

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von halbleitenden Substraten welche Durchkontaktierungen und Leiterbahnen aufweisen und insbesondere die stromlose und elektrolytische Plattierung von Kupfer auf einer Kupferkeimschicht in den Durchkontaktierungen und auf den Leiterbahnen unter Verwendung des gleichen Kupferbades.

Stand der Technik

[0002] Eine integrierte Schaltung (IC) beinhaltet eine Ansammlung elektrischer Bauteile wie z. B. Transistoren, Spulen, Widerstände und Dioden auf dem dielektrischen Material eines Halbleiters. Leitfähige Verbindungen verbinden die einzelnen Bauteile und werden als Leiterbahnen bezeichnet. Zusätzlich werden zwei oder mehr leitfähige Schichten typischerweise bei IC's verwendet um die allgemeinen Eigenschaften zu erhöhen, wobei jede durch ein Dielektrikum getrennt ist. Leitfähige Verbindungen die als Durchkontaktierungen bekannt sind dienen zur Verbindung der separaten leitfähigen Schichten untereinander. Momentan weisen IC's typischerweise Siliciumoxid als dielektrisches Material und Kupfer als leitfähiges Material auf.

[0003] Die Nachfrage nach der Herstellung von Halbleiter IC Bauteilen wie Computerprozessoren mit hohen Verarbeitungsgeschwindigkeiten, hoher Packdichte oder geringer Leistungsaufnahme erfordern das Verkleinern von Eigenschaften in ultralarge-scale Schaltungsstrukturen (ULSI) und very-large-scale Strukturen (VLSI). Der Trend zu kleineren Prozessorgrößen und einer Erhöhung der Schaltdichte erfordert die Miniaturisierung von Verbindungseigenschaften, was gelegentlich die Allgemeineigenschaften der Struktur aufgrund von wachsenden Leitungswiderständen und Zuverlässigkeitsproblemen durch Elektromigration verschlechtert.

[0004] Traditionell wurden für solche Strukturen Aluminium und Aluminiumlegierungen zur Metallisierung auf Siliciumwafern mit Siliciumdioxid als dielektrische Material verwendet. Allgemein wurden Öffnungen in der dielektrischen Schicht in Form der Durchkontaktierungen und Leiterbahnen ausgebildet und anschließend metallisiert um Verbindungen herzustellen. Die verstärkte Miniaturisierung verringert die Öffnungen in die Submikrometergröße (z. B. 0,5 Mikrometer oder weniger).

[0005] Um weitere Miniaturisierungen der Bauelemente zu erreichen wurde Kupfer eingeführt um das Aluminium als Material zu Verbindungslinien und Durchkontaktierungen ausbildendes Metall zu ersetzen. Die Kupfermetallisierung wird nach der Ausbildung der Durchkontaktierungen ausgeführt. Kupfer hat einen geringeren Widerstand als Aluminium und die

Dicke von Kupferleiterbahnen bei gleichem Widerstand kann geringer sein als die von Aluminiumleiterbahnen. Kupfer basierende Verbindungen sind deshalb der zukünftige Trend in der Herstellung solcher Bauteile.

[0006] Die Verwendung von Kupfer führte zur Einführung einer Zahl von Notwendigkeiten im Herstellungsprozeß von IC's. Erstens, Kupfer hat eine Neigung in die Anschlußstellen von Halbleitern zu diffundieren und dabei deren elektrischen Eigenschaften zu zerstören. Um diese Erscheinung zu bekämpfen wurde eine Sperrschicht wie z. B. Titanitrid, Tantal oder Tantalnitrid vor der Abscheidung der Kupferschicht auf das Dielektrikum aufgebracht. Darüber hinaus ist es notwendig, daß das Kupfer auf der Sperrschicht kostengünstig abgeschieden wird, während gleichzeitig die notwendige Schichtdicke zur Signalübertragung zwischen den IC-Bauteilen sichergestellt ist. Mit Verkleinerung der IC-Architektur ist diese Notwendigkeit mit wachsender Schwierigkeit zufriedenstellend zu lösen.

[0007] Ein konventionelles Halbleiterherstellungsverfahren ist das Kupfermaskierungssystem. Speziell dieses System beginnt mit dem Ätzen der Leitungsarchitektur in das dielektrische Material des Substrats. Die Architektur wird dargestellt aus einer Kombination der zuvor genannten Leiterbahnen und Durchkontaktierungen. Als nächstes wird eine Sperrschicht über das Dielektrikum gelegt, um eine Diffusion der anschließend aufgetragenen Kupferschicht in die Substratsanschlußstellen zu verhindern. Kupfer wird anschließend unter Verwendung eines von vielen Prozessen einschließlich z. B. der chemischen Abscheidung aus der Gasphase, der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase oder der elektrochemischen Abscheidung auf der Sperrschicht abgeschieden. Nachdem die Kupferschicht abgeschieden wurde wird das überschüssige Kupfer von der Gesichtsfläche des Dielektrikums entfernt wobei Kupfer nur in den eingetätzten Verbindungsstrukturen des Dielektrikums verbleibt. Nachfolgende Schichten werden in gleicher Weise hergestellt, bevor das letztendliche Halbleiterpaket zusammengestellt wird. Elektrochemische Abscheidung als momentan bevorzugte Methode zur Aufbringung von Kupfer benötigt die Abscheidung einer dünnen Kupferkeimschicht vor der elektrochemischen Abscheidung, so daß das Kupfer eine elektrisch leitfähige Oberfläche findet auf welchem es abgeschieden wird. Die Kupferkeimschicht wird typischerweise durch PVD oder CVD aufgebracht, wobei beide oft Abdeckungsprobleme aufweisen, insbesondere bei Durchkontaktierungen der Bauteile, so daß die Kupferkeimschicht nicht leitend ist und Fehlstellen und Spalten aufweist. Diese Fehlstellen und Spalten in der Kupferkeimschicht beeinträchtigen die Möglichkeit der anschließenden Abscheidung einer kontinuierlichen Kupferschicht durch elektrochemische Abscheidung. Die Kupferkeimschicht wird typischerweise einer Aktivatorflüssigkeit ausgesetzt, um die Fehlstellen und Spalten in der

Keimschicht zu füllen. Z. B. kann die Keimschicht einer kolloidalen Palladiumzinn suspension zur Abscheidung von Palladiumzinnpartikeln auf der Keimschicht und Füllung der Fehlstellen und Spalten in der Keimschicht ausgesetzt werden. Das abgeschiedene Palladium überträgt die Spannung über die Fehlstellen und Spalten und ermöglicht damit die nachfolgende elektrochemische Abscheidung einer kontinuierlichen Kupferschicht.

[0008] Nachfolgend zu der Aktivierung der Keimschicht wird gewöhnlich eine Kupferkeimverstärkungsschicht unter Verwendung einer stromlosen Kupferplattierungslösung abgeschieden. Nach Abscheidung der Keimverstärkungsschicht wird die Füllung der Durchkontaktierungen und Leiterbahnen durch elektrolytische Abscheidung von Kupfer unter Verwendung einer elektrolytischen Kupferplattierungslösung vervollständigt. Nach Abscheidung der Kupferkeimverstärkungsschicht sind gewöhnlich 99 Prozent der Tiefe nicht ausgefüllt. Demgemäß erfolgt der Hauptteil des Füllprozesses während des elektrolytischen Plattierens.

[0009] Auch wenn weit verbreitet, haben die elektrochemischen Kupferabscheidungsverfahren Nachteile. Z. B. erfordert jeder Schritt eine unterschiedliche Plattierungslösung gefolgt von einer Wasserspülung bevor in die nächste Plattierungslösung eingetaucht werden kann. Dies führt gewöhnlicherweise zu einer Erhöhung der Rohmaterialkosten, erhöhten Abfallentsorgungskosten, verlängerten Herstellungszeiten, erhöhten Kapitalinvestitionen und erhöhten Herstellungskosten welche alle die Kosten für jeden einzelnen integrierten Schaltkreis erhöhen. Dementsprechend besteht ein ständiges Bestreben nach weniger teuren und verkürzten elektrochemischen Kupferabscheidungsverfahren.

Aufgabenstellung

[0010] Neben einer Anzahl weiterer Aufgaben ist es die Aufgabe dieser Erfindung die Bereitstellung einer Lösung und eines Verfahrens zur stromlosen und elektrolytischen Abscheidung von Kupfer zur Füllung von Durchkontaktierungen und Leiterbahnen zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen; und die Bereitstellung eines elektrochemischen Kupferabscheidungsverfahrens welches im Vergleich zu konventionellen zwei Lösungs elektrochemischen Prozessen die Rohmaterialkosten und Abfallentsorgungskosten reduziert, die Herstellungszeit verringert, das Investitionskapital und die Herstellungskosten verringert.

[0011] Kurz gesprochen betrifft die Erfindung eine Kupferplattierungslösung zur stromlosen und elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten. Die Kupferplattierungslösung weist Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Kupferoxidbildung, Kupferhydroxide und Kupfersalze, ein Stabilisator zur Kontrolle der

stromlosen Kupferplattierungsrate, ein Reduktionsreagenz zur Unterstützung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zu Kupfermetall und ein Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall auf.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren eine Kupferplattierungslösung zur stromlosen und elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von Substraten. Die Kupferplattierungslösung weist Wasser, Kupferionen, ein Formaldehyd freies Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Alkalimetall freies Hydroxid auf. Die Lösung weist des weiteren ein Komplexierungsreagenz auf, welches ein Hydroxyniederalkyl-Niederalkylenamin, -Diamin, -Triamin, -Polyamin, oder -Imin ist. Eine organische Stickstoff aufweisende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-Bipyridyl, Hydroxypyridin und 2,2'-Dipyridylamin ist gleichfalls in der Lösung enthalten. Des weiteren weist die Lösung eine organische divalenten Schwefel aufweisende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Mercaptothiazolin, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptopyridin und Allylthioharnstoff auf.

[0013] Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung eine Kupferplattierungslösung zur stromlosen oder elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von Substraten aufweisend Wasser, Kupferionen in einer Konzentration zwischen ungefähr 0,02 und ungefähr 0,06 M, Ethylendiamintetraessigsäure in einer Konzentration zwischen ungefähr 0,04 und ungefähr 0,08 M mit einem molaren Verhältnis von Kupferionen zu Ethylendiamintetraessigsäure zwischen ungefähr 1:1 und ungefähr 1:1,5 aufweist. Die Lösung weist des weiteren Glykolsäure in einer Konzentration zwischen ungefähr 0,07 und ungefähr 0,14 M auf. Die Lösung weist des weiteren Tetramethylammoniumhydroxid in einer Konzentration zwischen ungefähr 1,20 und ungefähr 2,20 M auf, wobei die Konzentration von Tetramethylammoniumhydroxid so ist, daß die Kupferplattierungslösung nach Neutralisation der Säure in der Kupferplattierungslösung mindestens ungefähr 10 g/l nicht abreagiertes Tetramethylammoniumhydroxid aufweist. Zusätzlich weist die Lösung 2,2'-Bipyridyl mit einer Konzentration zwischen ungefähr 0,006 und ungefähr 0,064 mM, und 2-Mercaptothiazolin mit einer Konzentration zwischen ungefähr 0,0004 und ungefähr 0,004 mM auf.

[0014] Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten. Das Verfahren beinhaltet das in Kontrakt bringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten. Dies wird erreicht durch Verwendung einer Kupferplattierungslösung, aufweisend Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Kupferoxidbildung, Kup-

ferhydroxide und Kupfersalze, ein Stabilisator zur Kontrolle der stromlosen Kupferabscheidung, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall.

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf Oberflächen von Substraten welches das in Kontakt bringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von Substraten aufweist. Die Kupferplattierungslösung weist Wasser, Kupferionen und ein Komplexierungsreagenz welches ein Hydroxyniederalkyl-Niederalkylenamin, -Diamin, -Triamin, -Polyamin oder -Imin sein kann, auf. Zusätzlich weist die Lösung ein Formaldehyd freies Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall auf. Ein Alkalimetall freies Hydroxid ist neben einer organischen Stickstoff enthaltenden Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2'-Bipyridyl, Hydroxypyridin und 2,2-Dipyridylamin, und eine organische divalenten Schwefel aufweisende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Mercaptothiazolin, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptopyridin und Allylthioharnstoff, anwesend.

[0016] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten. Das Verfahren weist das in Kontaktbringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung und das Anlegen einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche auf. Die Kupferplattierungslösung weist Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Kupferoxidbildung, Kupferhydroxide und Kupfersalze, ein Stabilisator zur Kontrolle der Rate der stromlosen Kupferabscheidung, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall auf.

[0017] Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zur Abscheidung von Kupfer auf einem Substrat. Das Verfahren weist das in Kontakt bringen des Substrats mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung einer stromlosen Kupferschicht auf einem Substrat auf. Die Kupferplattierungslösung weist Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Kupferoxidbildung, Kupferhydroxide und Kupfersalze, ein Stabilisator zur Kontrolle der Rate der stromlosen Kupferabscheidung, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall auf. Nach

der stromlosen Abscheidung von Kupfer weist das Verfahren das Anlegen einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abscheidung einer elektrolytischen Kupferschicht auf der stromlosen Kupferschicht auf.

[0018] Andere Aufgaben und Eigenschaften der Erfindung sind teils offensichtlich und teils nachfolgend beschrieben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] **Fig. 1** ist ein schematisches Diagramm des bevorzugten Plattierungssystems, in welchem die Kupferbadzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann.

[0020] **Fig. 2** ist ein schematisches Diagramm des bevorzugten Plattierungssystems, in welchem die Kupferbadzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann.

[0021] **Fig. 3** ist eine schematische Darstellung eines bevorzugten Plattierungssystems, in welchem die Kupferbadzusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0022] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kupferbadzusammensetzung, welche zur stromlosen und/oder elektrolytischen Füllung von Durchkontaktierungen und Leiterbahnen zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen eingesetzt werden kann und eine Methode zur Anwendung dieser. Insbesondere schließt die Erfindung ein Bad oder eine Lösung aufweisend Kupferionen welche, wenn in Kontakt gebracht mit einer Oberfläche wie einer Sperrschicht, stromlos eine Kupferkeimschicht abscheiden. Des weiteren kann das Kupferbad zur Abscheidung einer Verstärkungsschicht auf der Kupferkeimschicht eingesetzt werden. Des weiteren kann, wenn ein elektrisches Potenzial während der Kontaktierung des Bades angelegt wird, Kupfer elektrolytisch auf der Oberfläche abgeschieden werden.

[0023] Die Kupferplattierungslösung der vorliegenden Erfindung weist Wasser, Kupferionen, ein Reduktionsreagenz, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz, ein Stabilisator und, wenn zur elektrolytischen Plattierung eingesetzt, einen Katalysator auf.

[0024] Die Kupferionen besitzen bevorzugt die Oxidationsstufe + 2. Jede geeignete, elektronische Anforderung genügende, Kupfer aufweisende Verbindung, kann zur Bereitstellung der Kupferionen eingesetzt werden. Z. B. kann die Kupfer aufweisende Verbindung vorzugsweise ausgewählt werden aus einer Gruppe bestehend aus Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat, Kupfer-(II)-nitrat, Kupfer-(II)-carbonat, Kupfer-(II)-hydroxid, Kupfer-(II)-iodid, und Hydrate der zuvor genannten Verbindungen. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist die Kup-

fer aufweisende Verbindung Kupfer-(II)-sulfat Pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Die Konzentration der Kupferionen in der Lösung liegt bevorzugt zwischen ungefähr 0,008 und ungefähr 0,08 M und bevorzugter zwischen ungefähr 0,02 und ungefähr 0,06 M. Somit liegt die Menge an Kupfer-(II)-sulfat Pentahydrat in der Kupferplattierungslösung bevorzugt zwischen ungefähr 2 und ungefähr 20 g/l und bevorzugter zwischen ungefähr 5 bis ungefähr 15 g/l.

[0025] Die Kupferplattierungslösung der vorliegenden Erfindung weist ein Reduktionsreagenz zur Reduktion von Kupfer-(II)Ionen zum Kupfermetall zur Ermöglichung der stromlosen Abscheidung auf. Traditionell wird in stromlosen Kupferbädern Formaldehyd als Reduktionsreagenz eingesetzt, welches jedoch aufgrund seiner toxischen Eigenschaften nicht bevorzugt wird. Siehe U.S. Patent No. 4,617,205, welches hiermit als Referenz für alle Beispiele eingeführt wird. Die Kupferplattierungslösung der vorliegenden Erfindung nutzt ein Reduktionsreagenz welches als weniger toxisch als Formaldehyd angesehen wird. Bevorzugt ist das Reduktionsreagenz in der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glyoxylsäure, Dimethylaminoboran (DMAB), Hypophosphit, Borhydrid, Hydrazin und Mischungen dieser. Die Hypophosphide und Borhydride können als Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalze vorliegen. Eine weitere Quelle für Hypophosphit ist Hypophosphorsäure. Hydrazinquellen schließen Hydrazin und dessen Chloride, Sulfate und Acetatsalze von Hydrazinen ein. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist das Reduktionsreagenz Glyoxylsäure und die Konzentration der Glyoxylsäure in der Lösung liegt zwischen ungefähr 0,027 und ungefähr 0,27 M (zwischen ungefähr 2 und ungefähr 20 g/l). In einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel liegt die Konzentration der Glyoxylsäure zwischen ungefähr 0,07 und ungefähr 0,14 M (zwischen ungefähr 5 und ungefähr 10 g/l).

[0026] Die Wasserstoffionen sind in der Plattierungslösung zur Neutralisation der durch z. B. die Kupferverbindungen, dem Komplexbildungsreagenz und dem Reduktionsreagenz erzeugten Wasserstoffionen (H^+) enthalten. Zusätzlich nehmen die Hydroxidionen an der chemischen Reaktion der Kupferionen zum Kupfermetall teil. Bevorzugt werden die Hydroxidionen von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) bereitgestellt. Des Weiteren können andere Hydroxidquellenverbindungen (z. B. NaOH, KOH, LiOH, usw.) eingesetzt werden, wobei das Bad bevorzugt keine freien Ionen wie Alkalimetallionen aufweist, welche zu kritischen Kontaminationen für CMOS Bauteile führen können, warum auch jede andere Hydroxid aufweisende Verbindung die in der Lösung enthalten ist bevorzugt im wesentlichen frei von Alkalimetallatom und/oder Ionen ist (d. h., die Verbindungen der Lösung beinhalten nicht mehr als die typischen Verunreinigungsmengen an Alkalimetallatomen und/oder -Ionen für in der Elektronik zugelassene

Materialien).

[0027] Die Konzentration von TMAH in der Kupferplattierungslösung beträgt bevorzugt zwischen ungefähr 0,39 und ungefähr 2,64 M (zwischen ungefähr 35 und ungefähr 240 g/l). Bevorzugter beträgt die Konzentration von TMAH in der Kupferplattierungslösung zwischen ungefähr 1,20 und ungefähr 2,20 M (zwischen ungefähr 110 und ungefähr 220 g/l). Des Weiteren ist die Konzentration von TMAH in der Kupferplattierungslösung bevorzugt ausreichend, um eine Konzentration von mindestens ungefähr 10 g/l nicht abreagierten TMAH in der Lösung zu erhalten nachdem die Säure durch das TMAH neutralisiert wurde (z. B. Säure von Kupferverbindungen, EDTA und Glyoxylsäure). Typischerweise liegt der pH-Wert der Lösung zwischen ungefähr 10 und ungefähr 14. In einem Ausführungsbeispiel liegt der pH-Wert der Lösung zwischen ungefähr 12,5 und ungefähr 13.

[0028] Das Komplexbildungsreagenz ist in der Plattierungslösung enthalten, um die Ausfällung von Kupferoxiden, Kupferhydroxiden und unlöslichen Kupfersalzen zu verhindern (z. B. Kupferoxalate). Die Vermeidung des Ausfallens von Kupferoxalat ist notwendig, da, wenn Glyoxylsäure als Reduktionsreagenz dient, diese zu Oxalsäure oxidiert wird, was in der Bildung von Oxalationen bei der Verwendung des Bades resultieren kann. Wenn in der Plattierungslösung gebildet, können solche Ausfällungen auf dem Substrat abgeschieden werden und in der Kupferschicht eingelagert werden und zu rauen Oberflächen führen. Wenn die Konzentration der Ausfällung groß genug ist, kann die auf dem Substrat abgeschiedene Schicht pulverig sein und nicht am Substrat anhaften. Generell ist das Komplexbildungsreagenz geeignet, um stabile, wasserlösliche Kupferkomplexe unter den Bedingungen hoher pH-Wert (z. B. ein pH-Wert von 12 oder höher) und hohen Temperaturen (z. B. bis zum Sieden) zu bilden. Das Komplexbildungsreagenz hält des Weiteren die Konzentration von freien Kupferionen niedrig, was das Bad vor Zersetzung schützt. Das bevorzugte Komplexbildungsreagenz ist Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), jedoch können auch andere Komplexbildungsreagenzien mit oder anstatt EDTA eingesetzt werden. Beispiele für andere Komplexbildungsreagenzien sind: Hydroxyniederalkyl-Niederalkylenamine, -Diamine, -Triamine und andere -Polyamine oder -Imine wie Tetra-2-hydroxypropylethyldiamin (EDTP); Niederalkyl-Carbonsäure-Niederalkylenamine, -Diamine, -Triamine oder -Polyamine oder -Imine wie Diethyltriaminpentaessigsäure; Verbindungen, die die Eigenschaften der zuvor genannten beiden Klassen von Verbindungen haben, z. B. Hydroxyalkyl- oder Alkylencarbonsäureamine, -Triamine, -Polyamine oder -Imine wie N-2-Hydroxyethylethyldiamin-N,N',N'-triessigsäure; Hydroxymono-, Di-, Tri- oder Tetra-Carbonsäuren, mit z. B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen neben den in der Carboxylgruppe, z. B. Glukonate und Glukoheptonate; Nitrioltriessigsäure; Glykolsäure; Iminodiessigsäure; Polyimine und Etha-

nolamin.

[0029] Jede geeignete EDTA-beinhaltende Verbindung kann zur Bereitstellung von EDTA genutzt werden. Z. B. kann EDTA durch die Säure an sich und als EDTA-aufweisende Salze wie EDTA-(Mono-, Di-, Tri- oder Tetra)-(Natrium, Kalium oder Ammonium) Salze bereitgestellt werden. Bevorzugt wird EDTA durch die Säure selbst geliefert. Die Konzentration an EDTA in der Lösung liegt bevorzugt zwischen ungefähr 0,012 und ungefähr 0,12 M (zwischen ungefähr 3 und ungefähr 30 g/l). Bevorzugter liegt die Konzentration an EDTA zwischen ungefähr 0,04 und ungefähr 0,08 M (zwischen ungefähr 10 und ungefähr 20 g/l). Um eine effiziente Abscheidung von Kupfer sicherzustellen wird die Konzentration der Kupferionen und der EDTA bevorzugt so kontrolliert, daß das molare Verhältnis von Kupfer zu EDTA zwischen ungefähr 1:1 und ungefähr 1:2, und bevorzugter zwischen ungefähr 1:1 und ungefähr 1:15 liegt.

[0030] Die Plattierungslösung weist des weiteren eine oder mehrere Stabilisatorverbindungen zur Stabilisierung der Lösung und zur Kontrolle der Abscheidungsrate während der stromlosen Abscheidung auf. Eine Stabilisatorverbindung bildet typischerweise starke Kupfer-(I)-Komplexe, die die Bildung von Kupfer-(I)-Oxiden unterdrücken. Ein stromloser Kupferstabilisator führt dazu, daß die Abscheidungsrate an einer vorhandenen Kupferoberfläche bei erhöhten Plattierungszeit verringert wird. Demnach ist ein Grund des Zusatzes von Stabilisatoren die Verhinderung von unkontrollierten Kupferabscheidungen, was zu einem schnellen Aufbrauchen der Plattierungslösung führen würde. Insbesondere Kupferpartikel oder feste Verunreinigungen die in der Lösung gebildet werden können würden beschichtet werden, da das stromlose Plattieren von Kupfer autokatalytisch geschieht und, wenn die Partikel nicht stabilisiert werden, die Abscheidung undefiniert fortlaufen würde, bis die Lösung aufgebraucht ist. Ein weiterer Vorteil des Zusatzes von Stabilisatoren ist, daß diese die Kornstruktur der Lösung verfeinern und deren Duktilität erhöhen, wodurch die visuelle Erscheinung der Abscheidung verbessert und eine einfachere Begutachtung ermöglicht wird. Kombinationen solcher Stabilisatorverbindungen können als besonders bevorzugt angesehen werden. In einem Ausführungsbeispiel weist die Plattierungslösung 2,2'-Bipyridyl als Stabilisatorverbindung auf. Die Konzentration von 2,2'-Bipyridyl in der Kupferplattierungslösung liegt bevorzugt zwischen ungefähr 0,006 und ungefähr 0,128 mM (zwischen ungefähr 1 und ungefähr 20 g/l). Bevorzugter liegt die Konzentration von 2,2'-Bipyridyl in der Kupferplattierungslösung zwischen ungefähr 0,006 und ungefähr 0,064 mM (zwischen ungefähr 1 und ungefähr 10 mg/l). Das 2,2'-Bipyridyl kann entweder direkt der Lösung und/oder durch geeignete organische Stickstoff aufweisende Verbindungen wie Hydroxypyridin und 2,2'-Dipyridylamin zugegeben werden. Ein weiterer Grund der Zugabe eines Stabilisators ist, daß dieser zur Kontrolle der stromlosen

Abscheidungsrate genutzt werden kann. Z. B. scheint 2,2'-Bipyridyl die Abscheidungsrate während des stromlosen Abscheidens zu erhöhen.

[0031] Optional kann die Plattierungslösung einen Katalysator zur Sicherstellung, daß das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer gut anhaftet und nicht pulvrig ist, aufweisen. Beim konventionellen elektrolytischen Plattieren besteht keine Gefahr der Kupfer-(I)-Oxidbildung, da elektrolytische Plattierungslösung keine Reduktionsreagenzien aufweisen und die Abscheidungsreaktion nur an den Elektroden stattfindet. Während des elektrolytischen Abscheidens werden Kupfer-(I)-Ionen an der Kathode gebildet und der Katalysator ist enthalten um die Reduktion der Kupfer-(I)-Ionen zum Kupfermetall sicherzustellen, bevor die Ionen von der Kathode wegwandern können und unlösliche Kupfer-(I)-Oxid Ausfällungen bilden können. Organische Schwefel aufweisende Verbindungen in welchen der Schwefel bivalent ist sind besonders als Katalysatoren für die elektrolytische Kupferplattierung geeignet. Solche organischen Schwefelverbindungen schließen 2-Mercaptothiazolin (2-MTA), 2-Mercaptothiazol, 2-Mercaptothiazol und Allylthioharnstoff ein. Vorteilhafterweise dient ein Katalysator wie 2-MTA gleichzeitig als Stabilisator und als Abscheidungsratekontrollsubstanz während der stromlosen Kupferplattierung durch Herabsetzung der Plattierungsrate. Demgemäß ist in einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung 2-MTA in der Plattierungslösung enthalten die zur stromlosen und elektrolytischen Abscheidung von Kupfer eingesetzt werden kann. Die Konzentration von 2-MTA in der Kupferplattierungslösung liegt bevorzugt unter ungefähr 0,84 mM (unter ungefähr 10 mg/l). Bevorzugter liegt die Konzentration an 2-MTA zwischen ungefähr 0,0004 und ungefähr 0,004 mM (zwischen ungefähr 0,05 und ungefähr 0,5 mg/l).

[0032] Während eines Plattierungsvorgangs (stromlos und/oder elektrolytisch) wird die Kupferplattierungslösung bevorzugt bei einer Temperatur zwischen ungefähr 20 und ungefähr 90° C und bevorzugter zwischen ungefähr 60 und ungefähr 80° C gehalten. Die Kupferplattierungslösung scheidet bevorzugt stromlos eine Rate zwischen ungefähr 3 und ungefähr 6 µm/Std. ab. So wird ein Substrat zur Abscheidung von Kupfer auf dem Substrat durch stromlose Abscheidung typischerweise in die Kupferplattierungslösung für einen Zeitraum zwischen ungefähr 10 Sekunden und ungefähr 10 Minuten eingetaucht oder in Kontakt gebracht. Bevorzugter wird das Substrat für einen Zeitraum zwischen ungefähr 10 und ungefähr 60 Sekunden in die Lösung eingetaucht. In einem Ausführungsbeispiel der elektrolytischen Abscheidung liegt die Stromdichte zwischen ungefähr 0,01 und ungefähr 5 A/dm² und die Plattierungsrate liegt zwischen ungefähr 0,13 und ungefähr 70 µm/Std. In einem anderen Ausführungsbeispiel der elektrolytischen Abscheidung liegt die Stromdichte zwischen ungefähr 0,25 und ungefähr 1 A/dm² und die Plattierungsrate liegt zwischen ungefähr 3,0 und

ungefähr 13 µm/Std. Typischerweise liegt die Dicke des elektrolytischen abgeschiedenen Kupfers zwischen ungefähr 0,1 und ungefähr 3 µm was, angesichts der zuvor genannten Plattierungsraten, damit korrespondiert, daß das Substrat in die Lösung für einen Zeitraum zwischen ungefähr 30 Sekunden und ungefähr 10 Minuten im Fall des vorherigen Ausführungsbeispiels, und zwischen ungefähr 3 und ungefähr 6 Minuten im Fall des nachfolgenden Ausführungsbeispiels eingetaucht wird.

[0033] In **Fig. 1** wird ein bevorzugtes Plattierungssystem zur Ausführung der Erfindung allgemein als **10** gezeigt und wird zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf einem Substrat **12** verwendet. Das Plattierungssystem **10** und das Verfahren wird unter Bezugnahme auf die Plattierung eines Siliciumwafers unter Verwendung einer unlöslichen Anode beschrieben, wobei der Fachmann erkennt, daß auch andere Plattierungsanordnungen verwendet werden können. [0034] Das Plattierungssystem **10** weist einen Elektroplattierungstank **11** auf, der den Kupferelektrolyten **27** hält und der aus geeigneten Material wie Plastik oder anderen gegenüber der elektrolytischen Plattierungslösung inerten Materialien hergestellt ist. Der Tank ist insbesondere bei der Waferplattierung bevorzugt zylindrisch. Eine Kathode **12** ist horizontal am oberen Teil des Tanks **11** angebracht und kann jede Art von Substrat wie ein Siliciumwafer mit Öffnungen wie Leiterbahnen und Durchkontaktierungen sein. Eine Anode **13** ist gleichfalls bevorzugt rund für die Waferplattierung ausgeführt und ist horizontal, einen Raum zwischen der Anode **13** und Kathode **12** ausbildend, am unteren Ende des Tanks angebracht. Die Anode **13** ist typischerweise eine lösliche Anode, kann jedoch auch eine unlösliche Anode sein, welche nicht im Verfahren verbraucht wird.

[0035] Die Substratkathode **12** und die Anode **13** sind elektrisch über die Leitung **14** und **15** miteinander bzw. mit einem Gleichrichter (Stromversorgung) **16** verbunden. Die Substratkathode **12** hat für Gleich- oder Pulsspannung eine negative Netzspannung, so daß die Kupferionen in der Lösung am Kathodensubstrat reduziert werden und abgeschiedenes Kupfermetall auf der Kathodenoberfläche **12a** bilden. Eine Oxidationsreaktion findet an der Anode **13** statt. Die Kathode **12** und die Anode **13** sind horizontal angebracht abgebildet, können jedoch auch vertikal im Tank **13** angebracht sein. Ein Elektrolytvorratstank **19** beinhaltet Kupferelektrolyten **27** der vom Vorratstank **19** durch Verbindung **17a**, Filter **26** und Verbindung **17b** zum Einlaß **11a** des Elektroplattiertanks **11** im Kreislauf geführt wird. Der Elektrolyt **27** tritt durch die Öffnung **13a** der Anode **13** in den Tank ein und strömt, wie gezeigt mit den Pfeilen A, aufwärts zu den Auslässen **11b** und **11b'** des Elektroplattiertanks **11**. Die Anode ist auf Platte **31** angebracht. Pfeil B zeigt wie der Elektrolyt dem Vorratstank **11** durch die Auslässe **11b** und **11b'** entnommen und in die Wiederaufbereitungsüberführungsleitungen **18a** und **18b** geleitet wird. Bevorzugt bilden die Ausläufe **11b** und **11b'**

Ecken auf der Oberfläche **12a** der Kathode **12** und bevorzugter ist der Abfluß eine durchgängige Öffnung entlang des Randes des Elektroplattiertanks, so daß er die Oberfläche der Kathode umspülende Elektrolytstrom einheitlich entlang der Kathodenoberfläche ist und der Elektrolyt die Öffnung überspült und in den Vorratstank **12** zur Wiederaufbereitung geleitet wird. Der Elektrolyt fließt anschließend durch Öffnung **13a** in Anode **13** und strömt in dem Tank **11** auf und umspült Kathode **12** beim Austritt aus Tank **11**. Ein Flansch oder eine Platte **30** hält die Kathode **12** in Position. Wie in der Abbildung gezeigt, kontaktiert der Elektrolyt nur die obere Seite der Anode **13** und nur die untere Seite **12a** der Kathode **12**. Der ausströmende Elektrolyt wird zum Vorratstank **19** zurückgeführt. Während des Betriebs des Plattiersystems zur Plattierung einer Substratkathode **12** mit einer Kupferschicht wird der Elektrolyt **27** bevorzugt kontinuierlich durch den Vorratstank **19** und den Elektroplattiertank **11** im Kreislauf geführt. Dies führt zu einer im wesentlichen einheitlichen Elektrolytzusammensetzung in dem System und erhöht die Gesamteffizienz der Substratplattierung.

[0036] Während des Betriebs des Elektroplattierungssystem **10** wird Kupfermetall auf der Oberfläche **12a** der Substratkathode **12** abgeschieden wenn der Gleichrichter **16** eingeschaltet ist. Eine Pulsspannung, Gleichspannung, umgekehrt periodische Spannung oder andere geeignete Spannungen können angelegt werden. Die Temperatur des Elektrolyten kann durch Verwendung einer Heizung/Kühlung **22** eingestellt werden, wobei der Elektrolyt **27** den Vorratstank **19** entnommen wird und durch Leitung **23**, Heizung/Kühlung **22** und durch Leitung **24** zurück zum Vorratstank **19** zirkuliert.

[0037] Eine optionale Eigenschaft des Verfahrens ist, daß das Plattierungssystem wie in U.S. Patent 6,024,856 durch Entnahme eines Teils des Elektrolyten vom System kontrolliert werden kann, wenn ein festgelegter Arbeitsparameter (Bedingung) erreicht wird, und neuer Elektrolyt dem System entweder gleichzeitig oder nach der Entnahme einer im wesentlichen gleichen Menge zugeführt wird. Der neue Elektrolyt ist bevorzugt eine einzelne Flüssigkeit, die alle Materialien zur Aufrechterhaltung des Elektroplattierbades und des Systems beinhaltet. Das Zugabe/Entfernungssystem erzeugt ein konstantes Plattierungssystem mit verbesserten Plattierungseffekten wie konstanten Plattierungseigenschaften. Mit diesem System und dieser Methode erreicht das Plattierungsbad ein Gleichgewichtszustand, in welchem sich die Badkomponenten im wesentlichen im Gleichgewichtsverhältnis befinden.

[0038] **Fig. 2** zeigt ein anderes bevorzugtes Plattierungssystem **10**, welches vergleichbar ist mit dem Plattierungssystem **10** in **Fig. 1**, mit der Ausnahme, daß ein Vorratstank **19** nicht eingesetzt wird. Demgemäß weist ein Elektroplattiertank **11** eine horizontal angebrachte Kathode **12** und eine durch ein Zwischenraum getrennte Anode **13** auf. Der Elektrolyt **27**

im Tank zirkuliert durch den Tank und wird durch die Auslässe **18a** und **18b** entnommen. Der Ausflußstrom des Tanks wird zum Einlaß des Tanks durch Leitung **17a**, Filter **26** und Leitung **17b** in Tank **11** durch Einlaß **11a** zurückgeführt. Der Fluß des Elektrolyten **27** in den Tank wird durch Pfeil A gezeigt und der Elektrolyt strömt zu den Auslässen **11b** und **11b'**, und passiert Kathode **12**, wie durch die Pfeile B gezeigt. Die Anode **13** hat eine zentrale Öffnung **13a**.

[0039] Wenn ein voreingestellter Arbeitsparameter erreicht wurde, wird der Elektrolyt **27** der Vorrichtung durch Leitung **29** entnommen und in einen Tank oder Container **21** geleitet und eine Kupfer enthaltende Lösung in Tank **20** wird in die Auslaßleitung **18a** durch Leitung **28** geleitet. Eine Heizung oder Kühlung **22** ist in Leitung **18a** gezeigt.

[0040] Fig. 3 zeigt **4** ein weiteres bevorzugtes Plattiersystem **10**, welches vergleichbar mit den vorangegangenen Plattiersystemen ist, mit der Ausnahme, daß dieses zur Plattierung von Wafern unter Verwendung eines kleineren Volumens an Plattierlösung, welche nach dem Plattieren jedes Wafers verworfen wird anstatt der Kreislaufführung und/oder Wiederaufbereitung der Plattierlösung, entworfen wurde. Vorteilhafterweise erlaubt die Verwendung dieses Plattierungssystems, daß jeder zu plattierende Wafer mit einem Volumen frischer Kupferplattierlösung plattiert wird, wobei die Bildung von Reaktionsprodukten im Bad vermieden wird und welcher eine sehr konstante Abscheidungsqualität erlaubt. Dies verringert auch wesentlich die Notwendigkeit der Plattierungssystemanalyse. Um ein nicht akzeptables großes Volumen an Abfall zu vermeiden ist der Elektroplattiertank **11** bevorzugt so dimensioniert, daß nur so wenig Kupferplattierlösung verwendet wird, wie zur adäquaten Plattierung des Wafers notwendig.

[0041] Obwohl, wie in Fig. 1 und 2 gezeigt, ein einzelner Plattierlösungstank **20** eingesetzt wird, zeigt das Ausführungsbeispiel in Fig. 3 die Verwendung mehrerer Tanks **20a** und **20b**, um eine oder mehrere Komponenten der Elektroplattierlösung die miteinander reagieren könnten (z. B. Kupfer und Reduktionsreagenz) bis unmittelbar vor dem Einsatz zur Plattierung voneinander zu trennen. Z. B. kann ein Teil der Elektroplattierlösung **27a** der Kupfer aufweist in Tank **20a** gelagert und durch die Heizung/Kühlung **22a** beheizt werden, und ein Teil der Elektroplattierlösung **27b** der das Reduktionsreagenz enthält, kann in Tank **20b** gelagert und mit Heizung/Kühlung **22b** beheizt werden. Wenn benötigt, werden die Lösungsteile **27a** und **27b** durch Leitung **28** in den Elektroplattierlösungstank **11** gefördert, die Lösung zur Abscheidung von Kupfer genutzt und nach dem Abscheidungsvorgang durch Leitung **29** in Container **21** geleitet werden. Obwohl ein Kreislaufstrom der Kupferplattierlösung durch den Elektroplattierlösungstank **11** eingesetzt wird, macht es die geringe Größe des Tanks oft schwierig ein solches zu implementieren. Eine hinreichende Mischung oder Agitation der Kupferabscheidungslösung kann den-

noch durch Entwicklung von Wasserstoff während der stromlosen Abscheidungsreaktion und Kreisen des Wafers während der Abscheidung erreicht werden, (der Wafer kreist in den meisten Abscheidungsworkzeugen während des Abscheidungsprozesses). [0042] Die erfindungsgemäßen Schritte a) Kontaktierung des Substrats mit einer Kupferplattierlösung zur stromlosen Abscheidung einer stromlosen Kupferschicht auf einem Substrat und b) Anlegen einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierlösung zur elektrolytischen Abscheidung einer elektrolytischen Kupferschicht auf der stromlosen Kupferschicht können in der gleichen Wanne oder in getrennten Wannen durchgeführt werden. So umfaßt das Zuführen von Elektronen zur Kupferplattierlösung sowohl die Situation, wenn dieselbe Groslösung wie die Lösung die im stromlosen Schritt eingesetzt wurde eingesetzt wird, als auch die Situation wenn unterschiedliche Groslösungen in unterschiedlichen Wannen eingesetzt werden. Wenn die Wannen unterschiedlich sind, weisen die entsprechenden Groslösungen qualitativ und optional quantitativ dieselben Komponenten auf, d. h. Wasser, Kupferionen, ein Komplettierungsreagenz, Hydroxidionen, ein Katalysator, ein Stabilisator zur Unterdrückung der Bildung von Kupfer-(I)-Oxiden, und ein Reduktionsreagenz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glyoxylsäure, Dimethylaminboran, Hypophosphit, Borhydrid und Hydrazin. Dieser besondere Vorteil des Verfahrens, die Flexibilität die stromlosen und elektrolytischen Verfahren in derselben oder in unterschiedlichen Wannen auszuführen, ist durch die Verwendung derselben Lösung möglich. Bei der Verwendung getrennter Wannen führt die Tatsache, daß die stromlosen und elektrolytischen Lösungen qualitativ und optional quantitativ dieselben Zusammensetzungsverbindungen aufweisen zu dem besonderen Vorteil, daß Kreuzkontamination zwischen den Lösungen vermieden werden, so daß keine Reinigung des Substrats zwischen stromloser und elektrolytischer Abscheidung notwendig ist. Das erhöht die Effizienz, da ein Reinigungsschritt vermieden oder auf ein Minimum reduziert wird und die Abfallmengenproduktion reduziert wird.

Ausführungsbeispiel

[0043] Eine wässrige Kupferabscheidungslösung aufweisend: ungefähr 10 g/l Kupfersulfatpentahydrat, ungefähr 14,4 g/l EDTA, ungefähr 172 g/l TMAH, ungefähr 7,4 g/l Glyoxylsäure, ungefähr 5 mg/l 2,2'-Bipyridyl und 0,1 mg/l 2-MTA, wurde hergestellt und auf eine Temperatur von ungefähr 70° C gebracht.

[0044] Ein Siliciumwafer mit einer 25 nm Tantal-sperrschicht und 250 nm Durchkontaktierungen wurde in einen alkalischen Reiniger getaucht, mit Wasser gewaschen, in eine Lösung aufweisend ungefähr 80 g/l Dimethylaminboran (bei ungefähr 65°C) für ungefähr 1 Minute getaucht und anschließend mit Wasser gewaschen. Der Wafer wurde anschließend

in die Kupferplattierungslösung (bei ungefähr 70° C) für ungefähr 1 Minute getaucht, um stromlos Kupfer auf der Oberfläche des Wafers abzuscheiden. Während immer noch in der Kupferabscheidungslösung, wurde eine Kathodenspannung an den Wafer zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf dem Wafer angelegt. Die Stromdichte wurde auf 0,25 A/dm² für 30 Sekunden eingestellt und anschließend auf 0,75 A/dm² für 3 Minuten erhöht. Der beschichtete Wafer wurde anschließend der Kupferplattierungslösung entnommen, mit Wasser gewaschen und mit Heißluft getrocknet. Die Kupferabscheidung füllte die Durchkontaktierungen vollständig und die Adhäsion der Kupferbeschichtung war gut.

[0045] Es wird darauf hingewiesen, daß die vorherige Beschreibung nur illustrativ und nicht beschränkend ist. Viele Ausführungsbeispiele sind für den Fachmann nach Lesen dieser Beschreibung vorstellbar. Der Anwendungsbereich dieser Erfindung soll deshalb nicht nur unter Bezugnahme der vorherigen Beschreibung gesehen werden, sondern sollte auch die Ansprüche und den ganzen Bereich von Äquivalenten zu den Ansprüchen berücksichtigen.

Patentansprüche

1. Kupferplattierungslösung zur stromlosen oder elektrolytischen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche eines integrierten Schaltungs Halbleitersubstrats, wobei die Kupferplattierungslösung Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Bildung von Kupferoxiden, Kupferhydroxide und Kupfersalze, einen Stabilisator zur Kontrolle der stromlosen Kupferabscheidung, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall aufweist.
2. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 1, wobei diese im wesentlichen frei von Alkalimetallatomen oder -Ionen ist.
3. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Konzentration der Kupferionen zwischen ungefähr 0,008 und ungefähr 0,08 M beträgt.
4. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Kupferionen durch eine Kupfer beinhaltende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat, Kupfer-(II)-nitrat, Kupfer-(II)-carbonat, Kupfer-(II)-hydroxid, Kupfer-(II)-iodid und Hydrate dieser bereitgestellt werden.
5. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 4, wobei die Kupfer aufweisende Verbindung Kupfer-(II)-sulfat Pentahydrat ist.
6. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Reduktionsreagenz frei von Formaldehyd ist.
7. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Reduktionsreagenz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glyoxylsäure, Dimethylaminoboran, Hypophosphit, Borhydrid und Hydrazin.
8. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Reduktionsreagenz Glyoxylsäure ist.
9. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 8, wobei die Konzentration der Glyoxylsäure zwischen ungefähr 0,027 und ungefähr 0,27 M liegt.
10. Kupferplattierungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Komplexierungsreagenz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Ethylendiamintetraessigsäure; ein Hydroxyniederalkyl-Niederalkylenamin, -Diamin, -Triamin, -Polyamin oder Imin; ein Niederalkylcarbonsäure-Niederalkylenamin, Diamin, Triamin, Polyamin oder Imin; ein Hydroxyalkyl- oder Alkylencarbonsäureamin, Triamin, Polyamin, oder Imin; eine Hydroxymono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure, aufweisend ein anderes Kohlenstoffatom als das der Carboxylgruppe; Nitrilotriessigsäure; Glykolsäure; Iminodiessigsäure; ein Polyimin; und Ethanolamin.
11. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Komplexierungsreagenz Ethylendiamintetraessigsäure ist.
12. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 11, wobei die Konzentration der Ethylendiamintetraessigsäure zwischen ungefähr 0,012 und ungefähr 0,12 M liegt.
13. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei das molare Verhältnis von Kupferionen zu Ethylendiamintetraessigsäure zwischen ungefähr 1:1 und ungefähr 1:2 liegt.
14. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Hydroxidionen aus Tetramethylammoniumhydroxid stammen.
15. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 14, wobei die Konzentration des Tetramethylammoniumhydroxid bevorzugt zwischen ungefähr 0,39 und ungefähr 2,64 M liegt.
16. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 14 oder 15, wobei die Konzentration des Tetramethylammoniumhydroxid so ist, daß die Kupferplattierungslösung mindestens ungefähr 10 g/l Tetramethylammoniumhydroxid aufweist, welches nach der Neu-

tralisation der Säure in der Kupferplattierungslösung noch nicht reagiert hat.

17. Kupferplattierungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der Stabilisator 2,2'-Bipyridyl aufweist.

18. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 17, wobei die Konzentration von 2,2'-Bipyridyl zwischen ungefähr 0,006 und ungefähr 0,128 mM liegt.

19. Kupferplattierungslösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei der Katalysator 2-Mercaptothiazolin aufweist.

20. Kupferplattierungslösung gemäß Anspruch 19, wobei die Konzentration von 2-Mercaptothiazolin niedriger als ungefähr 0,84 mM ist.

21. Verfahren zur stromlosen Plattierung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten, aufweisend:

In Kontakt bringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche von integrierten Schaltungshalbleitersubstraten, wobei die Kupferplattierungslösung Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Bildung von Kupferoxiden, Kupferhydroxide und Kupfersalze, ein Stabilisator zur Kontrolle der stromlosen Kupferplattierungsrate, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und ein Katalysator zur elektrolytischen Kupferreduktion aufweist.

22. Verfahren gemäß Anspruch 21, wobei die stromlose Abscheidung von Kupfer auf der Oberfläche eines Substrats mit einer Rate von ungefähr 3 bis ungefähr 13 $\mu\text{m}/\text{Std.}$ erfolgt und das Verfahren des weiteren das Einstellen der Kupferplattierungslösung auf eine Temperatur zwischen ungefähr 20 und ungefähr 90° C und das in Kontakt bringen der Oberfläche mit der Kupferplattierungslösung für einen Zeitraum zwischen ungefähr 10 Sekunden und 10 Minuten aufweist.

23. Verfahren zur elektrolytischen Plattierung von Kupfer auf der Oberfläche eines integrierten Schaltungshalbleitersubstrates, aufweisend:

In Kontakt bringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung aufweisend Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Bildung von Kupferoxiden, Kupferhydroxide und Kupfersalze, einen stromlos Kupferplattierungsstabilisator, ein Reduktionsreagenz zur stromlosen Kupferplattierung und einen Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall; und Anlegen einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abschei-

dung von Kupfer auf der Oberfläche.

24. Verfahren gemäß Anspruch 23, wobei die Elektronenquelle eine Stromdichte zwischen ungefähr 0,01 und ungefähr 5 A/dm² hat.

25. Verfahren zur Abscheidung von Kupfer auf einem Substrat, aufweisend:

In Kontakt bringen der Oberfläche mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung einer stromlosen Kupferschicht auf dem Substrat, wobei die Kupferplattierungslösung Wasser, Kupferionen, Hydroxidionen, ein Komplexierungsreagenz zur Unterdrückung der Bildung von Kupferoxiden, Kupferhydroxide und Kupfersalze, einen Stabilisator zur Kontrolle der stromlosen Kupferplattierungsrate, ein Reduktionsreagenz zur Beschleunigung der stromlosen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall und einen Katalysator zur Beschleunigung der elektrolytischen Reduktion von Kupferionen zum Kupfermetall aufweist; und

Anlegen einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abscheidung einer elektrolytischen Kupferschicht auf der stromlosen Kupferschicht.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, wobei die stromlose Kupferschicht im wesentlichen gleichmäßig ist und eine Schichtdicke von mindestens ungefähr 0,005 μm aufweist.

27. Verfahren gemäß Anspruch 25 oder 26 wobei:

Das Substrat ein integriertes Schaltkreis Halbleitersubstrat mit nicht gefüllten Subminiatur elektrischen Verbindungen ist;

der Schritt des in Kontakt bringens des Substrats mit der Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung der stromlosen Kupferschicht auf dem Substrat das Abscheiden der stromlosen Kupferschicht auf der gesamten Oberfläche der Subminiatur elektrischen Verbindungen aufweist; und der Schritt des Anlegens der externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abscheidung der elektrolytischen Kupferschicht auf der stromlosen Kupferschicht das hauptsächlichliche Füllen der Verbindungen zur Bereitstellung einer elektrischen Verbindung darin aufweist.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, wobei:

der Schritt des in Kontakt bringens des Substrats mit der Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung einer stromlosen Kupferschicht auf dem Substrat in einer Kontaktierungswanne durchgeführt wird; und

der Schritt des Anlegens einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur elektrolytischen Abscheidung einer elektrolytischen Kupferschicht auf der stromlosen Kupferschicht in der Kon-

taktwanne durchgeführt wird, in der die Kontaktierung des Substrats mit der Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung durchgeführt wurde.

29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 25 bis 28, wobei die Zusammensetzung der Kupferplattierungslösung nicht zwischen dem Schritt des in Kontakt bringens des Substrats mit einer Kupferplattierungslösung zur stromlosen Abscheidung einer stromlosen Kupferschicht auf dem Substrat und dem Schritt des Anlegens einer externen Elektronenquelle an die Kupferplattierungslösung zur Abscheidung einer elektrolytischen Kupferschicht modifiziert wird.

30. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 29, wobei die Konzentration der Kupferionen zwischen ungefähr 0,008 und ungefähr 0,08 M liegt, die Hydroxidionen aus Tetramethylammoniumhydroxid stammen und die Konzentration des Tetramethylammoniumhydroxid zwischen ungefähr 0,39 und ungefähr 2,64 M liegt, das Komplexierungsreagenz Ethylendiamintetraessigsäure ist und die Konzentration der Ethylendiamintetraessigsäure zwischen ungefähr 0,012 und 0,12 M liegt, das Reduktionsreagenz Glyoxylsäure ist und die Konzentration der Glyoxylsäure zwischen ungefähr 0,027 und ungefähr 0,27 M liegt, der Stabilisator 2,2'-Bipyridyl ist und die Konzentration des 2,2'-Bipyridyl zwischen ungefähr 0,006 und ungefähr 0,128 mM liegt, und der Katalysator 2-Mercaptothiazolin ist und die Konzentration des 2-Mercaptothiazolins niedriger als ungefähr 0,84 mM ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das molare Verhältnis der Kupferionen zur Ethylendiamintetraessigsäure zwischen ungefähr 1:1 und ungefähr 1:2 liegt.

32. Verfahren gemäß Anspruch 30 oder 31, wobei die Konzentration des Tetramethylammoniumhydroxid so ist, daß die Kupferplattierungslösung mindestens ungefähr 10 g/l an nicht abreagiertem Tetramethylammoniumhydroxid nach der Neutralisation der Säure in der Kupferplattierungslösung aufweist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

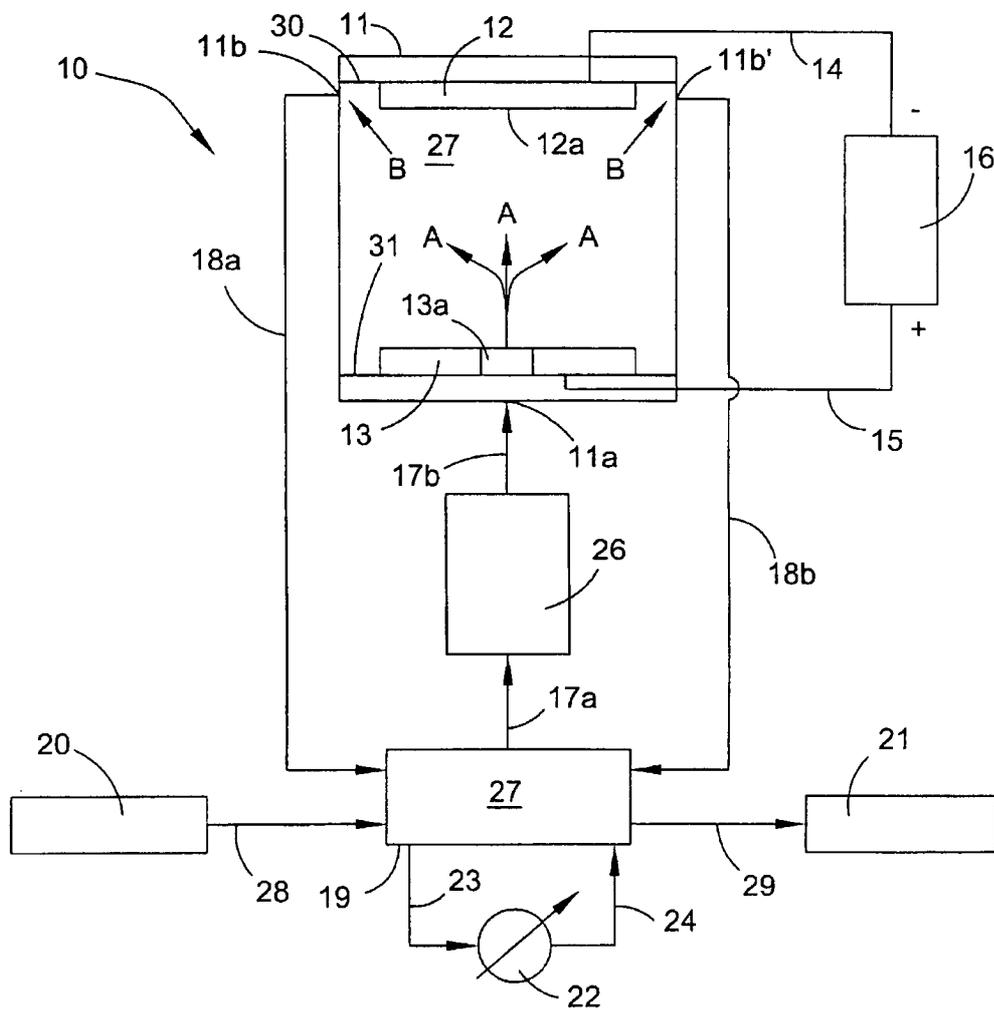


FIG. 2

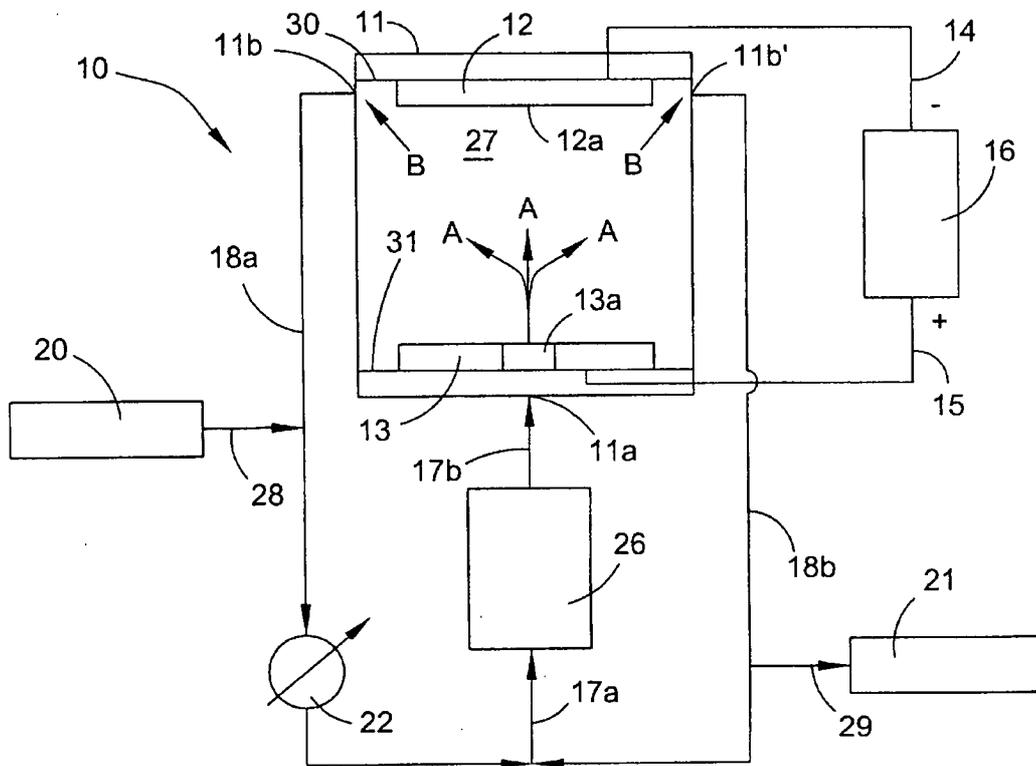


FIG. 3

