

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01B 13/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780024725.2

[43] 公开日 2009年7月15日

[11] 公开号 CN 101484951A

[22] 申请日 2007.5.25

[21] 申请号 200780024725.2

[30] 优先权

[32] 2006.6.28 [33] US [31] 11/427,266

[86] 国际申请 PCT/US2007/069762 2007.5.25

[87] 国际公布 WO2008/002737 英 2008.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.29

[71] 申请人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 耶兹迪·多尔迪 威廉·蒂

阿尔及尔达斯·瓦斯凯利斯

尤金尼厄斯·诺尔库斯

简·翟希欧斯科因

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责  
任公司

代理人 章社杲 李丙林

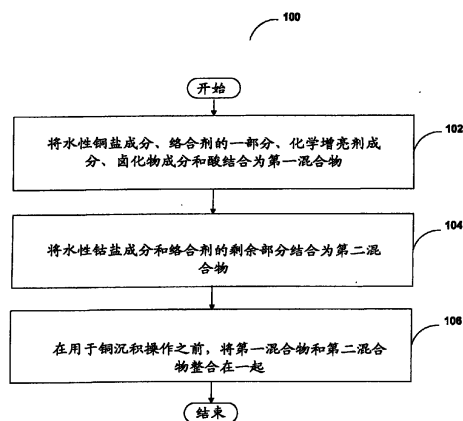
权利要求书5页 说明书11页 附图1页

## [54] 发明名称

用于无电铜沉积的电镀液

## [57] 摘要

本文披露了一种无电铜电镀液。该电镀液包含了水性铜盐成分、水性钴盐成分、基于聚胺的络合剂、化学增亮剂成分、卤化物成分以及 pH - 调节物质，该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性。本文还提供了制备无电铜电镀液的方法。



1. 无电铜电镀液，其包含：  
水性铜盐成分；  
水性钴盐成分；  
基于聚胺的络合剂；  
化学增亮剂成分；以及  
pH-调节物质，其数量足以使该无电铜电镀液具有小于约 8 的 pH 值。
2. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中  
该水性铜盐成分选自硫酸铜(II)，硝酸铜(II)，氯化铜(II)，四氟硼酸铜(II)，醋酸铜(II)，乙二胺硫酸铜(II)，双(乙二胺)硫酸铜(II)以及二乙烯胺硝酸铜(II)。
3. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中  
该水性钴盐成分选自硫酸钴(II)，硝酸钴(II)，氯化钴(II)，四氟硼酸钴(II)，醋酸钴(II)，乙二胺硫酸钴(II)，双(乙二胺)硫酸钴(II)，三(乙二胺)硫酸钴(II)以及二乙烯胺硝酸钴(II)。
4. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中  
该基于聚胺的络合剂选自二胺化合物，三胺化合物或芳香族聚胺化合物。
5. 如权利要求 4 所述的无电铜电镀液，其中  
该二胺化合物选自 3-亚甲二胺，乙二胺和丙二胺。

6. 如权利要求 4 所述的无电铜电镀液，其中  
其中该芳香族聚胺化合物选自苯-1,2-二胺，吡啶，二吡啶并和  
吡啶-1-胺。
7. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中  
该无电铜电镀液的 pH 介于约 4.0 和约 6.8 之间。
8. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中  
该 pH-调节物质选自硫酸，硝酸，盐酸，氟硼酸和醋酸。
9. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其进一步包含卤化物成  
分。
10. 如权利要求 9 所述的无电铜电镀液，其中该卤化物成分的浓度  
介于约 0.0001 摩尔(M)至约 5.0M。
11. 如权利要求 10 所述的无电铜电镀液，其中  
该卤化物成分选自溴化钾，氯化锂，碘化钾，氟化氯，氯化铵，  
溴化铵，氟化铵和碘化铵。
12. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液，其中该化学增亮剂成分为  
双-(3-磺酸丙基)二硫二钠盐(SPS)。
13. 无电铜电镀液，其包含：  
水性铜盐成分，其具有介于约 0.001 摩尔(M)至该水性铜盐成  
分溶解限度的浓度；  
水性钴盐成分；  
基于聚胺的络合剂；

化学增亮剂成分；以及

pH-调节物质，其数量足以使该无电铜电镀液具有小于约 8 的 pH 值。

14. 如权利要求 13 所述的无电铜电镀液，其进一步包含卤化物成分。

15. 无电铜电镀液，其包含：

水性铜盐成分；

水性钴盐成分，其具有介于约 0.001 摩尔(M)至该水性钴盐成分溶解限度的浓度；

基于聚胺的络合剂；

化学增亮剂成分；以及

pH-调节物质，其数量足以使该无电铜电镀液具有小于约 8 的 pH 值。

16. 如权利要求 15 所述的无电铜电镀液，其进一步包含卤化物成分。

17. 无电铜电镀液，其包含：

水性铜盐成分；

水性钴盐成分；

基于聚胺的络合剂，其具有介于约 0.005 摩尔(M)至约 10.0M 的浓度；

化学增亮剂成分；以及

- pH-调节物质，其数量足以使该无电铜电镀液具有小于约 8 的 pH 值。
18. 如权利要求 17 所述的无电铜电镀液，其进一步包含卤化物成分。
19. 无电铜电镀液，其包含：  
水性铜盐成分；  
水性钴盐成分；  
基于聚胺的络合剂；  
化学增亮剂成分，其具有介于约 0.000001 摩尔(M)至约 0.01M 的浓度；以及  
pH-调节物质，其数量足以使该无电铜电镀液具有小于约 8 的 pH 值。
20. 如权利要求 19 所述的无电铜电镀液，其进一步包含卤化物成分。
21. 无电铜电镀液的制备方法，其包括：  
将水性铜盐成分、络合剂的一部分、化学增亮剂成分、卤化物成分和酸结合成为第一混合物；  
将水性钴盐成分和剩余的络合剂部分结合成为第二混合物；及  
在铜沉积操作之前，将该第一混合物和该第二混合物整合在一起。
22. 如权利要求 21 所述的无电铜电镀液的制备方法，其中

该水性铜盐成分选自硫酸铜(II), 硝酸铜(II), 氯化铜(II), 四氟硼酸铜(II), 醋酸铜(II), 乙二胺硫酸铜(II), 双(乙二胺)硫酸铜(II)以及二乙烯胺硝酸铜(II)。

23. 如权利要求 21 所述的无电铜电镀液的制备方法, 其中该水性钴盐成分选自硫酸钴(II), 硝酸钴(II), 氯化钴(II), 四氟硼酸钴(II), 醋酸钴(II), 乙二胺硫酸钴(II), 双(乙二胺)硫酸钴(II), 三(乙二胺)硫酸钴(II)以及二乙烯胺硝酸钴(II)。
24. 如权利要求 21 所述的无电铜电镀液的制备方法, 其中该化学增亮剂为双-(3-磺酸丙基)二硫二钠盐(SPS)。
25. 如权利要求 21 所述的无电铜电镀液的制备方法, 其中该第二混合物具有酸性的 pH 值。
26. 如权利要求 21 所述的无电铜电镀液的制备方法, 其中该络合剂为选自二胺化合物、三胺化合物或芳香族聚胺化合物的基于聚胺的络合剂。

## 用于无电铜沉积的电镀液

### 技术领域

本发明涉及用于无电铜沉积的电镀液。

### 背景技术

[0001]在半导体装置如集成电路、存储单元等的制造中涉及一系列为在半导体晶圆("wafers")上定义特征而实施的生产操作。该晶圆包括了以多层结构形式定义在硅基底上的集成电路装置。在基底水平,形成具有扩散区的电晶体装置。在随后的水平中,图案化内连线金属线并使其电连接至电晶体装置,以形成所需的集成电路装置。此外,图案化的导电层通过介电材料与其它导体层绝缘。

[0002]为了建立集成电路,首先在晶圆的表面上产生电晶体。然后通过一系列的制造处理步骤以多重薄膜层的形式添加配线和绝缘结构。通常,介电(绝缘)材料的第一层沉积于已形成的电晶体的上部上。后续的金属(例如,铜、铝等)层形成于该基础层的上部上,经过蚀刻已形成承载电流的导电路径,然后用介电材料填充以形成线路间的必要绝缘体。用于制造铜线的处理被称为双镶嵌处理,在此处理中:在平坦的保形介电层中形成沟槽,在沟槽中形成通孔以开启之前已形成的下层金属层的接点,并全面沉积铜。然后将铜平坦化(去除过多的铜),仅留下通孔及沟槽中的铜。

[0003]尽管铜线通常由等离子气相沉积(PVD)种子层(即,PVD Cu)以及随后的电镀层(即,ECP Cu),但考虑使用无电化学材料来代

替 PVD Cu, 甚至代替 ECP Cu。因此, 可使用被称为无电铜沉积的处理来建立铜导线。在无电铜沉积过程中, 电子从还原剂被转移至铜离子, 导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。无电铜电镀液的配方被最佳化, 以将牵涉到该铜离子的电子转移过程最大化。

[0004]传统的配方需要将电镀液维持在高碱性 pH(即,  $\text{pH} > 9$ ), 以提高整体的沉积速率。无电铜沉积使用高度碱性铜电镀液的限制在于与晶圆表面上的正性光刻胶、较长诱导时间(induction time)以及由于铜表面羟化(其发生于中性至碱性环境)产生的抑制引起的核密度下降等情况不相同。如果将该溶液维持在酸性 pH 环境(即,  $\text{pH} < 7$ ), 则可消除这些限制。使用酸性无电铜电镀液所发生的显著限制在于: 特定的基底表面如氮化钽(TaN)在酸性环境中倾向于被轻易地氧化而产生还原铜的粘着问题, 导致晶圆的 TaN 表面上的镀斑(blotchy plating)。利用各种金属如钯和钌来接种(seeding)该 TaN 表面而抵消这种限制的努力, 主要由于线路电阻增加而仅获得了最低水平的成就。

[0005] 综上所述, 需要铜电镀液的改良配方, 其可维持在酸性 pH 环境中, 以用于无电铜沉积处理。

## 发明内容

[0006]大体而言, 本发明通过提供铜电镀液的改良配方来满足这些需求, 该铜电镀液的改良配方可维持在酸性 pH 环境中, 以用于无电铜沉积处理。应当了解: 本发明可以多种方式来施行, 该方式包括作为方法和化学溶液。以下将描述本发明的多个发明性实施方式。

[0007]在一个示范性实施方式中披露了一种无电铜电镀液。该溶液包含：水性铜盐成分、水性钴盐成分、基于聚胺的络合剂、化学增亮剂(brightener)成分及 pH 调节物质。在另一实施方式中，该无电铜电镀液包含：水性铜盐成分，其具有介于约 0.001 摩尔(M)至该铜盐溶解限度的浓度范围。在另一实施方式中，该无电铜电镀液包含：水性钴盐成分，其具有介于约 0.001 摩尔(M)至该钴盐溶解限度的浓度范围。在另一实施方式中，无电铜电镀液包含：具有三胺基团的络合剂，其具有介于约 0.005 摩尔(M)至约 10.M 的浓度范围。在另一实施方式中，无电铜电镀液包含：化学增亮剂成分，其具有介于约 0.000001 摩尔(M)至约 0.01M 的浓度范围。

[0008]在本发明的另一方面披露了一种无电铜电镀液的制备方法。该方法涉及将电镀液的水性铜盐成分、络合剂成分的一部分、化学增亮剂成分、卤化物成分和酸成分结合成为第一混合物。将该水性钴盐成分和剩余的络合剂合并成为第二混合物。在用于沉积操作之前，结合该第一混合物和该第二混合物成为最终的铜电镀液。

## 附图说明

[0009] 通过以下结合了附图的详细说明，本发明将更易理解。相同的参考数表示了相同的结构元件。

[0010]图 1 为根据本发明的一个实施方式，无电铜电镀液的制备方法流程图。

## 发明详述

[0011]将叙述用以提供铜电镀液的改良配方的发明，该铜电镀液的改良配方可维持在酸性 pH 至弱碱性环境，以用于无电铜沉积处理。然而，本领域技术人员应当了解：无需部分或全部该种特定的

细节仍可实施本发明。在其它的实例中，为了避免不必要地模糊本发明的焦点，将不会详细叙述公知的处理操作。

[0012]半导体制造应用中所用的无电金属沉积处理基于简单的电子转移概念。该种处理涉及将已经制备的半导体晶圆放置到无电金属电镀液浴中，然后诱导溶液中的金属离子接受来自还原剂的电子，导致经过还原的金属沉积至晶圆表面上。无电金属沉积处理的成功高度依赖于电镀液的各种物理（例如，温度等）以及化学参数（例如，pH、试剂等）。此处所用的还原剂为氧化还原反应中的一种元素或化合物，其将另一种化合物或元素还原。在进行还原期间，还原剂变成氧化态。即，还原剂为一种电子供体，其将电子提供给受到还原的化合物或元素。

[0013]络合剂（即，螯合物或螯合剂）为可用于可逆地结合至化合物及元素，以形成复合物的任何化学剂。盐为带正电荷的阳离子（例如， $\text{Cu}^{2+}$ 等）和带负电荷的阴离子构成的任意离子化合物，因此该产物为中性且不具有净电荷。单盐为仅包含一种正离子（非酸性盐类中的氢离子）的任何盐类物质。络合盐为包含络合离子的任何盐类物质，络合离子由粘附至一个或多个电子供体分子的金属离子所构成。通常络合离子由一种金属原子或离子构成，而一个或多个电子供体分子粘附至该金属原子或离子（例如， $\text{Cu(II)}$ 乙二胺<sup>2+</sup>等）。质子化的化合物为已接受氢离子（即， $\text{H}^+$ ）以形成具有净正电荷的化合物。

[0014]以下将描述在无电铜沉积应用中所用的铜电镀液。溶液的成分为铜(II)盐、钴(II)盐、化学增亮剂成分以及基于聚胺的络合剂。在一个示范性实施方式中，采用去氧化(de-oxygenated)的液体制备铜电镀液。去氧化液体的使用基本排除了晶圆表面的氧化，且抵消了液体在最终制备的铜电镀液的氧化还原电位上的任何作用。在一

个实施方式中，该铜电镀液进一步包含卤化物成分。可用的卤化物的范例包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物。

[0015]在一个实施方式中，该铜(II)盐为单盐。铜(II)单盐的范例包括：硫酸铜(II)、硝酸铜(II)、氯化铜(II)、四氟硼酸铜(II)、醋酸铜(II)及其混合物。应了解：基本上在溶液中可使用任何铜(II)的单盐，只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并酸性环境中可被还原剂还原，以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0016]在一个实施方式中，该铜(II)盐为具有粘附至铜(II)离子的聚胺电子供体分子的络合盐。络合铜(II)盐的范例包括：乙二胺硫酸铜(II)、双(乙二胺)硫酸铜(II)、二乙烯三胺硝酸铜(II)、双(二乙烯三胺)硝酸铜(II)及其混合物。应主意：基本上在溶液中可使用附着至聚胺分子的铜(II)的任何络合盐，只要该盐类可被溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并酸性环境中可被还原剂还原，以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0017]在一个实施方式中，铜电镀液的铜(II)盐成分被维持在介于约 0.0001 摩尔(M)至上述各种铜(II)盐的溶解限度的浓度。在另一示范性实施方式中，铜电镀液的铜(II)盐成分的浓度被维持在介于约 0.001M 至 1.0M 或溶解限度。应了解：只要所得到的铜电镀液在无电铜沉积处理期间可在晶圆表面上实施铜的无电镀沉积，铜电镀液的铜(II)盐成分的浓度基本上可被调整至最大为铜(II)盐溶解限度的任何值。

[0018]在一个实施方式中，该钴(II)盐为单盐。钴(II)单盐的范例包括：硫酸钴(II)、氯化钴(II)、硝酸钴(II)、四氟硼酸钴(II)、醋酸钴(II)及其混合物。应了解：基本上在溶液中可使用任何钴(II)的单盐，

只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并酸性环境中可被还原剂还原铜(II)盐,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0019]在另一实施方式中,该钴(II)盐为具有粘附至钴(II)离子的聚胺电子供体分子的络合盐。络合钴(II)盐的范例包括:乙二胺硫酸钴(II)、双(乙二胺)硫酸钴(II)、二乙烯三胺硝酸钴(II)、双(二乙烯三胺)硝酸钴(II)及其混合物。应了解:基本上在溶液中可使用任何钴(II)的单盐,只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并酸性环境中可被还原剂还原铜(II)盐,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0020]在一个实施方式中,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度被维持在介于约 0.0001 摩尔(M)至上述各种钴(II)盐的溶解限度之间。在一个示范性实施方式中,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度被维持在介于约 0.001M 至 1.0M 之间。应了解:只要所得到的铜电镀液在无电铜沉积处理期间可在晶圆表面上实施铜的无电镀沉积,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度基本上可被调整至最大为钴(II)盐溶解限度的任何值。

[0021]在一个实施方式中,该化学增亮剂成分在膜层内发生作用,以控制微观层面的铜沉积。在此实施方式中该增亮剂倾向于被高电位的电所吸引,暂时的占据该区域并迫使铜沉积于他处。应了解:一旦沉积物平坦时,高电位的局部点会立即消失,且增亮剂会漂移离开,即增亮剂抑制了铜电镀液优先镀至高电位区域的正常倾向,其无可避免地会导致粗糙、无光泽的镀层。在此实施方式中,增亮剂(也称为整平剂 leveler)通过连续地在最高电位的表面之间移动,避免了大块铜晶体的形成,给予小等轴晶体最高的可行堆积密度(即,增进成核),其导致平滑、有光泽、高延展性的铜沉积。

一示范性的增亮剂为双(3-磺酸丙基)二硫二钠盐(SPS), 但能通过取代已经吸附的载体来增加镀反应的任何小分子量的含硫化合物均可在此处的实施方式中产生作用。在一个实施方式中, 化学增量成分的浓度被维持在介于约 0.000001 摩尔(M)至该增亮剂溶解限度。在另一实施方式中, 该化学增亮剂成分具有介于约 0.000001 M 至约 0.01 M 之间的浓度。在另一实施方式中, 化学增亮剂具有介于约 0.000141 M 至约 0.000282 M 之间的浓度。应注意: 只要能够维持所得铜电镀液中化学增亮剂的成核增进特性以允许铜在晶圆表面上的充分致密沉积, 基本上可将铜电镀液的化学增亮剂成分的浓度调整为最大为化学增亮剂浓度限度的任何值。

[0022]在一个实施方式中, 该基于聚胺的络合剂为二胺化合物。可用于溶液中的二胺化合物的范例包括: 乙二胺、丙邻二胺、3-亚甲二胺及其混合物。在另一实施方式中, 该基于聚胺的络合剂为三胺化合物。可用于溶液中的三胺化合物的范例包括: 二乙烯三胺、二丙烯三胺、乙烯丙三胺及其混合物。在另一实施方式中, 该基于聚胺的络合剂为芳香或环状聚胺化合物。芳香聚胺化合物的范例包括: 苯-1, 2-二胺、吡啶、二吡啶并(dipyride)、吡啶-1-胺。应了解: 可使用任何二胺、三胺或芳香类聚胺化合物作为电镀液的络合剂, 只要该化合物可在溶液中与自由金属离子(即, 铜(II)金属离子和钴(II)金属离子)络合、易于溶解于溶液中并可在酸性环境中被质子化。在一个实施方式中, 在铜电镀溶液中包含低浓度的其它化学添加剂以促进溶液发挥特性功能, 该化学添加剂包括加速剂(即, 磺酸磺丙酯)和抑制剂(即, PEG、聚乙二醇)。

[0023]在另一实施方式中, 铜电镀液的络合剂成分的浓度维持在介于约 0.0001 摩尔(M)至上述各种基于二胺、基于三胺及芳香族或环状聚胺络合剂的溶解限度之间。在一个示范性实施方式中, 铜电

镀液的络合剂成分的浓度维持在介于约 0.005M 至 10.0M 之间，但必需大于溶液中的总金属浓度。

[0024]通常，铜电镀液的络合剂成分使溶液变得高度碱性，因此略微不稳定（由于铜(II)-钴(II)氧化还原对间的过大电位差）。在一个示范性实施方式中，将足量的酸添加至电镀液，以使溶液具有  $\text{pH} \leq$  约 6.4 的酸性。在另一实施方式中，添加缓冲剂以使溶液具有  $\text{pH} \leq$  约 6.4 的酸性，且避免调整后所得的溶液  $\text{pH}$  值改变。在另一实施方式中，添加酸和/或缓冲剂，以将溶液的  $\text{pH}$  值维持在介于约 4.0 至 6.4 之间。在另一实施方式中，添加酸和/或缓冲剂，以将溶液的  $\text{pH}$  值维持在介于约 4.3 至 4.6 之间。在一个实施方式中，酸的阴离子种类与铜电镀液的铜(II)和钴(II)盐成分的相应阴离子类别相配合，但应注意：阴离子种类并非必需配合。在另一实施方式中，添加  $\text{pH}$  调整物，以使溶液呈弱碱性，即小于约 8 的  $\text{pH}$  值。

[0025]当用于无电铜沉积应用时，酸性的铜电镀液具有许多优于碱性电镀液的操作优点。酸性铜电镀液改善了被沉积在晶圆表面上的已还原铜离子的附着性。这通常为在利用碱性铜电镀液时，由于氢氧根末端极端的形成、抑制成核反应并使得成核密度减少、较大晶粒成长及表面粗糙度增加，所会观察到的问题。此外，对于例如将铜无电沉积通过以图案化的膜层直接图案化铜线的应用而言，酸性的铜电镀液帮助改善晶圆表面上的阻挡和掩模材料的选择性，并允许使用通常会溶解于碱性溶液中的正性光刻胶树脂材料。

[0026]除了上述优点外，相较于使用碱性铜电镀液所沉积的铜，使用酸性铜电镀液所沉积的铜表现出较低的退火前电阻特性。应当了解：如本文所披露，只要在没有电铜沉积处理期间得到可接受的铜沉积速率且溶液表现出上述的所有操作优点，铜电镀液的  $\text{pH}$  值基本上可被调整至任何酸性(即， $\text{pH} < 7.0$ )环境。一般而言，当溶液的

pH 值下降（即，变得更酸）时，铜沉积的速率减少。然而，改变络合剂（即，二胺类、三胺类、芳香类聚胺化合物等）的选择并辅以铜(II)和钴(II)盐的浓度，可帮助补偿任何因酸性 pH 环境所导致的铜沉积速率降低。

[0027]在一个实施方式中，在无电铜沉积处理期间将铜电镀液维持在介于约摄氏 0°C 至 70°C 之间。在一个示范性实施方式中，在无电铜沉积处理期间将铜电镀液维持在介于约摄氏 20°C 至 70°C 之间。应了解：温度会影响到铜沉积期间铜沉积至晶圆表面的成核密度及沉积速率（主要地，铜的成核密度及沉积速率直接与温度成比例）。沉积速率会影响到所得铜层的厚度，而成核密度会影响到孔洞大小、铜层内的堵塞(occlusion)形成及铜层与下方阻挡材料之间的粘着。因此，应最佳化无电铜沉积处理期间铜电镀液的温度设定，以提供致密的铜成核及在大块沉积(bulk deposition)的成核相之后的控制沉积(controlled deposition)，以最佳化铜沉积速率而达到铜膜厚度目标。

[0028]图 1 为根据本发明的一个实施方式，无电铜电镀液的制备方法流程图。方法 100 开始于操作 102，在操作 102 处将电镀液的水性铜盐成分、基于聚胺的络合剂成分的一部分、化学增亮剂成分、卤化物成分及酸成分的一部分结合为第一混合物。方法 100 进行至操作 104，在操作 104 处将络合剂的剩余部分及水性钴盐成分结合为第二混合物。在一个实施方式中，调整该第二混合物的 pH 值，使得该第二混合物具有酸性 pH 值。应注意：使第二混合物维持酸性的优点在于，这将会使钴(II)维持为活性形式。接着，方法 100 持续进行至操作 106，在操作 106 处，在用于镀铜操作中前，将第一混合物及第二混合物结合为最终铜电镀液。

[0029]在一个实施方式中，该第一及第二混合物在整合前储存于分离的固定储存容器中。所设计的固定的储存容器用于提供第一及第二混合物的传送及长期储存，直至其准备好被结合为最终铜电镀液。只要容器与第一及第二混合物中的任何成分皆不发生反应，则可使用任何类型的固定储存容器。应注意：该预混合策略具有下列优点：可配制出在储存时不会随著时间而发生析出(plate out)(即，导致铜还原)的更稳定铜电镀液。

[0030] 参考描述了根据本发明的一个实施方式的铜电镀液样本配方的实例 1，能够更了解本发明。

### 具体实施方式

#### (基于硝酸盐的镀铜配方)

[0031]在此实施方式中披露了一种基于硝酸盐的铜电镀液配方，其具有 6.0 的 pH 值、0.05M 浓度的硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、0.15M 浓度的硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )、0.6M 浓度的乙二胺(即，基于二胺的络合剂)、0.875M 浓度的硝酸( $\text{HNO}_3$ )、3 毫摩尔(mM)浓度的溴化钾(即，卤化物成分)及浓度介于约 0.000141M 至约 0.000282M 的 SPS(即，化学增亮剂)。接着，利用氩气来去氧化该所得混合物，以降低铜电镀液变成氧化态的可能性。

[0032]继续实例 1，在一个实施方式中利用预混合配方的策略来制备该基于硝酸盐配方的铜电镀液，此策略涉及将乙二胺的一部分与硝酸铜、硝酸及溴化钾预混合为第一预混合溶液。络合剂成分的剩余部分与钴盐成分被预混合为第二预混合溶液。接着，在用于无电铜沉积操作之前，将该第一预混合溶液及第二预混合溶液添加至适当的容器中，以最终混合为最终的无电铜电镀液。如上所述，此

预混合策略具有下列优点：配制出在储存时不会随著时间而发生镀反应的更稳定铜电镀液。

[0033]虽然已详细描述了本发明的数个实施方式，但本领域的普通技术人员应了解：在不脱离本发明的精神与范围下，可以许多其他的特定形式来施行本发明。因此，本发明的实例与实施方式应被视为是说明性而非限制性，且本发明并不限于此文中所提供的细节，但在随附的权利要求的范围内可修改及施行本发明。

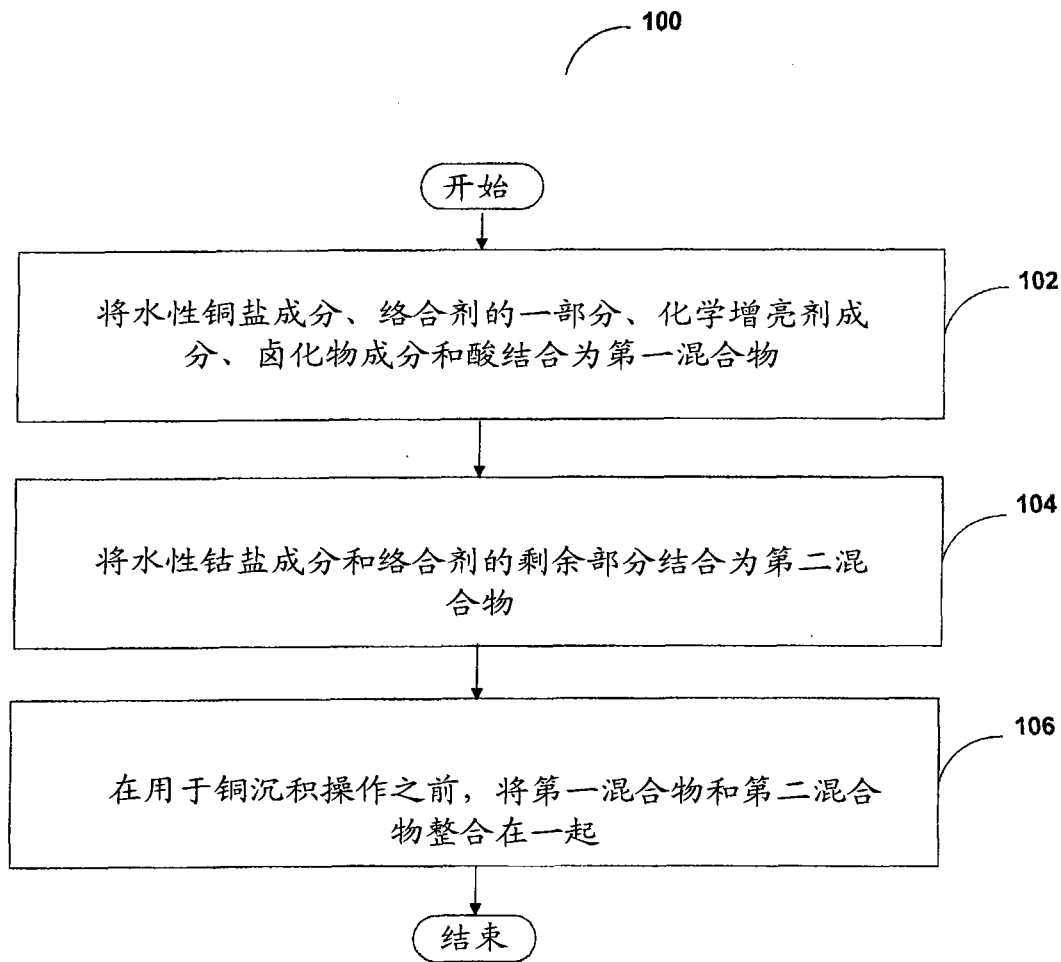


图 1