst wird die native, passivierende Tantaloxidschicht mit Flußsäure gemäß folgenden Reaktionsgleichungen entfernt:



(beide Reaktionen stehen im Gleichgewicht)

[0019] Im anschließenden Schritt wird erfindungsgemäß Kupfer generiert:



(Redox-Potentiale: $\text{Ta} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$: -0,75 V und $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$: +0,34 V)

[0020] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der Einsparung von Kosten durch teure Prozessschritte sowie der Ersparung von zusätzlichen Prozessschritten, um eine fehlerhafte Grundmetallisierung zu optimieren. In vorteilhafter Weise können durch das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere sehr dünne Grundmetallisierungen für nachfolgend aufzubringende Metallisierungssysteme erzeugt werden. Die Dicke der Barriere bzw. das Barriere-zu-Grundmetallisierungs-Verhältnis ist über die Konzentration der entsprechenden Lösungen im naßchemischen Verfahren und die Parameter der chemischen Reaktion wie Zeit und Temperatur einstellbar. Darüber hinaus wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Haftung zwischen der ersten Metallschicht und der zweiten Metallschicht begünstigt, was sich förderlich auf die Zuverlässigkeit von Metallisierungssystemen und somit auf die Lebensdauer von entsprechenden, aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden Produkten wie Mikrochips bzw. Mikroarrays auswirkt.

Die Figuren zeigen:

[0021] Figur 1a zeigt schematisch ein im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetztes Substrat mit Grabenstruktur.

[0022] Figur 1b zeigt schematisch das Substrat aus Figur 1a, auf dem die erste Metallschicht aufgebracht worden ist.

[0023] Figur 1c zeigt schematisch das Substrat aus Figur 1b, wobei auf der ersten Metallschicht eine homogene ultradünne zweite Metallschicht erzeugt worden ist.

[0024] Figur 2 zeigt in der oberen Reihe Lichtmikroskopaufnahmen eines mit einer Tantal-Barrierschicht versehenen Substrats (SiO_2) vor und nach Erzeugung einer dünnen Kupferschicht sowie in der unteren Reihe vergrößerte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der entsprechenden Tantal- und Kupferoberflächen.

[0025] Figur 1a zeigt schematisch ein Substrat (10) mit einer Graben- bzw. Kontaktlochstruktur. Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Substrat (10) kann dabei beispielsweise ein Isolator (beispielsweise Siliciumdioxid oder Dielektrika mit niedrigerer Dielektrizitätszahl) als Teil eines integrierten elektronischen Bauelements wie ein Mikrochip bzw. Mikroarray sein. Figur 1b zeigt schematisch das Substrat (10) mit der darauf abgeschiedenen ersten Metallschicht (20), die als Barrierschicht dient. Diese erste Metallschicht (20) ist erfindungsgemäß aus mindestens einem Metall, wie beispielsweise Tantal, Titan oder Aluminium, vorzugsweise Tantal aufgebaut, wobei ihre Erzeugung mittels physikalischem Aufdampfverfahren oder chemischer Abscheidung (CVD) erfolgen kann. Figur 1c zeigt schematisch das Substrat (10) mit der abgeschiedenen ersten Metallschicht (20) und der darauf naßchemisch aufgetragenen zweiten Metallschicht (30). Die zweite Metallschicht (30) kann beispielsweise aus Kupfer, Silber, Gold, Platin oder Nickel, vorzugsweise Kupfer, aufgebaut sein und zusammenhängend oder inselartig vorliegen.

[0026] Figur 2 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen von erfindungsgemäß mit einer Tantal-Barrierschicht (40) beschichteten Substraten und einer teilweise inselartig darauf abgeschiedenen Kupferschicht (50). Darüber hinaus sind vergrößerte Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Tantschicht (40a) und der Kupferschicht (50a) gezeigt. Die verschiedenen Komponenten der ersten Metallschicht (20) und der zweiten Metallschicht (30) sind aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenmorphologien voneinander unterscheidbar.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht, daß die sonst üblichen, aufwändigen Prozessschritte einer separaten Grundmetallisierung auf beispielsweise integrierten elektronischen Bauelementen vermieden werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht nur auf Anwendungen im Rahmen der Metallisierung von strukturierten Substraten beschränkt, sondern ist für alle Anwendungen, bei denen dünne Metall-

schichten für weitere Prozesse - vor allem aber elektrochemische Abscheidungen von diversen Metallen - gebraucht werden, einsetzbar und erweiterbar.

dampfverfahren oder chemischer Abscheidung (CVD) erzeugt wird.

Bezugszeichenliste

[0028]

10	Substrat	
20	erste Metallschicht	5
30	zweite Metallschicht	
40	erste Metallschicht aus Tantal	
40a	erste Metallschicht aus Tantal (vergrößert)	10
50	zweite Metallschicht aus Kupfer	
50a	zweite Metallschicht aus Kupfer (vergrößert)	15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die erste Metallschicht in einer Dicke von 5 nm bis 100 nm aufgebracht wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die zweite Metallschicht in einer Dicke von 0,5 nm bis 10 nm gebildet wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Ausbildung einer ultradünnen homogenen Metallschicht, die insbesondere befähigt ist, als Grundmetallisierung zur Bildung von Kontaktstellen bzw. Kontaktpads bzw. Verdrahtungen auf einem integrierten elektronischen Bauelement zu dienen, worin auf einem Substrat (10) mindestens bereichsweise eine erste Metallschicht (20) abgeschieden wird und darauf anschließend mindestens bereichsweise eine zweite Metallschicht (30) erzeugt wird, wobei die Komponente(n) der zweiten Metallschicht (30) ein positiveres Redox-Potential als die Komponente(n) der ersten Metallschicht (20) aufweis(t/en) und die ultradünne homogene Abscheidung der zweiten Metallschicht (30) mittels naßchemischer, stromloser, elektrochemischer Redoxprozesse, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Aktivierung der Oberfläche der ersten Metallschicht (20), durch Elementaustausch von einem oder mehreren Metallsalzen als Oxidationsmittel mit mindestens der obersten Metallatomlage der ersten Metallschicht (20) als Reduktionsmittel erfolgt. 20
25
30
35
40
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die erste Metallschicht (20) aus mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tantal, Titan und Aluminium, aufgebaut ist. 45
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die zweite Metallschicht (30) aus mindestens einer Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber, Gold, Platin und Nickel, aufgebaut ist. 50
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin die erste Metallschicht aus Tantal und die zweite Metallschicht aus Kupfer aufgebaut ist. 55
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die erste Metallschicht mittels physikalischem Auf-

FIG 1A

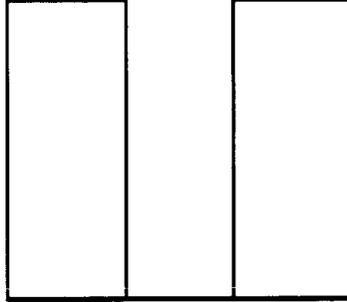


FIG 1B

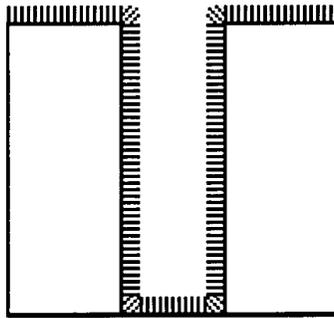


FIG 1C

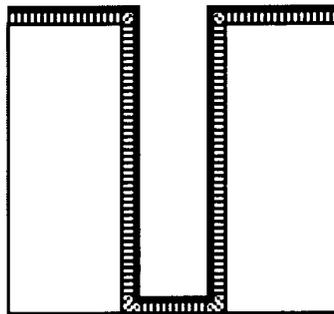


FIG 2

