公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92122506

※ 申請日期：92-08-15　　※IPC 分類：C25D 5/02

壹、發明名稱：（中文/英文）

電解銅之電鍍溶液

ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTIONS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商安托菲娜化學公司

ATOFINA CHEMICALS, INC.

代表人：（中文/英文）

卡羅塔 D. 布萊恩特

CARLOTTA D. BRYANT

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國賓州費城市市場街 2000 號

2000 MARKET STREET PHILADELPHIA, PA 19103-3222, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

參、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

尼可拉斯 M. 馬帝亞克

NICHOLAS M. MARTYAK

住居所地址：（中文/英文）

美國賓州多依雷絲城海基羅街 307 號

307 HEDGEROW LANE, DOYLESTOWN, PA 18901, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1. 美國；2002 年 08 月 16 日；60/403,954
2. 美國；2003 年 07 月 15 日；10/620,042
3.
4.
5.

☑ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 08 月 16 日；60/403,954
2.
3.
4.
5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

而焦磷酸銅和氰化銅係在低至中電流密度時使用以沉積銅。因為與處理氰化物和氟硼酸相關聯之健康憂慮及與焦磷酸鹽相關聯之廢物處理事務，最廣泛使用之商業上鍍銅溶液是硫酸銅。使用硫酸銅溶液來沉積銅塗層在各種基板上，例如印刷電路板、汽車零件和家用固定裝置。銅離子濃度自每升約10克變更至每升約75克。硫酸濃度可自每升約10克變更至每升約300克。關於電子組件之銅鍍敷通常使用低銅金屬濃度和高自由酸濃度。

使用磺酸在電鍍中先前已予敘述。

Proell W. A.在美國專利#2,525,942號中聲稱使用烷磺酸電解液在電鍍中。然而，僅使用混合之烷磺酸且僅特定聲稱係為鉛、鎳、鎘、銀和鋅而造成。

Proell W. A.在美國專利#2,525,943號中聲稱明確言之，使用烷磺酸電解液在電鍍銅中。然而，僅使用混合之烷磺酸且並未揭示混合物之正確組成。

Proell W. A.；Faust, C. L.；Agruss, B.；Combs, E. L.在The Monthly Review of the American Electroplaters Society 1947, 34, 541-9中記述自以混合之烷磺酸為基礎之電解液製造用以鍍銅之較佳調配物。然而，亦是僅使用混合之烷磺酸。

Dahms, W.和Wunderlich, C.在德國專利#4,338,148號中揭示：併入有機硫化合物作為添加劑之以甲磺酸鹽為基礎之鍍銅系統。

Jiqing, Cai, Diandu Yu Huanbao 1995, 15(2), 20-2揭示使用以甲磺酸鹽為基礎之鍍銅調配物的某些利益。陳述最大

之利益是優良表面清潔及實際鍍敷步驟前之蝕刻。

Bernards, R. F.；Fisher, G.；Sonnenberg, W.；Cerwonka, E. J.；Fisher S.，在美國專利#5,051,154號中記述鍍銅之表面活性添加劑，僅較少述及MSA係許多可能電解液之一。然而，未包括採用MSA之實例。

Andricacos, P. C., Chang, I. C., Hariklia, D.和Horkans, J.等在美國專利#5,385,661號中討論經由在電勢不足下沉積，容許電沉積含有少量的錫和鉛之Cu合金的方法。該專利案中揭示主要是由於甲磺酸/甲磺酸鹽的弱錯合性質，MSA是特別極適合於容許此型的方法適當出現。亦出版關於此主題之論文(J. Electrochem. Soc.；1995, 142(7)；2244-2249)。

最近，業已使用鍍銅在半導體晶片製造方面來提供晶片互連。半導體係通過鋁導體予以互連。然而，工業發展要求提高性能，包括超大型積體(ULSI)和更快速之電路只具有小至200奈米或更小之互連。在此等小特徵尺寸上，鋁的電阻率太高不容許電子信號以所需要之速率通過。銅本來具有小電阻率而因此是一種較為適合之金屬來符合下一代的半導體裝置之要求。

半導體晶片中鋁互連之一般程序可包括金屬層的離子蝕刻，例如一種程序包括：金屬沉積、照相石印形成圖型、通過反應性離子蝕刻之線清晰度和介電體沉積。使用銅在先進之互連中排除使用反應性離子蝕刻，這是由於缺乏銅化合物連同足以能視需要能移除銅之蒸氣壓。

半導體工業中鑲嵌程序已發展成為形成圖型和沉積金屬鑲嵌結構入電子特徵例如溝槽和通路中之方法。該鑲嵌程序自通常利用化學蒸汽沉積矽材料或有機介電體而沉積介電體開始，接著固化，或旋轉塗佈矽材料或無機或有機介電體。其次，形成圖型係使用照相石印程序而完成，然後反應性離子蝕刻界定通路和溝槽(互連)在介電體中。將自耐火型材料所造成之障壁層使用化學蒸汽沉積方法沉積入特徵中。將薄銅種源層沉積在障壁層上將導電率授予特徵。此操作接著銅電鍍來填充小特徵。過量的銅和障壁層材料可由化學或機械磨光程序移除。

因為欲予鍍敷小電子特徵逐漸形成困難的程度及增加之電鍍標準，已作成電鍍溶液和技術方面之數項改良。即使關於電鍍程序之改良，由於不充分之銅填充入通路或溝槽或通孔中，仍有可導致電鍍缺陷之某些環境存在。此等缺陷是不完全填充入通路或通孔中(例如凹座)，過度電鍍(例如小丘形成在特徵上)，包括入非金屬以及空隙(例如銅塗層中之孔)。

雖然習見之鍍銅系統可能適合於電鍍大至1微米和甚至更大例如1至500微米並具有自小於1:1至約5:1不等之縱橫比的通路和溝槽，但是當試圖電鍍具有相當小或低至中等縱橫比之特徵時，使用習見之銅電解液和方法，各種缺陷例如凹座、過度電鍍、縫、空隙和介入物可能發生。由於保形之銅電鍍的結果，此等缺陷可能發生，即：必須以相同速率，用銅電鍍所有表面之情況。缺陷亦可由於非保形

填充而引起，係由鍍銅溶液不充分潤溼電子特徵、吸附氣泡在特徵之側壁上，特徵的太快電鍍速率導致過度電鍍之結構(由於不均勻吸附含硫之加速劑或凹處在銅填充沉積物中，因為優先吸附抑制劑添加劑在通路或通孔中)之結果。

因此，可能需要具有新穎電鍍組合物。特別可能需要具有新穎電鍍銅之組合物其可有效地電鍍銅(例如無凹處、過分電鍍、空隙、介入物和縫)在低(<3:1)縱橫比孔徑中，包括溝槽和通路或通孔。

【發明內容】

頃發現：電鍍銅之組合物能有效電鍍各種物件，包括積體電路例如具有鑲嵌結構者，印刷電路板及其他電子封裝裝置。

本發明的組合物含有烷磺酸銅和自由烷磺酸，其中自由酸具有自約0.05至約2.50 M之濃度。該組合物可另外含有鹵化物離子，並視需要含有一或數種添加劑例如抑制劑、增亮劑、平整劑或界面活性劑。此等組合物意欲將微米大小因次之溝槽或通路，通孔和微通路金屬化。

【實施方式】

本發明的組合物和方法特別使用以填充今日和未來半導體所需要之通路、微通路、溝槽和通孔及經由自含有磺酸鹽陰離子(和其他酸性陰離子例如硫酸鹽)之電解液可靠電鍍銅沉積物而符合印刷電路板製造要求(包括具有至少0.5:1和至高4:1之縱橫比及0.5微米至約500微米或更大直徑

的通路)基本上或完全無凹處、過度電鍍、空隙、介入物或其他電鍍缺陷。

本發明人發現：較佳使用純烷磺酸鹽溶液而非先前技藝的混合磺酸鹽溶液，因為頃發現：較短鏈之烷磺酸鹽在較高之自由酸濃度時沉積較佳而較長碳鏈磺酸鹽在較低之自由酸濃度時作用較佳。

烷磺酸因其物理性質之獨特平衡與硫酸有區別。例如，烷磺酸的降低表面張力能力隨著鏈長而增加。然而，金屬烷磺酸鹽的水中溶解度之通常降低亦隨著鏈長而上升。

本發明的最佳具體實施例集中在C_1至C_3烷烴磺酸及其衍生物作為電鍍銅之電解液的意外優越性。此等酸具有金屬烷磺酸鹽溶解度和降低表面張力之能力的最佳平衡。烷磺酸鹽的較低表面張力增加表面活性，關於電鍍入微米因次之孔中表面活性甚為重要，而金屬鹽類溶解度通常對於電鍍甚為重要。磺酸的溶液導電率在當量自由酸濃度時通常低於基於硫酸之溶液導電率。此較低之導電率導致將原電流密度分佈移動至欲以銅予以電鍍之物件上低電流密度區域，產生更均勻銅沉積物。基於理論，本發明可使用C_1至C_3烷磺酸衍生物予以變更。

本發明的電鍍浴其值得注意的特徵為：包括高濃度的磺酸鹽陰離子(RSO_3)。不願受任何學說約束，咸信：高磺酸鹽陰離子濃度可調變凹處中之電鍍速率例如通路、溝槽和通孔。此與傳統之思維反直觀且完全料想不到。因為磺酸鹽陰離子化學上相似於許多商業上酸性銅電解液中所使用

之加速劑型添加劑。此類加速劑陰離子通常具有一個硫部份和一個磺酸部份在相同分子上相似於磺酸鹽陰離子。然而，代替加速銅沉積入電子組件上之小特徵中而導致缺陷例如凹處或過度電鍍結構像含硫之加速劑添加劑，磺酸鹽分子調變銅沉積而導致較為均勻、無缺陷之銅沉積物。

更特定言之，本發明的較佳電鍍組合物具有每升電鍍溶液至少約0.05莫耳之磺酸鹽濃度、更佳每升至少約0.2莫耳之磺酸鹽濃度，更更佳是每升之電鍍溶液至少約0.4莫耳至約1.0莫耳之磺酸鹽濃度。使用甚至更高之磺酸鹽濃度，獲得充分結果，例如，具有每升至少約2.25莫耳的磺酸鹽濃度之鍍銅浴。

較佳，將磺酸鹽陰離子濃度維持在此等高濃度遍及電鍍循環的全部或至少大體上部份。一部份的酸性陰離子可能是另外酸性陰離子分子例如硫酸鹽、氟硼酸鹽、胺基磺酸鹽、乙酸鹽、苯基磺酸鹽、酚磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、膦酸鹽和焦磷酸鹽。

除去磺酸鹽陰離子以外，鍍浴亦可含有通常使用於酸性銅電解液中之其他添加劑例如抑制劑添加劑、增亮劑、加速劑、平整劑和界面活性型劑。出人意料以外，頃發現：使用與抑制劑、加速劑、增亮劑和平整劑之此類磺酸鹽酸性陰離子組合可導致通路或溝槽或其他電子特徵之有效"反轉填充"銅電鍍，例如印刷電路板中之通孔而無缺陷例如凹處、過度電鍍、介入物、縫和空隙。

更特定言之，該磺酸鹽酸性陰離子能調變在電子特徵的

底部之電鍍(速)率，容許將銅以大體上"反轉"方式鍍敷整個孔徑而不會1)導致低銅沉積在孔徑的中央(例如凹處)，2)過早密封孔徑頂部以致可產生介入物或空隙及3)過度電鍍孔徑而產生過度電鍍結構，隨後必須以機械和化學方式將其移除。

本發明亦包括製造的物件，包括電子封裝裝置例如印刷電路板、多晶片模組、半導體積體電路、機械-電子機器裝置(即MEMS裝置)及含有自本發明的電鍍溶液所產生之銅沉積物之類似物。本發明的其他方面以下予以討論。

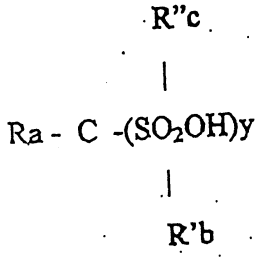
如上所討論，本發明的電鍍溶液於電鍍具有通路、微通路、溝槽或具有低(0.5:1至3:1)縱橫比之通孔的各種電子物件時特別有效。

更特定言之，本發明的溶液使用以電鍍電子裝置(例如印刷電路板、微晶片模組包及不明顯之3-因次結構，特定言之，半導體積體電路和其他電路系統。本發明的電鍍溶液特別使用來填充銅入此類電子裝置的通路、微通路和通孔中而無隨著使用基於非磺酸鹽化學作用之先前化學作用通常所發現之缺陷。

本發明的較佳電鍍溶液通常包括至少一種可溶性銅鹽、一種酸性電解液、一種鹵素離子和添加劑。

更特定言之，本發明的電鍍組合物較佳含有烷基或芳基磺酸的銅鹽，一種電解液，較佳一種酸性水溶液例如磺酸溶液連同氯化物或其他鹵化物離子源；及一或數種添加劑例如增亮劑、抑制劑和平整劑及類似物。

可採用各種銅烷鹽在主題電鍍溶液中其中，將銅鹽的陰離子部份之烷磺酸及任何自由酸引入成為具有下式的烷基或芳基磺酸：



其中a+b+c+y等於4；

R，R'和R"是相同或不同，每一者獨立可能是氫，苯基，Cl、F、Br、I、CF_3或低碳烷基基團例如$(CH_2)_n$其中n是自1至7，較佳1至3及其係未經取代或由氧、Cl、F、Br、I、CF_3、$-SO_2OH$所取代。較佳之烷基磺酸是甲烷磺酸、乙烷磺酸和丙烷磺酸，而烷基聚磺酸是甲烷二磺酸、一氯甲烷二磺酸、二氯甲烷二磺酸、1,1-乙烷二磺酸、2-氯-1,1-乙烷二磺酸、1,2-二氯-1,1-乙烷二磺酸、1,1-丙烷二磺酸、3-氯-1,1-丙烷二磺酸、1,2-伸乙基二磺酸、1,3-伸丙基二磺酸、三氟甲烷磺酸、丁烷磺酸、全氟丁烷磺酸、戊烷磺酸，而芳基磺酸是苯基磺酸、酚磺酸和甲苯基磺酸。

其他銅鹽亦可能在銅電解液中例如硫酸銅、乙酸銅、氟硼酸銅、胺基磺酸銅、硝酸銅或膦酸銅。甲磺酸銅是一種特佳之銅鹽。銅鹽可以相當廣泛濃度範圍適當存在於本發明之電鍍組合物中。銅鹽較佳可以每升之電鍍溶液自約10至約300克之濃度採用，更佳是每升之電鍍溶液自約25至約200克之濃度，更更佳是每升之電鍍溶液自約40至約175克之濃度。

另外，本發明中，頃發現：隨著碳鏈長度之增加，伴隨之自由酸減少產生無缺陷之沉積物。乙磺酸和丙磺酸溶液在較低之自由酸濃度時(少於1.50 M自由酸)操作最佳。較低之自由酸濃度將銅種源層的腐蝕減至最少而導致電鍍之銅層中甚少缺陷。與硫酸比較，磺酸鹽亦沉積較平滑之銅塗層-三氟甲烷磺酸鹽溶液產生商業上合格塗層遍廣泛自由酸濃度範圍，Proell並未揭示。

電解液亦可含有自由酸以增加溶液導電率。較佳之自由酸具有與銅鹽陰離子相同陰離子但是自由酸的混合物亦在本發明的範圍內。較佳之烷基磺酸是甲烷磺酸、乙烷磺酸和丙烷磺酸，而烷基聚磺酸是甲烷二磺酸、一氯甲烷二磺酸、二氯甲烷二磺酸、1,1-乙烷二磺酸、2-氯-1,1-乙烷二磺酸、1,2-二氯-1,1-乙烷二磺酸、1,1-丙烷二磺酸、3-氯-1,1-丙烷二磺酸、1,2-伸乙基二磺酸、1,3-伸丙基二磺酸、三氟甲烷磺酸、丁烷磺酸、全氟丁烷磺酸、戊烷磺酸，而芳基磺酸是苯基磺酸和甲苯基磺酸。自由酸濃度範圍係每升之電鍍溶液自約1克至約300克，更佳在每升之電鍍溶液自約25至約200克、更更佳是每升之電鍍溶液自約40至約175克。

本發明亦包括大體上或完全不含所添加之磺酸之電鍍浴且可能是中性或基本上是中性(例如pH值至少小於約7或7.5)。此類電鍍組合物適合以與本文中所揭示之其他組合物(但是無所添加之磺酸)之相同方式具有相同組份而製備。

本發明的電鍍浴較佳採用酸性電解液，其一般是一種酸性水溶液且其較佳含有一種鹵化物離子源，特定言之，一

種氯化物離子源。其他適當鹵化物的實例包括溴化物和碘化物。可適當利用廣大範圍的鹵化物離子濃度(如果採用鹵化物離子)在電鍍溶液中例如自約0(於此情況未採用鹵化物離子)至200百萬分之幾(ppm)的鹵化物離子，更佳自約10至約75 ppm的鹵化物離子。

除去銅鹽、電解液和鹵素離子以外，本發明的電鍍浴視需要可含有各種的其他組份，包括有機添加劑例如抑制劑、加速劑、平整劑及其類似物。併用抑制劑與加速劑或增亮劑添加劑特佳，且出人意料外提供加強之電鍍性能，特別在底部填充電鍍小直徑及/或低至中等縱橫比之通路或微通路和通孔時。

不願受任何學說所約束，咸信：此加強之底部填充電鍍可能由於作為通過通路、微通路或通孔長度之擴散效應之結果，將通路或微通路的底部上或通孔以內抑制劑的濃度相當降低而發生。經降低之抑制劑添加劑濃度導致增加之鍍銅速率在通路、微通路區域的底部部份上或在通孔的中央。在欲予電鍍之特徵的表面上(在通路或微通路之頂上或印刷電路板之表面上)，抑制劑濃度依然相當高且相對於通路、微通路底部區域或通孔的中央係恆定。因此，因為相對於欲以銅電鍍之物件的底部部份，增加之抑制劑濃度，欲予電鍍之特徵的頂區域具有相當抑制或緩慢之電鍍速率。供使用於本發明組合物中心之較佳抑制劑是聚合物質，較佳具有高原子取代，特別是氧鍵合。

較佳之抑制劑是高分子量聚醚，例如具有下式者：

$$R\text{-}O\text{-}(CXYCX'Y'O)_nH$$

其中R是含有自約2至約20個碳原子之芳基或烷基基團；每一個X、Y、X'和Y'各自是氫；烷基較佳是甲基、乙基或丙基；芳基例如苯基；芳烷基例如苯甲基而較佳X，Y，X'和Y'之一或多個是氫，而n是5至100,000間之一個整數。較佳，R是伸乙基而n是大於5000但小於75,000。

如上文中所討論，頃發現：經由使高磺酸鹽陰離子濃度超過一般加速劑型添加劑之習用含量，現在可能均勻電鍍特別低至高縱橫比之通路和微通路及其他難以電鍍之電子特徵例如印刷電路板中之通孔。

可採用廣泛種類的增亮劑，包括所熟知之增亮劑在本發明的電鍍銅組合物中。一般之增亮劑含有一或多個硫原子且一般不含任何氮原子及約1500或更小之分子量。通常以具有硫化物及/或磺酸基團之增白劑化合物較佳，特定言之，包括一組的式$R'\text{-}S\text{-}R\text{-}SO_3X$之化合物其中R是視需要取代之烷基(其包括環烷基)，視需要取代之雜烷基、視需要取代之芳基基團或視需要取代之雜脂環；X是一個平衡離子例如銨、鈉或鉀、而R'是氫或一個化學鍵(即：$\text{-}S\text{-}R\sim SO_3X$或較大化合物之取代基)。一般之烷基基團可具有自1至約20個碳原子，更一般是1至約6或12個碳原子。雜烷基基團可具有一或數個雜原子(N，O或S)在鏈中，較佳具有自1至約16個碳原子，更一般具有1至約8或12個碳原子。羧環之芳基基團一般是芳基基團，例如苯基和萘基。雜芳族基團亦可能是適當之芳基基團且一般含有1至約3個N，O或S原子

及1-3個分開或稠合環其包括薰草基、喹啉基、吡啶基、吡咯基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噻唑基、唑基、唑基、二唑基、三唑、咪唑基、吲哚基、苯并呋喃基、苯並噻唑基及其類似物。雜脂環基團一般可具有1至3個N，O或S原子及自1至3個分開或稠合環，包括例如四氫呋喃基、噻吩基、四氫哌喃基、六氫吡啶基、嗎福啉基、吡咯啶基及其類似物。經取代之烷基、雜烷基、芳基或雜脂環等基團的取代基例如包括C_{1-8}烷氧基；C_{1-8}烷基、鹵素特別是F、Cl和Br；氰基、硝基及其類似物。

更明確言之，有用之增亮劑包括具有下列各式者：

$$XO_3S\text{-}R\text{-}SH$$

$$XO_3S\text{-}R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\text{-}SO_3X\text{及}$$

$$XO_3\text{-}Ar\text{-}S\text{-}S\text{-}Ar\text{-}SO_3X$$

上述各式中R是一個視需要所取代之烷基基團，較佳是具有自1至6個碳原子之烷基基團，更佳是具有自1至4個碳原子之烷基基團；Ar是一個視需要所取代之芳基基團例如視需要所取代之苯基或萘基；而X是一個適當之平衡離子例如銨、鈉或鉀。

某些特定適當之增亮劑例如，包括n,n-二甲基-二硫代胺基甲酸-(3-磺酸基丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺酸基丙基)酯；3-巯基丙基磺酸(鈉鹽)；碳酸-二硫代-O-乙酯-S-酯連同3-巯基-1-丙(烷)磺酸(鉀鹽)；雙磺酸基丙基二硫化物、3-(苯并噻唑基-S-硫代)丙磺酸(鈉鹽)；吡啶鎓丙基磺酸基甜菜鹼、1-鈉-3-巯基丙烷-1-磺酸鹽；美國專利第3,778,357號

中揭示之磺酸基烷基硫化物化合物；二烷胺基-硫酮基-甲硫基烷磺酸的過氧化物氧化產物及上述之組合。另外適當增亮劑亦記述於美國專利第3,770,598；4,374,709；4,376,685；4,555,315和4,673,469等號中，所有之專利案以引用之方式併入本文中。供使用於本發明的電鍍組合物中之特佳增亮劑是n,n-二甲基-二硫代胺基甲酸-(3-磺酸基丙基)酯及雙-鈉-磺酸丙基二硫化物。

使用一或數種平整劑在本發明的電鍍浴中通常較佳。就大體而論，有用之平整劑包括含有一個取代之胺基基團者例如具有式R-N-R'之化合物其中每一個R和R'各自是一個經取代或未經取代之烷基基團或是一個經取代或未經取代之芳基基團。一般，烷基基團具有自1至8個碳原子，更一般自1至4個碳原子。適當之芳基基團包括經取代或未經取代之苯基或萘基。經取代之烷基和芳基基團的取代基，舉例而言，可能是烷基、鹵代和烷氧基。更明確言之，適當之平整劑包括例如1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉硫酮；4-巰基吡啶；2-巰基噻唑啉；伸乙基硫脲；硫脲；烷基化之聚伸烷基亞胺；美國專利第3,956,084號中所揭示之二甲基苯基吡唑酮基化合物，含有N-雜芳香環之聚合物；第四化，丙烯酸系，聚合胺；聚乙烯基胺基甲酸酯、吡咯烷酮和咪唑。一種特佳之平整劑是1-(2-羥乙基)-2-咪唑啉硫酮。平整劑的一般濃度範圍是每升之電鍍溶液自約0.05至1.5毫克。將適當平整劑記述並特舉出在美國專利第3,770,598；4,374,709；4,376,685；4,555,315及4,673,459等號中。

使用於本發明中之界面活性劑包括例如胺類，例如乙氧基化之胺、聚氧伸烷基胺和烷醇胺；醯胺類；聚乙二醇型潤溼劑例如聚乙二醇、聚烷二醇和聚氧伸烷基二醇；高分子量聚醚、聚環氧乙烷(分子量100,000至3百萬)；聚氧炔烯的嵌段共聚物；烷基聚醚磺酸鹽；錯合之界面活性劑例如烷氧基化之二胺。本發明的電鍍組合物之特別適當界面活性劑是市售之聚乙二醇共聚物，包括聚乙二醇共聚物。以美國專利申請案2001/0047943A1中所述之界面活性劑為特佳。一般將界面活性劑以基於浴的重量範圍自約1至20,000 ppm濃度添加至電鍍銅之溶液，更佳約5至12,000 ppm。

本發明亦包括使用銅或亞銅離子之錯合劑在磺酸銅電解液中，其包括單羧酸、二羧酸和三羧酸例如檸檬酸、酒石酸、酒石酸鈉鉀、草酸和膦酸。

如本說明書當中所使用者，術語"電鍍銅"包括電鍍銅和銅合金。銅合金包括來自周期表中第1B、2B、3A、3B、4A、4B、5B、6B、7B和8各族之金屬。

本發明的電鍍浴較佳在或高於室溫下採用，例如至高和略高於65℃。在使用期間較佳將電鍍組合物攪拌，例如使用一具空氣噴佈器、工作件之實際移動，衝射溶液或其他適當方法。基於基板特性，電鍍較佳在範圍自0.1至400 ASF之電流時實施。基於工作件之困難，電鍍時間可能範圍係自約5分鐘至1小時或更久。通常參閱下列實例關於例示之較佳步驟。

所述之發明亦包括使用直接脈衝或周期性電流波形來有

效沉積無缺陷之銅層在電子特徵中。

所述之發明亦可使用可溶性銅陽極或不溶性或惰性陽極材料。

如上文中所討論，可將廣泛種類的基板用本發明的組合物電鍍。本發明的組合物特別使用來電鍍困難工作件例如具有小直徑和低縱橫比通路或通孔之電路板基板，具有低縱橫比通路之積體電路、具有高形狀定類微通路之積體電路及其他電子特徵。本發明的電鍍組合物亦可特別使用於電鍍積體電路裝置，例如所形成之半導體裝置及其類似物。

如上文中所討論，使用本發明之電鍍溶液，業已有效銅鍍具有至少0.5:1至約3:1的低縱橫比，具有約1至500微米或更大直徑的通路或通孔而無缺陷(例如無利用離子束檢驗可探測之空隙或介入物)。使用本發明之電鍍溶液可將具有直徑低於0.5微米或甚至低於約0.2微米及4:1、6:1、7:1、10:1或更大且甚至至高約15:1或更大縱橫比之微通路有效電鍍(例如，無利用離子束檢驗可探測之空隙或介入物)。

本發明的前述敘述僅是其舉例說明，當然，只要不脫離本發明之範圍或要旨(如下列申請專利範圍中所特舉出)，可實施變更和修正。本發明提供更為有效地使殺生物劑之新穎方法。經由將一般殺生物劑與本文中所述之烷醇胺聯合，可獲得較不含烷醇胺可獲得之微生物控制好得多之微生物控制(以每單位的殺生物劑而論)。

伍、中文發明摘要：

本發明揭示電鍍銅之溶液，使用該溶液之方法及使用此等方法和溶液所形成之產物，其中該溶液含有烷磺酸銅鹽和自由烷磺酸，其中該自由酸具有自約0.05至約2.50 M之濃度，且其意欲將微米大小因次之溝槽或通路、通孔和微通路金屬化。

陸、英文發明摘要：

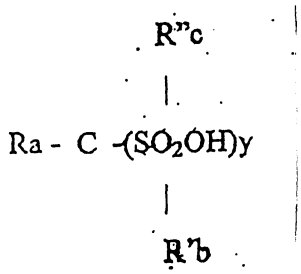
Disclosed are copper electroplating solutions, methods for using the solutions and products formed by using such methods and solutions in which the solutions contain copper alkanesulfonate salts and free alkanesulfonic acids, wherein the frec acid has a concentration from about 0.05 to about 2.50 M, and which are intended for the metallization of micron-sized dimensioned trenches or vias, tl_ ough-holes and microvias.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(　無　)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



95年8月4日 修正補充

玖、發明說明：

本案係基於2002年8月16日申請之美國臨時專利申請案第60/403,954號請求優先權，其係2000年9月22日申請之USSN 09/667,268之部份接續，該案請求1999年10月4日申請之美國臨時專利申請案第60/159,381及2000年3月申請之美國臨時專利申請案第60/187,108之利益。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電鍍銅之溶液，使用該溶液之方法及由使用此等方法和溶液所形成之產物。更特定言之，本發明提供電解之鍍銅溶液(其具有磺酸陰離子)及使用該溶液來有效電鍍電子特徵例如具有約1:1的縱橫比及1至500微米直徑之溝槽和通路。

【先前技術】

具有銅塗層之電鍍物件工業中係熟知。電鍍方法包括通過電流在電鍍溶液中之兩電極間，其中一個電極、陰極是欲予敷鍍之物件。一般電鍍溶液可能是酸性電鍍銅溶液，包括(1)已溶之銅鹽例如硫酸銅，(2)一般具有與銅鹽所使用之相同陰離子之酸例如硫酸其數量足以授予導電率至電解液及(3)添加劑例如界面活性劑、增亮劑、平整劑和抑制劑來加強電鍍的有效性和品質。關於鍍銅浴之討論，一般參閱美國專利案第5,068,013、5,174,886、5,051,154和5,068,013等號。

商業上之銅溶液包括硫酸銅、焦磷酸銅、氟硼化銅和氰化銅。硫酸銅和氟硼化銅溶液一般在中和高電流密度時用

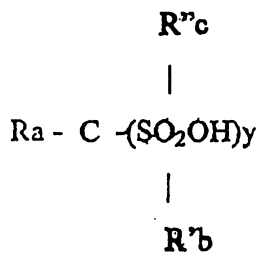
煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

96.4.14 補充

拾、申請專利範圍：

1. 一種電鍍銅之溶液，其含有烷磺酸銅鹽和自由烷磺酸，其中該自由酸具有自約0.05至約2.50 M之濃度，及該烷磺酸銅鹽於每升電鍍溶液中具有自約10至300克之濃度，且意欲使用此溶液將微米大小因次之溝槽或通路、通孔和微通路金屬化。

2. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中將銅鹽的陰離子部份之烷磺酸及任何自由酸引入成為具有下式之烷基或芳基磺酸：



其中a+b+c+y等於4，

R，R'和R"是相同或不同，每一者各自可能是氫、苯基、Cl、F、Br、I、CF_3或低碳烷基基團例如$(CH_2)_n$，其中n是1至7且其係未經取代或由氧、Cl、F、Br、I、CF_3、$-SO_2OH$予以取代。

3. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中烷磺酸係自烷基單磺酸、烷基聚磺酸或芳基單或聚磺酸所衍生。

4. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中烷基磺酸是甲烷磺酸、乙烷磺酸和丙烷磺酸，而烷基聚磺酸是甲烷二磺酸、一氯甲烷二磺酸、二氯甲烷二磺酸、1,1-乙烷二磺酸、2-氯-1,1-乙烷二磺酸、1,2-二氯-1,1-乙烷二磺酸、1,1-丙烷

二磺酸、3-氯-1,1-丙烷二磺酸、1,2-伸乙基二磺酸、1,3-伸丙基二磺酸、三氟甲烷磺酸、丁烷磺酸、全氟丁烷磺酸和戊烷磺酸，而芳基磺酸是苯基磺酸、酚磺酸和甲苯基磺酸。

5. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中烷磺酸是甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸或三氟甲烷磺酸。

6. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中該酸是烷磺酸與其他酸的混合物。

7. 如申請專利範圍第1項之溶液，其含有自0.01至200毫克/升之鹵素離子。

8. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中未使用自由酸。

9. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中pH值在0.05至7.5間。

10. 如申請專利範圍第1項之溶液，其中銅鹽以烷磺酸銅與選自周期表的第1B、2B、3A、3B、4A、4B、5B、6B、7B或8族之金屬鹽類的混合物而供應。

11. 如申請專利範圍第1項之溶液，其進一步含有抑制劑添加劑，其中該抑制劑添加劑是含有氧鍵合之高分子量聚醚。

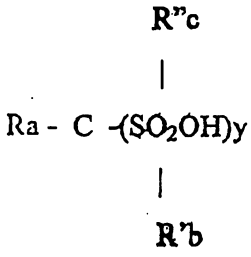
12. 如申請專利範圍第1項之溶液，其進一步含有含硫之加速劑或增亮劑，其中該含硫之加速劑或增亮劑是每升的電鍍組合物至少約0.05至100毫克。

13. 如申請專利範圍第12項之溶液，其中該增亮劑是雙-鈉-磺酸基丙基二硫化物。

14. 如申請專利範圍第1項之溶液，其進一步含有含氮之平整劑添加劑。

15. 一種用於將微米因次之溝槽或通路或通孔金屬化之方法，其中該方法採用含有烷磺酸銅鹽和自由烷磺酸之電鍍溶液，其中該自由酸具有自約0.05至約3.50 M之濃度，及將電流通經該溶液來電鍍銅至基板上。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中將銅鹽陰離子部份的烷磺酸及任何自由酸引入成為具有下式之烷基或芳基磺酸：



其中a+b+c+y等於4，

R，R'和R"是相同或不同，每一者各自可能是氫、苯基、Cl、F、Br、I、CF_3或低碳烷基基團例如$(CH_2)_n$，其中n是1至7且其係未經取代或由氧、Cl、F、Br、I、CF_3、$-SO_2OH$予以取代。

17. 如申請專利範圍第15項之方法，其中基板是半導體裝置或具有含有微米或次微米因次之溝槽、通孔或通路之薄金屬化表面之印刷電路板，及其中電鍍溶液有效電鍍銅入溝槽、通孔或通路中。

18. 如申請專利範圍第15項之方法，其中使用直流、脈衝電流或周期性反向電流。

19. 如申請專利範圍第15項之方法，其中使用可溶性或不溶性或惰性陽極。

20. 如申請專利範圍第15項之方法，其中銅電解液之溫度係在20℃至70℃間。

21. 如申請專利範圍第15項之方法，其中銅是純銅或連同周期表中第1B、2B、3A、3B、4A、4B、5B、6B、7B或8族之一種金屬之銅合金。

22. 如申請專利範圍第15項之方法，其中基板是印刷電路板基板或具有一或多個通路或微通路或通孔之半導體。

23. 如申請專利範圍第15項之方法，其中通路或微通路或通孔具有約1:1之縱橫比及約1至500微米之直徑。

24. 如申請專利範圍第15項之方法，其中將銅沉積來填充一或數個通路而提供並無凹處，過度電鍍、空隙或介入物之銅板。