

公告本

申請日期	87. 12. 9
案 號	87120484
類 別	C23C18/54

A4
C4

512185

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	以無電鍍法於氮化物障礙層上沉積金屬導線的方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	李 傳 英 黃 尊 禧
	國 籍	中 華 民 國 中 華 民 國
	住、居所	台 南 市 崇 善 十 五 街 33 巷 87 號 雲 林 縣 斗 六 市 中 山 路 533 巷 30 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	財團法人工業技術研究院
	國 籍	中 華 民 國
	住、居所 (事務所)	新 竹 縣 竹 東 鎮 中 興 路 四 段 195 號
	代 表 人 姓 名	翁 政 義

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

五、發明說明(1)

發明背景

1) 發明領域

本發明係關於無電鍍技術，特別是指無電鍍銅以及無電鍍鎳，於積體電路中製作金屬導線與焊錫隆點(solder bump)的製作程序。本發明也與在半導體製程中製作高解析度的導線圖案(wiring pattern)相關。

2) 先前技藝的描述

無電鍍是一種可以於基材(substrate)上沉積一薄膜金屬層或多層金屬薄膜的技術，此製程的原理是於適當的條件下將基材浸入含有欲鍍金屬薄膜的離子溶液中，使溶液中的金屬離子經由氧化還原反應而於基材的表面上析出。此法與電鍍(electroplating)法不同的是無電鍍製程並不須要外加電場以提供電能給金屬離子，而達到金屬沉積的目的。此技術所憑藉的是利用溶液中的化學能(chemical potential)，而使金屬離子還原成金屬原子。無電鍍製程具有選擇性沉積(selective deposition)的優點，亦即此製程所沉積的金屬只會在基材上與欲鍍金屬相類似的材料表面上，或是會沉積在以進行過活化處理，而使其具有催化活性的表面上。這層具有催化能力的材料表面稱為”成核材料(seed mterial)”或者是”成核層(seed layer)”。另外也定義出一量化數值來表示無電鍍選擇性的優劣與否，即為沉積選擇比(Plating process selectivity)，此值是以在具有催化活性表面上的沉積速率與在不具催化活性的材料表面上的沉積速率的比值來表示。無電鍍製程的沉積速率也與催化表面層的物理性質有關(例如：晶粒大小、方向比(aspect ratio)及導線間的距離)。如果在基材上不同位置所沉積的薄膜厚度都約略相同時，我們可以稱此沉積製程的均勻性良好。對

五、發明說明(2)

於很多應用來說，沉積製程的均勻性、沉積選擇比、以及沉積的薄膜厚度與基材的附著性好壞，均是影響其金屬薄膜沉積製程好壞的重要因素。

增加金屬薄膜鍍層與基材間附著性的方法之一是於無電鍍之前先將基材活化(activation)。影響活化製程的因素有活化溫度、鍍液中的離子濃度、以及鍍液的成份。其中尤以鍍液的組成最為重要，因為它會影響鍍層的均勻性、沉積選擇性以及鍍層的物理性質。因此活化製程的好壞會影響到後續無電鍍製程的”製程窗口(technological process window)”，所以為了要增加製程的再現性，以及鍍層的均勻性，製程窗口必須越大越好。

利用無電鍍技術將溶液中的金屬離子還原成固態金屬且沉積在具有催化活性的表面上的製程，早已經被應用在電路板的工業上以製作出導線層以及導通孔(via hole)上。最近此項技術更被應用到積體電路上以製作金屬連接線(metal interconnect)。無電鍍技術與傳統金屬沉積的技術(例如濺鍍(sputtering)、蒸鍍(evaporation))相較起來，無電鍍製程具有很多優點，例如無電鍍製程所使用的材料以及設備成本均較其它方法便宜甚多，再者，此技術只會讓金屬沉積在具有催化的表面上，所以此製程具有選擇性沉積的特性。具有選擇性沉積特性的製程，可以減少曝光、顯影的步驟，而且也可以省下一道要定義出金屬導線的蝕刻步驟，因此無電鍍技術可以用在須要很高密度的導線結構以及不易乾蝕刻的銅金屬製程上。另外此製程的另一優點是金屬的成長速率與基材的表面型態(高低位置以及角度的差異)較無明顯關係，因此無電鍍技術可以被應用在高方向比(如深導通孔)以及多層電路板上沉積金屬薄膜的製程上，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

因為傳統的金屬沉積技術(濺鍍以及蒸鍍)均無法提供良好的"視線(line of sight)"的沉積特性，所以無法得到厚度均勻的金屬薄膜。

目前發表的論文中最常提及的是將無電鍍技術應用在積體電路中的接觸孔(contact hole)以及導通孔(via hole)上。傳統製作接觸孔的方式是利用曝光顯影製程於介電層上先定義出接觸孔的位置，然後再利用蝕刻方式蝕刻介電層至矽晶片表面上的元件導電層，接著再沉積金屬，使其與元件導電層相連，所以接觸孔的主要目的是連接上層導電金屬層與底層元件上的導電層，而形成完整的連接導線結構。無電鍍製程因為具有選擇性沉積的特性，所以可以被用在接觸孔中的金屬導線層，這樣的製程產生了一個金屬"栓塞(plug)"，用以連接上層與下層金屬間的連接。利用無電鍍製程製作的金屬栓塞，可以控制栓塞中的金屬高度與介電層的表面一樣，如此可以避免在接觸孔導線的製作過程中於接觸孔附近因高度差異所產生表面不平坦的問題，這些表面不平坦的問題，易使後續的製程產生不穩定的現象。

雖然無電鍍技術應用在接觸孔及導通孔的金屬連線的製作過程中，可以提供給製程設計者多一些選擇，可是這項技術被應用在積體電路製程中仍有諸多限制。因為這項技術看起來比較簡單但是在沉積過程中於基材表面發生的化學反應卻是非常複雜。而影響無電鍍技術能否應用在積體電路的因素包括了如何在基材表面上有效控制沉積過程以獲得均勻的鍍層厚度，以及如何控制於金屬薄膜的沉積過程中，得到較佳的"製程選擇性(process selectivity)"。而這些影響無電鍍製程的因素中，又多與基材表面的活化程序有關，亦即如何讓基材表面變成具有催化性，以使後續

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

的無電鍍能夠順利進行。本發明案提出了一些新的表面活化處理技術，使得基材表面具有催化能力，所能獲得更均勻的無電鍍層厚度。

最近有很多專利以及技術文件中發表有關表面活化的技術，而這些發表的文獻大多是於基材上沉積或者是吸附一原子層或者是薄金屬層，而這些吸附原子層或者沉積薄金屬層則視我們的需要而定。

目前最常將無電鍍製程應用於積體電路製程中，是以無電鍍鎳、鈷、鈦以及銅材料沉積於矽基材的表面上。矽基材的表面可能包括了傳導金屬層及非傳導材料層，其中傳導金屬層包括了複晶、鋁、鋁合金、金或者是銅。而非傳導材料層包括了二氧化矽，氮化矽或者是其它高分子聚合物的絕緣層。目前在基材表面施以活化的製程，可以區分成三類：(1)利用蒸鍍或濺鍍方式沉積一層具有催化性質的材料；(2)利用電化學表面改質(electrochemical surface modification)技術沉積具有催化性質的材料；(3)利用膠體懸浮(collidal suspension)的方式，沉積具有催化性質的材料。

鈦和鋅是最常被使用作為無電鍍製程前的催化表面金屬層，這兩種金屬可以利用蒸鍍或濺鍍方式沉積於基材上，然後利用傳統的微影(lithography)技術定義出導線形狀，此法特別適合在有較寬導線的製作過程。有文獻指出以蒸鍍方式沉積的鈦金屬薄膜的催化活性低於以其它方式製作的鈦膜(例如以電化學方式)。這層低催化活性的鈦膜會影響到後續無電鍍鍍層的均勻性以及產品最後的良率，特別是較窄的導線結構或者是較密的導線樣式的影響特別明顯。無電鍍溶液中往往會添加穩定劑(stabilizer)以防止鍍液的自然分解，所以穩定劑會造成沉積過程中的尺寸(size)和近接

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

(proximity)效應。因此穩定劑會減低或者甚至會阻止在微小粒子上發生自催化的無電鍍反應，而這些存在於微小粒子可能是空氣中的灰塵或者是鍍液中的污染粒子。穩定劑雖然可以抑制鍍液的分解，但是它會影響鍍層的機械性質及電性，儘管這些機制並不完全被瞭解。而且，雖然如前所述鍍液中的穩定劑會抑制微小粒子的自然分解過程，但是它也會影響鍍層在基材上一些微細導線結構的沉積機制。不過幸運的是這些缺點可以利用修正鍍液的組成或者是製程的條件，以使金屬鍍層的結構能有最好的品質，例如可以增加沉積的溫度，或者是減少鍍液中穩定劑的量以改善無電鍍鍍層沉積在次微米寬度的導線結構，可是這些都會使得沉積的選擇性變差及鍍浴的穩定性變差。

事實上薄膜沉積製程中的表面活化步驟也會影響鍍層的均勻性以及沉積的選擇性。另外，在沉積金屬薄膜前的任何清洗步驟或者是基材曝露在空氣中的時間長短，均會影響鍍層的均勻性以及所欲沉積的導線形狀。

有很多文獻報導利用電化學表面改質技術，可以有較寬的操作範圍，且能使鍍層沉積在金屬或介電層上。也有文獻報導出在超大型積體電路中將矽晶片浸入含有氯化鈹及氫氟酸的溶液中，會在矽晶片的表面上吸附一層薄的鈹金屬層作為成核層。

通常在鋁的表面的薄氧化層可以於進行鈹活化製程前先將晶片浸入稀釋的氫氟酸溶液中去除，而鋁表面的活化程度與鋁先前的表面處理製程有非常密切的關係。影響活化程度的因素包括活化液中的活化劑(activator)、活化溫度、活化時間等。如果要得到高度的活化表面時，製程的窗口就會很小，可是如果活化時間太短的話，將會導致表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表

五、發明說明(6)

面的活化程度不足，導致沉積的金屬鍍層厚度不均勻，但是如果活化時間太久的話，將會使得沉積金屬與基材間的附著性不佳。所以已有很多人投入研究如何設計出一個穩定、再現性高，以及容易操作的活化過程，儘管這樣的製程不易達到。

鋁的另一種表面活化的方式是將基材浸入含有鋅的強鹼溶液裏，因為金屬鋅非常適合作為無電鍍製程的催化材料，這樣的製程也稱為鋅置換(zincating)。鋅置換材料對於處理大體積的物件是非常有效的，可是對於像積體電路中次微米尺寸的導線結構而言，此製程的窗口是非常小的。至於利用鋅置換的處理條件以及對基材的影響均與上述的鈹活化製程相同。

傳統上於積體電路的製作過程中，會利用微影及乾蝕刻方式來製作出的金屬連接線以及介電層。然而以往於積體電路製程中所常用的鋁-矽或鋁-矽-銅系統，已不再能滿足諸多需要，諸如高熱穩定性、高抗電遷移(electromigration)以及高腐蝕阻抗。銅因為很多優於鋁合金的特性，所以已被認為是未來多層導線結構的傳導材料。可是銅也並非是絕無缺點的導電材料，在高溫的環境中，銅在矽的移動率(mobility)非常快，所以極易形成陷阱(trap)而對元件造成嚴重的影響。因為這些原因，我們必須在銅與矽之間加入一層擴散障礙層(diffusion barrier layer)材料，以抑制銅原子的擴散。一般而言，擴散障礙層須具備下列一些條件：

- a. 擴散障礙層擴散至相鄰兩層的速度需很慢；
- b. 擴散障礙層與相鄰兩層的反應速度需很慢；
- c. 擴散障礙層與相鄰兩層的附著性需很強；
- d. 擴散障礙層的厚度需非常均勻；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

e. 從熱力學觀點來看，擴散障礙層與相鄰兩層是屬於穩定狀態的；

f. 擴散障礙層材料需具有低阻值的特性。

近來，無電鍍銅技術是相當吸引人的，因為設備成本低廉，沉積溫度低，沉積速度很高，且鍍層品質相當好。在催化表面上進行的無電鍍銅製程，通常被認為有兩種反應同時發生，第一種為還原劑的陽極氧化，而第二種是金屬離子的陰極還原。在無電鍍製程中所需要的催化表面層的目的是要用來催化還原劑氧化而且將釋出的電子從陽極反應發生的位置到發生陰極反應發生的地方。因此我們必須沉積一附著層(adhesion layer)材料，於擴散障礙層之上以解決擴散障礙層大多不具催化表面性質的問題。

克服上述所提出的無電鍍製程的諸多問題是非常重要的，所以現在有很多專利以及技術文件均對此項問題，提出改進的方法。其中又以 Ting 所提出的美國專利 5183795: "Fully planar metallization process"，提出甚多改進的方法。在此篇專利文件中提出使用具有選擇性的無電鍍沉積技術於製作金屬銅導線，這些金屬是利用微影及蝕刻技術先於介電層上製作出導線圖案，然後利用離子植入方式植入矽原子於金屬導線圖案的底部，接著再利用具選擇性的無電鍍沉積技術於介電層中製作金屬導線，以完成第一層次的金屬連接導線結構。

美國專利 5429994(Ishikawa): Wiring forming method wiring restoring method and wiring pattern changing method - 此篇專利中提出了利用無電鍍技術製作低阻值的金屬薄膜，作為積體電路上的金屬連接導線。

美國專利 5580668(Kellam): Aluminum-Palladium alloy

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

for initiation of electroless plating - 提出先沉積鋁和鈦的金屬薄膜，然後再利用熱處理方式使其生成鋁-鈦合金。此鋁-鈦合金表面可以利用鋁的蝕刻液來進行前處理，使其表面產生一薄的催化表面層，此催化表面層可以被使用作為無電鍍反應的催化層材料。

美國專利 4182781(Hooper): Low cost method for forming elevated metal bumps on integrated circuit bodies employing an aluminum /palladium metallization base for electroless plating - 提出於微電子半導體電路上製作金屬隆點(metal bump)，此篇專利亦是利用鋁-鈦金屬作為無電鍍製程的催化材料，鋁-鈦合金鍍層的製作方式是先同時沉積鋁和鈦金屬，然後利用微影方式製作所須的圖案後再以濕蝕刻方式蝕刻鋁和鈦金屬層，接著於鋁鈦合金層上覆蓋絕緣層，再製作出窗口(aperature)以露出鋁鈦合金層，再來就將晶片浸入無電鍍溶液中，使其在鋁-鈦合金層上沉積銅或鎳的金屬隆點。

美國專利 5169680(Ting): Electroless deposition for IC fabrication - 提出利用無電鍍製程具有選擇性沉積的優點，以加成(additive)法製作金屬連接導線結構。當基材的表面不具催化性的時後，須要一適當的活化步驟，使得基材的表面變成具有催化性，以利後續無電鍍反應的進行。

美國專利 4954214(Ho)提出利用無電鍍法沉積金屬於耐火金屬(refractory metal)層上。

另外，Dubin 等人於 Thin Solid Films, 226(1993)第 87-93 頁發表 "Selective electroless deposition on a TiW underlayer for integrated circuit fabrication" 中討論利用無電鍍鎳製程沉積鎳金屬於鈦化鎢(TiW)層的製作方法，以應用於積體電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

路的製程中，製作金屬層與金屬層間的導通孔。

發明的綜合說明

本發明的目的是提供一個於半導體元件上利用無電鍍製程沉積鎳、鈮或銅導線於氮化物的擴散障礙層上的方法。

本發明的另一目的為提供一個於半導體元件上利用無電鍍製程沉積鎳或銅於複晶矽或鋁金屬層上的方式，在此複晶矽於鋁金屬層是作為氮化物擴散障礙層的附著層。

本發明的另一目的是提出一個利用無電鍍法於半導體元件上沉積鎳或銅金屬於矽化鈮(Palladium silicide)活化層之上的方法。

本發明的另一目的為提出一個利用無電鍍法於半導體元件上沉積銅或鎳金屬以製作焊錫隆點。

本發明的另一目的為利用矽化鈮層作為成核層，或利用化學機械研磨(Chemical-mechanical polish)法粗化擴散障礙層表面後，再利用具選擇性沉積特性的無電鍍法製作金屬導線。

本發明提出了三種利用無電鍍鎳技術沉積金屬於擴散障礙層之上的不同製程。

第一種是利用矽化鈮($PdSi_x$)作為無電鍍反應的成核層，沉積銅、鎳或者是鈮金屬，以形成金屬導線。

第二種是使用複晶矽、鈦或者是鋁金屬作為附著層，然後利用無電鍍法沉積銅、鈮或者是鎳金屬以形成導線結構。

第三種是利用化學機械研磨方式粗化擴散障礙層，然後利用無電鍍法沉積銅、鎳或鈮金屬，以利後續焊錫隆點的製作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

第一種製程是以矽化鈮(PdSi_x)作為無電鍍反應的催化層。

本發明中所提出的第一種製程是利用具有選擇性沉積特性的無電鍍法沉積金屬於矽化鈮上，製作程序如下：

- a) 步驟 100-圖 1A 為提供一半導體基材(10);
- b) 步驟 102-圖 1A-製作一擴散障礙層(20)於半導體基材(10)上，此擴散障礙層可以為鈦化鎢(TiW)、氮化鈦(TiN)、氮化鈮(MoN)、氮化鎢(WN)或者是氮化鈮(TaN);
- c) 步驟 104-製作一附著層(30)於擴散障礙層(20)上，此附著層材料可以是複晶矽;
- d) 步驟 106-圖 1B-利用濺鍍法沉積鈮金屬層(40)於附著層(30)之上;
- e) 步驟 108-圖 1C-將基材熱處理，使鈮金屬層(40)與附著層(30)反應生成矽化鈮層(50);
 - e-1) 生成矽化鈮材料所須的溫度約為 $230-270^\circ\text{C}$ ，所需時間約為 20 至 40 分鐘，熱處理可以於大氣中或含氮的氣氛中進行;
- f) 步驟 110-圖 1D-將矽化鈮層(50)圖案化(patterning)，使矽化鈮具有導線連接的結構;
- g) 步驟 112-圖 1D-利用矽化鈮作為蝕刻的遮蔽罩，然後將擴散障礙層(20)圖案化，以形成擴散障礙層的導線結構;
- h) 步驟 114-圖 1E-利用無電鍍法沉積金屬層(60)於矽化鈮(50)導線結構上，以形成金屬連接導線，此金屬層材料可以是鎳，銅或鈮上，而在此製程中不需要經過活化步驟，即可利用無電鍍方法在矽化鈮上製作金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(11)

屬導線。

第二種製程-利用無電鍍技術於附著層上沉積銅或鎳金屬導線，而附著層材料可以是複晶矽、鋁或者是鈦。此方式的製作程序如下：

- a) 步驟 200-圖 2-提供一半導體基材(10);
- b) 步驟 200-沉積一擴散障礙層(120)於半導體基材上;
 - b-1) 此擴散障礙層材料可以為鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢、或氮化鈮;
- c) 步驟 204-圖 2A-沉積一附著層(130)於擴散障礙層(120)之上; 而此黏合層材料可以是複晶矽、鋁或者是鈦金屬層;
- d) 步驟 206-利用微影技術於黏合層(130)之上形成一所需的圖案(132);
- e) 步驟 208-將晶片浸入前處理液中進行酸鹼洗(pickling)，以及對附著層進行活化步驟;
- f) 步驟 210-利用無電鍍法沉積金屬導線(140)於附著層上，此金屬導線可以是銅、鎳以及鈮金屬;
- g) 圖 2C-步驟 212-將光阻(132)層去除，留下金屬導線的結構;
- h) 圖 2D-步驟 214-利用乾蝕刻方式將未被光阻覆蓋的附著層(130)，以及擴散障礙層(120)去除，以形成金屬導線結構(140,130,120);

第三種製程-使用無電鍍法沉積金屬與已利用化學機械研磨法粗化擴散障礙層的表面，然後再利用無電鍍製程製作焊錫隆點的附著層，以製作焊錫隆點，詳細步驟如下：

- a) 圖 3-步驟 300-提供一半導體基材(10);
- b) 圖 3A-步驟 302-沉積一鋁金屬層(220)於半導體基材

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂

五、發明說明(12)

(10)上;

- c) 圖 3A-步驟 304-沉積一擴散障礙金屬層(230)於鋁金屬層(220)上，此擴散障礙層材料可以是鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢、或氮化鉍;
- d) 圖 3B-步驟 306-利用化學機械研磨方式研磨擴散障礙層(230)，以粗化擴散障礙層的表面;
- e) 步驟 308-利用微影技術於鋁金屬層(220)以及擴散障礙金屬層(230)上的光阻定義成所須的圖案;
- f) 圖 3D-步驟 310-使用過稀釋的氫氟酸溶液，酸洗擴散障礙層的表面;
- g) 圖 3D-步驟 310-使用含氯化鈀的活化液，活化擴散障礙層的表面(此溶液的成份為氯化鈀(PdCl_2)0.1-0.2g/L; 氫氟酸(HF)200-300g/L; 醋酸(CH_3COOH)450-500g/L);
- h) 圖 3D-步驟 312-利用無電鍍法沉積金屬層(240)於擴散障礙層(230)之上;
- i) 圖 3E-步驟 314-製作焊錫隆點(250)於無電鍍金屬層(240)上，此焊錫隆點的成份可以是鉛-錫合金。

本發明所提出的製程具有下列幾項優點:

- a. 本發明中所提出的三種製程，均可以利用無電鍍法於(1)矽化鈀(PdSi_x);(2)複晶矽層、鋁或鈦金屬層，以及(3)於
利用化學機械研磨方式粗化之擴散障礙層上;
- b. 本發明中所提出的製程所需的成本，均較其它具有選則性沉積製程的成本來得低;
- c. 本發明中所提出的製程，其再現性均較先前所提出之製程的再現性來得高;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(13)

本發明中所提出的製程，所需的操作溫度較低，沉積溫度較快，以及鍍層品質較好。

圖式的簡要說明

照著本發明中所提出的半導體元件的製程特性及優點，以及半導體元件的詳細製作流程，均會利用下面的圖來予以說明。

圖1F是本發明案中所提出的第一種於積體電路上製作金屬導線的製程的流程圖。

圖1A至圖1E是本發明案中所提出第一種利用無電鍍技術於積體電路上製作金屬導線的橫截面圖。

圖2E是本發明案中所提出的第二種於積體電路上製作金屬導線的製程的流程圖。

圖2A至圖2D是本發明案中所提出第二種利用無電鍍技術於積體電路上製作金屬導線的橫截面圖。

圖2F是解釋本發明案中所提出第一種和第二種利用無電鍍沉積技術製作的金屬導線的上視圖。

圖3F是本發明案中所提出利用無電鍍沉積技術於積體電路上製作焊錫隆點的流程圖。

圖3A至圖3E是解釋本發明案中使用的無電鍍技術於積體電路上製作焊錫隆點的橫截面圖。

元件符號說明

10 半導體基材	20 擴散障礙層
30 附著層	40 鈀層
50 矽化鈀層	60 導線金屬層
120 擴散障礙層	130 附著層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

- | | |
|---------|------------|
| 132 光阻 | 140 金屬連接導線 |
| 220 鋁金屬 | 230 擴散障礙層 |
| 240 金屬層 | 250 焊錫隆點 |

發明的較佳實施例

本發明案所提出的製程，均會配合橫截面圖來說明如何利用無電鍍方法製作金屬導線以及焊錫隆點。

為了要更詳細的說明本發明案的內容，所以在陳述本發明案的內容時，也會針對製程的條件，諸如流速、壓力、溫度、厚度、濃度等加以說明，但對熟悉這相製程技術的人而言，即使沒有說明這些條件，也不會模糊本發明案的精神。

有很多書籍及出版資料均可提供一般積體電路的製作流程，例如 C.Y.Chang, S.M.Sze, "ULSI Technology, McGraw-Hill Company, 1997"，本發明所提及的一般元件的製程，此書中皆有詳細的說明。為了能讓大家對本發明有進一步的瞭解，我們會以現有的製程為基礎，舉例加以說明，使已經熟悉此技術領域的人，能夠更加明瞭本發明案的精神。

製程一：以矽化鈦($PdSi_x$)作為無電鍍反應的成核層

表一是歸納本發明案所提出的製程一所需的步驟：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(15)

表一：製程一的步驟

步 驟	製 程
步驟 100 - 圖 1A	提供一半導體基材(10);
步驟 102 - 圖 1A	製作擴散障礙層(20)於半導體基材(10)上，此擴散障礙層可以用物理汽相沉積(PVD)或化學氣相沉積(CVD)方法製作;
步驟 102 - 圖 1A	此擴散障礙層材料可以鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢或氮化鈮;
步驟 104	製作一附著層(30)於擴散障礙層(20)之上，此附著層材料可以是複晶矽;
步驟 106 - 圖 1B	利用濺鍍法沉積鈮(40)於複晶層(30)上;
步驟 108 - 圖 1C	<u>關鍵步驟</u> : 將晶片進行熱處理，使金屬鈮(40)與複晶矽層(30)反應生成矽化鈮(50)，此反應所須的溫度約為230-270°C，反應時間為20-40分鐘，可以在空氣或氮氣氛中進行反應。
步驟 110 - 圖 1D	將矽化鈮層(50)圖案化，以使矽化鈮層形成連接導線的圖案;
步驟 112 - 圖 1D	利用矽化鈮層(50)作為乾蝕刻的遮蔽罩，對擴散障礙層(20)進行蝕刻，使之亦具有連接導線的圖案;
步驟 114 - 圖 1E	利用無電鍍法於矽化鈮層(50)的導線圖案上沉積一導線金屬層(60)，使之成為元件上真正的金屬連接導線。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

在本發明中所列出的參數值，均有一目標值(target value)以及上下限值，此種表示方式並不是因為這些參數對製程結果不敏感，相反的此種表示方式對無電鍍溶液特別重要，也可以讓大家更容易瞭解本發明案的內容。下表是將製程一的關鍵步驟以及它的重要性作一詳細的整理：

表二：製程一的關鍵步驟

步 驟	圖	說 明
108	1C	對無電鍍製程而言，矽化鈮是非常好的附著性材料，此材料可以不經任何活化步驟，即可進行無電鍍反應；
108	1C	此矽化鈮的熱處理溫度非常低，而且可以在空氣中進行；
114	1E	無電鍍鈮，銅或鎳可以選擇性的沉積在矽化鈮層上。

本發明所提出的第一種製作金屬連線的製程橫截面圖，表示於圖 1A 至 1E。

本製程所需的半導體基材(10)是為了讓元件製作於其上，圖 1A 是將擴散障礙層(20)沉積於半導體基材(10)上的橫截面圖，此擴散障礙層材料可以是鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢或氮化鈮，但是以鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬最好。此擴散障礙層(20)可以利用物理氣相沉積(PVD)或化學氣相沉積(CVD)方式製作，擴散障礙層(20)的厚度可以是 30 至 50nm 左右。

接著，步驟(104)是用低壓化學汽相沉積法(low pressure chemical vapor deposition; LPCVD)法沉積一層複晶矽層(30)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

作為附著層，此複晶矽層厚度可以為 140 至 160nm，圖 1 是此製程的橫截面圖。

步驟 106 是利用濺鍍法濺鍍鈀金屬(40)於複晶矽層(30)之上(見圖 1C)，此鈀金屬層(40)的厚度可以為 200 至 250nm，圖 1C 為其橫截面圖。

步驟 108—製作矽化鈀(PdSi_x)層。

此鈀金屬經由熱處理步驟與複晶矽層反應生成矽化鈀層(50)，熱處理溫度約為 230 至 270°C(目標值為 250 °C)，反應時間約為 20 至 40 分鐘(目標值為 30 分鐘)，熱處理可以在空氣中或氮氣氣氛下進行。

此矽化鈀(50)層的重要特性是其表面不須在無電鍍反應前進行任何的表面處理及活化步驟，圖 1D 為此結構的橫截面圖。

步驟 110 - 將矽化鈀層圖案化。

此步驟是利用微影技術以及乾蝕刻方式將沒有被光阻覆蓋的矽化鈀去除，使之具有導線的圖形。其中微影技術包括了光阻塗佈、曝光和顯影(這些製程並沒有以橫截面圖表示)，然後利用乾蝕刻方式將曝露出來的矽化鈀金屬去除。

步驟 110 也包含了將矽化鈀上的光阻去除。

步驟 112—擴散障礙層的乾蝕刻。

步驟 112 是指利用矽化鈀(50)作為蝕刻的遮蔽罩以蝕刻擴散障礙層金屬。

步驟 114—無電鍍法製作金屬導線(60)。

接著，步驟 114 是利用無電鍍法於矽化鈀(50)層上沉積金屬導線(60)材料，此金屬導線材料可以是鈀、銅或鎳金屬。沉積這些金屬所需的無電鍍溶液組成整理於下面表中：

五、發明說明(18)

表三：無電鍍銅溶液

化 學 成 份	單 位	下 限	上 限
硫酸銅(Copper sulphate)	克/升(g/L ; grams/litter)	5.8	6.2
檸檬酸鈉(Sodium citrate)	g/L	4.5	15.5
硫酸鎳(Nickel sulphate)	g/L	0.45	0.55
次磷酸鈉(Sodium hypophosphite)	g/L	10.2	11.0
厚度(Thickness)	nm	800	900

表四：無電鍍鎳溶液

化 學 成 份	單 位	下 限	上 限
氯化鎳(Nickel chloride)	g/L	28	32
次磷酸鈉(Sodium htpophosphite)	g/L	7	8
檸檬酸鈉(Sodium citrate)	g/L	70	75
氯化銨(Ammonium chloride)	g/L	45	50
酸鹼值(PH)		9.1	9.3
溫度(Temperature)	°C	70	75

表五：無電鍍鈀溶液

化 學 成 份	單 位	下 限	上 限
氯化鈀(Palladium chloride)	g/L	3.6	4.4
次磷酸鈉(Sodium htpophosphite)	g/L	10.5	21
氫氧化鈉(Sodium hydrox)	g/L	10	20
酸鹼值(pH)		9.1	9.3
溫度(Temperature)	°C	40	45

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

製程二 - 利用無電鍍法選擇性沉積金屬於複晶矽層、鋁或者是鈦金屬層上

本發明案中所提出的第二種製程製作金屬導線的橫截面圖顯示於圖 2A 至圖 2D。此製程中是利用無電鍍法選擇性的沉積在鋁、鈦或複晶矽層的附著層(130)上，以形成金屬連接導線。

製程二的關鍵步驟整理如下：

表六：製程二的關鍵步驟

步 驟	圖	原 因
204	2A	使用鋁，鈦或複晶矽層作為附著層，以利無電鍍反應發生；
208 & 210	2B	無電鍍反應發生前須先對鋁、鈦或複晶矽層進行表面前處理，此步驟包括了酸鹼洗及活化處理。

半導體結構製作於半導體基材(10)上，而半導體結構中包含了導體層和絕緣層等區域。

圖 2A 所示的是步驟 202 的橫截面圖，擴散障礙層(120)材料沉積於半導體基材上，此擴散障礙層的材料可以是鈦化鎢、氮化鈮、氮化鎢、氮化鈦或氮化鈮，並且最好的材料是氮化鎢、氮化鈦和氮化鈮。擴散障礙層理想的厚度最好是 30 至 50nm，而且此擴散障礙層可以利用物理氣相沉積或化學氣相沉積方式製作。

圖 2A 中的 130 層是指附著層，此附著層的材料最好是 (a)複晶矽、(b)鋁或者是(c)鈦金屬。此附著層材料(鋁、鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

或複晶矽層)是本發明案中的關鍵地方，此附著層的厚度最好為 100 至 200 nm 之間。

然後，步驟 206 是將光阻(132)覆蓋於附著層(130)上。

在步驟 208 中，將經曝光顯影後的晶片進行前處理，至於前處理的製程與附著層材料有關。下表是將三種不同附著性材料的前處理製程作一整理：

表七:複晶矽、鋁及鈦金屬的前處理製程

	複 晶 矽	鋁	鈦
酸 鹼 洗	氫氟酸溶液	氫氧化鈉溶液	硝酸或者是氫氟酸
活 化	用含鈮離子的活化液處理(活化液成份為氯化鈮 0.1 - 0.2g/L; 氫氟酸 200 - 300g/L; 冰醋酸 450-500g/L)	活化可以有兩種選擇: A. 用含鈮離子的活化液處理(活化液成份為氯化鈮 0.1-0.2g/L; 氫氟酸 200-300g/L; 冰醋酸 450-500g/L) B. 鋅置換(溶液成份為氫氧化鈉 120g/L; 氧化鋅 10g/L; 酒石酸鉀鈉 50g/L; 硝酸鈉 1g/L)	鋅置換(溶液成份為氫氧化鈉 120g/L; 氧化鋅 10g/L; 酒石酸鉀鈉 50g/L; 硝酸鈉 1g/L)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

步驟 210 - 無電鍍法沉積鎳、銅或者是鈮。

圖 2B 是指步驟 208 的橫截面圖，利用無電鍍法沉積鎳、銅或鈮金屬，即使附著層材料不同，無電鍍製程皆相同，此部份也是本發明案中關鍵的地方。

步驟 210(A 法) - 利用無電鍍法沉積鎳金屬於附著層(130)上

緊接著，鎳金屬是利用無電鍍法沉積於複晶層上，而在進行無電鍍反應之前，複晶層表面須先利用鈮金屬來使複晶矽表面具有催化力，無電鍍層的厚度可以是 800 至 1000 nm。無電鍍溶液的 pH 值介於 9 至 11 之間(目標值為 10)，溶液溫度為 87 至 93°C(目標值為 90 °C)。利用無電鍍法沉積鎳金屬層所須的溶液可以有很多種選擇，下列的幾個表中將會列出四種不同無電鍍鎳溶液的組成以及所沉積的鍍層中還原劑的含量。

表八：四種不同的無電鍍溶液所沉積鍍層中的鎳含量

溶 液	鎳(wt%)(± 1%)	磷(wt%)(± 1%)	硼(wt%)(± 1%)
1	96	4	0
2	97	0	3
3	93.5	6.5	0
4	91.5	8.5	0

表九：第一種無電鍍鎳溶液

溶 液 成 份	下 限	目 標 值 / 單 位	上 限
硫酸鎳(Nickel sulphate)	25	30 g/L	35
次磷酸鈉(Sodium hypophosphite)	6.5	7.5g/L	10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A7

B7

五、發明說明(22)

氯化銨(Ammonium chloride)	6	8.0g/L	10
乙二胺(Ethylene diamine)	50	60 g/L	70
溫度(Temperature)	70	72°C	75
酸鹼值(pH)	9.8	10	10.2

表十：第二種無電鍍鎳溶液

溶 液 成 份	下 限	目 標 值 / 單 位	上 限
硫酸鎳(Nickel sulphate)	25	30 g/L	35
硼二甲胺(Dimethylamine borane)	2.5	3 g/L	3.5
乳酸(Lactic acid)	20	25 g/L	30
檸檬酸(Citric acid)	20	25 g/L	30
氯化銨(Amminium chloride)	20	30 g/L	40
尿素(Thiourea)	0.8	1 mg/L	40
溫度(Temperature)	70	72°C	75
酸鹼值(pH)	9.8	10	10.2

表十一：第三種無電鍍鎳溶液

溶 液 成 份	下 限	目 標 值 / 單 位	上 限
硫酸鎳(Nickel sulphate)	26	28 g/L	30
次磷酸鈉(Sodium hypophospite)	16	17 g/L	18
檸檬酸鈉(Sodium citrate)	55	60 g/L	65
硫酸銨(Amminium sulphate)	60	65 g/L	70
酸鹼值(pH)	8.5	9.1	9.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

表十二：第四種無電鍍鎳溶液

溶 液 成 份	下 限	目 標 值 / 單 位	上 限
氯化鎳(Nickel chloride)	20	25 g/L	30
次磷酸鈉(Sodium hypophospite)	25	27 g/L	30
琥珀酸鈉(Sodium succinate)	12	16 g/L	20
酸鹼值(pH)	8.5	9.1	9.5

本發明所提出的無電鍍鎳製程的最大優點是不論還原劑的種類(磷或硼)，或者是還原劑的含量(低磷、中磷或者是高磷)皆可適用此製程。

步驟(210)方法 B-利用無電鍍法於附著層上沉積銅金屬

此步驟是利用無電鍍技術於附著層(130)之上，沉積銅導線金屬，此無電鍍銅溶液成份見下表：

表十三：無電鍍銅溶液

溶 液 成 份	單 位	下 限	上 限
硫酸銅(Copper sulphate)	g/L	5.8	6.2
檸檬酸鈉(Sodium citrate)	g/L	14.5	15.5
硫酸鎳(Nickel Sulphate)	g/L	0.45	0.55
次磷酸鈉(Sodium hypophosphite)	g/L	10.2	11.0

步驟 210(方法 C)-於附著層上沉積鈮金屬層

此步驟是利用無電鍍技術於附著層(130)上，沉積鈮金屬導線，此無電鍍鈮溶液成份如下：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(24)

表十四:無電鍍鈀溶液

溶 液 成 份	單 位	下 限	上 限
氯化鈀(Palladium chloride)	g/L	3.5	4.4
氫氧化鈉(Sodium hydroxide)	ml/L	10	20
次磷酸鈉(Sodium hypophosphite)	g/L	10.5	21.0
酸鹼值(PH)		8	10
溫度(Temperature)	°C	40	50

圖 2C 是指將光阻層(132)去除的橫截面圖，此光阻層去除是以氧灰化(O₂ ashing)方式進行。

圖 2D 是指利用乾蝕刻製程，將金屬導線間的附著層以及擴散障礙層去除。

圖 2E 所示的是金屬連接導線(140)的上視圖，而此金屬導線可用本發明案中所提出的製程一及製程二的方法製作。

製程三-利用研磨法粗化擴散障礙層以製作焊錫隆點

本發明案中所提出的製程三是利用化學機械研磨方式粗化擴散障礙層，以利後續無電鍍銅，鎳或鈀金屬沉積。然後製作焊錫隆點於無電鍍鎳層之上。此套製作焊錫隆點的流程分別以圖 3A 至圖 3D 表示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(25)

表十五:製程三的關鍵步驟

步驟	圖	原因
306	3B	使用化學機械研磨法粗化擴散障礙金屬層表面以達活化目的。
314	3E	使用無電鍍(240)鍍層作為焊錫隆點(250)的附著層。

此製程的主要步驟整理如下:

表十六:製程三的製程步驟

圖 & 步驟	製程
圖 3A-步驟 302	沉積一薄鋁層(220)於半導體基材(10)上;
圖 3A-步驟 304	沉積一擴散障礙層(230)於鋁(220)上,此擴散障礙層材料可以是鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢或氮化鉬;
圖 3B-步驟 306	研磨擴散障礙層(230)以粗化其表面,此研磨液包含了 $0.3\mu\text{m}$ 的氧化鋁粉末,晶片旋轉速度約為 300rpm;
圖 3C	將鋁金屬(220)和擴散障礙層(230)圖案化;
圖 3D-步驟 310	使用含有氯化鈀成份的活化液活化擴散障礙層(230)的表面,此活化液的成份為氯化鈀(PdCl_2) 0.1-0.2g/L, 氫氟酸(HF) 200-300g/L, 以及醋酸(CH_3COOH) 450-500g/L;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

圖 3D-步驟 312	利用無電鍍技術沉積金屬層(240)於擴散障礙層(230)上;
圖 3E-步驟 314	於無電鍍金屬層(240)上，製作焊錫隆點(250)，此焊錫隆點的材料為鉛-錫合金;

圖 3A 是表示步驟 302 的橫截面圖，此圖中鋁層(220)的沉積條件整理如下表：

表十七：濺鍍鋁金屬層製程條件

沉積方式	濺鍍	下限	基準值	上限
厚度	nm	1750	1800	1850
壓力	mtorr	7	7.5	8.0
溫度	°C	290	300	310

此鋁金屬層(230)可以是純鋁，或鋁-矽-銅合金。

步驟 304 - 擴散障礙金屬層沉積

圖 3A 顯示出步驟 304 的結構圖，擴散障礙金屬層(230)可以是鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢或氮化鉬，擴散障礙層的厚度約為 100 至 140nm。

步驟 306-化學機械研磨

圖 3B 顯示出利用化學機械研磨或拋光過程以粗化擴散障礙金屬層表面，步驟 306 在此製程是相當關鍵的，因為此步驟會增加活化效率。目前本製程是使用 0.3 m 的氧化鋁粉末作為研磨液，研磨機的旋轉速度約為 300rpm。

步驟 306-活化

此活化製程是由兩個步驟所組成；(1)先利用氫氟酸清

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(27)

洗砂晶片；(2)利用含氯化鈦的活化液活化擴散障礙層，此活化液的成份為 0.1 - 0.2 g/L 的氯化鈦；200-300g/L 的氫氟酸以及 450-500g/L 的冰醋酸。圖 3C 是指將鋁導線層(220)以及擴散障礙層(230)圖案化，此製程是利用光阻塗佈、曝光、顯影等製程先於擴散障礙層上製作出導線圖形，然後利用乾蝕刻方式蝕刻鋁金屬導線以及擴散障礙層。

圖 3D 是指利用活化液活化擴散障礙層表面，此活化液的成份如下表所列：

表十八：活化液成份

成份	單位	下限	上限
氯化鈦(PdCl ₂)	G/L	0.1	0.2
氫氟酸(HF)	G/L	200	300
醋酸(CH ₃ COOH)	G/L	450	500

步驟 312-利用無電鍍法沉積金屬(230)於已粗化的擴散障礙層(220)上

圖 3D(步驟 312)所顯示的是以無電鍍技術沉積金屬(230)於擴散障礙層之上，此金屬層可以是鎳、銅或鈦，這些無電鍍金屬溶液與本發明案中的製程二相同。

步驟 314 - 焊錫隆點的製作

圖 3E 是指製作焊錫隆點(250)於金屬層(240)之上，此焊錫隆點(250)材料最好是鉛-錫合金，且焊錫隆點的厚度最好是 25-50 μm，面積可以是 100 X 100 μm²。

結論

本發明案中所提出的三種製程中，第一種製程用以製作金屬導線，其關鍵步驟為：步驟 108-砂化鈦層(50)，下表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(28)

所列是其關鍵製程及其重要性:

表十九:製程一的關鍵技術

步驟	圖	原因
108	1C	對無電鍍沉積技術而言，矽化鈮材料是相當好的催化層材料;
114	1E	無電鍍銅以及鎳可以選擇性的沉積在矽化鈮材料上;

本發明案中所提出的第二種製程以製作金屬連接導線，其關鍵步驟整理於下表:

表二十:製程二的關鍵技術

步驟	圖	原因
204	2A	使用鋁、複晶矽或鈦作為附著層(130);
208 & 210	2B	對鋁、鈦或複晶矽表面進行前處理，以利後續無電鍍反應進行，此前處理包括了酸鹼洗和活化;

製程二中所提出的方法是利用鋁、鈦以及複晶矽作為附著層(130)，使得金屬層材料可以利用無電鍍法沉積於附著層之上。然而於附著層上進行前處理的步驟是相當重要的，其前處理包括酸鹼洗，活化或者是鋅置換。此製程二所提出製作金屬導線的製程完全與積體電路的製程相容。

本發明案中所提出的第三種製程是利用無電鍍技術製作焊錫隆點，此製程的關鍵步驟為:化學機械研磨法將擴散障礙層的表面粗化以利後續的無電鍍反應能夠進行，此無

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(29)

電鍍金屬層以鎳或銅最好，因為兩者的可焊錫性(solderable)皆不錯。另外，此製程可以利用無電鍍選擇性沉積的特性，而節省一道光罩。

熟悉這個領域的人都會明瞭本發明案中的範例說明只是本案中的例子，而非限制。在本發明案中所提及的製程，結構與尺寸是可以隨時修正的。這些製程，結構以及下列的申請專利範圍才是本發明案的精神。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:以無電鍍法於氮化物障礙層上沉積金屬導線的方法)

本發明案中提出三種利用無電鍍的製程，製作金屬連接導線以及焊錫隆點。第一種製程是利用矽化鈦(PdSi_x)作為無電鍍反應的催化層材料，此矽化鈦(PdSi_x)不需要活化步驟，即可進行無電鍍反應。製作方法是先將矽化鈦(PdSi_x)製作於擴散障礙層(20)上和附著層(30)上，再利用微影製程製作圖案於其上後，接著再利用無電鍍沉積技術沉積鎳，鈦或銅於矽化鈦(PdSi_x)層之上，以形成金屬導線。

而本發明案中的第二種製程是利用無電鍍製程將金屬選擇性的沉積於附著層(130)上，此附著層材料可以是複晶矽，鋁或是鈦。此製程是先利用光阻於附著層之上製作出導線圖案，然後利用無電鍍製程選擇性的沉積金屬於附著層之上，再將光阻去除後蝕刻多餘的附著層及擴散障礙層以形成金屬導線結構。

本發明案所提出的第三種製程是製作焊錫隆點，此製程是先沉積一鋁金屬層(220)及擴散障礙層(230)於基材上，此擴散障礙層(230)再被經由適當的研磨處理及活化。再利用光阻於鋁金屬層(220)及擴散障礙層(230)之上製作出導線圖案，隨即進行無電鍍反應，使鎳或銅可以選擇性的沉積在擴散障礙層之上，最後即可於無電鍍金屬(240)層上製作焊錫隆點(250)。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種利用無電鍍技術在具有催化表面的矽化鈹材料上製造金屬導線之方法，至少包含下列步驟：
 - a. 提供一半導體基材結構；
 - b. 在上述的半導體基材結構上製作一擴散障礙層；
 - c. 在上述的擴散障礙層上形成一附著層，此附著層可以是複晶矽層；
 - d. 利用濺鍍法沉積鈹金屬層於上述的附著層上；
 - e. 將上述的鈹金屬層進行熱處理以形成矽化鈹(PdSi_x)層；
 - f. 將上述的矽化鈹金屬層圖案化，使矽化鈹金屬層具有金屬連接導線的圖案；
 - g. 以上述的矽化鈹金屬層作為遮蔽罩，利用乾蝕刻方法蝕刻擴散障礙層，使擴散障礙層也有連接導線的形狀；
 - h. 利用無電鍍技術具有選擇性沉積的特性，將金屬沉積於上述的矽化鈹金屬層之上，此金屬層材料係選自鎳、銅以及鈹所組成的族群中的元素，此無電鍍沉積過程不需要活化步驟，即可進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中的步驟 h 進一步的包括：可以選擇性的沉積銅金屬層於矽化鈹層之上，此銅金屬的厚度可以為 800 至 900nm 之間，且其無電鍍銅溶液至少包含：硫酸銅(copper sulphate)：濃度 5.8 - 6.2g/L，檸檬酸鈉(Sodium citrate)：濃度 14.5 - 15.5 g/L，硫酸鎳(nickel sulphate)：濃度 0.45 - 0.55 g/L，以及次磷酸鈉(sodium hypophosphite)：濃度 10.2 - 11.0 g/L。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中的步驟 h 進一步的包括：可以選擇性的沉積鎳金屬層於矽化鈹層之上，此鎳金屬的厚度為 180 至 220nm 之間，且其無電鍍鎳溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

液至少包含：氯化鎳(nickel chloride):濃度 28 - 32 g/L，次磷酸鈉(sodium hypophosphite) :濃度 7 - 8 g/L，檸檬酸鈉(sodium citrate):濃度 70 - 75 g/L，氯化銨(ammonium chloride):濃度 45-50g/L，酸鹼值(pH)為 9.1 - 9.3，沉積溫度為 70 - 75 °C。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中的步驟 h 進一步的包括：可以選擇性的沉積鈰金屬層於矽化鈰層之上，且其無電鍍鈰溶液至少包含：氯化鈰(PdCl₂):濃度 3.6-4.4g/L，次磷酸鈉(NaH₂PO₂·H₂O):濃度 10.5 -21 g/L，氫氧化鈉(NaOH):濃度 10 - 20 ml/L，酸鹼值(pH)為 8 - 10，沉積溫度為 40 - 50 °C 之間。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中利用熱處理方式製作上述的矽化鈰金屬層，熱處理溫度為 230 - 270 °C，熱處理時間為 20 - 40 分鐘左右，此熱處理過程可以在大氣或氮氣氛中進行。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述的擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及氮化鉍所組成的族群。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中上述的鈰金屬導線層的厚度為 800 至 1000 nm 左右。
8. 一種利用無電鍍技術在具有催化性的矽化鈰金屬層上製造金屬導線的方法，至少包含下列步驟：
 - a. 提供一半導體基材結構；
 - b. 在上述的半導體基材結構上製作一擴散障礙層；
 - b-1.上述的擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及氮化鉍所組成的族群；
 - c. 製作一附著層於上述的擴散障礙層上，此附著層可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 是複晶矽層；
- d. 利用濺鍍法沉積鈮金屬層於上述的附著層上；
- e. 對上述的鈮金屬層進行熱處理以形成矽化鈮層；
- e-1. 形成上述的矽化鈮層之熱處理係以溫度為 230 - 270 °C，處理時間為 20 - 40 分鐘左右來進行，熱處理的環境可以為大氣或氮氣中進行；
- f. 將上述的矽化鈮金屬層圖案化，使上述的矽化鈮金屬層具有金屬連接導線的圖案；
- g. 以上述的矽化鈮金屬層作為遮蔽罩，利用乾蝕刻方法蝕刻上述的擴散障礙層，使上述的擴散障礙層也有連接導線的形狀；
- h. 利用無電鍍技術具有選擇性沉積的特性，將金屬沉積於上述的矽化鈮金屬層之上，上述的金屬層材料係選自鎳、銅以及鈮所組成的群組之元素，此無電鍍沉積過程不需要活化步驟，即可進行。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中的步驟 h 進一步的包括：可以選擇性的沉積銅金屬層於矽化鈮層之上，此銅金屬的厚度可以為 800 至 900nm 之間，其無電鍍銅溶液至少包含：硫酸銅(copper sulphate):濃度 5.8 - 6.2g/L，檸檬酸鈉(Sodium citrate):濃度 14.5 - 15.5 g/L，硫酸鎳(nickel sulphate):濃度 0.45 - 0.55 g/L，以及次磷酸鈉(sodium hypophosphite):濃度 10.2 - 11.0 g/L
10. 如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中的步驟 h 進一步的包括：可以選擇性的沉積鎳金屬層於矽化鈮層之上，此鎳金屬的厚度可以為 180 至 220nm 之間，其無電鍍鎳溶液至少包含：氯化鎳(nickel chloride):濃度 28 - 32g/L，次磷酸鈉(sodium hypophosphite):濃度 7 - 8 g/L，檸檬酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

鈉(sodium citrate):濃度 70 - 75 g/L，氯化銨(ammonium chloride):濃度 45-50g/L，酸鹼值(pH)為 9.1 - 9.3，沉積溫度為 70 - 75 °C。

11. 如申請專利範圍第 8 項所述的方法，其中的步驟 h 進一步的包括:可以選擇性的沉積鈀金屬層於矽化鈀層之上，其無電鍍鈀溶液至少包含: 氯化鈀(PdCl_2):濃度 3.6 - 4.4g/L，次磷酸鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):濃度 10.5 - 21 g/L，氫氧化鈉(NaOH):濃度 10 - 20 ml/L，酸鹼值(pH)為 8 - 10，沉積溫度為 40 - 50 °C 之間。
12. 一種利用無電鍍技術於附著層上沉積銅或鎳的方法，此附著層材料包括複晶矽、鋁或鈦，至少包含下列步驟:
 - a. 提供一半導體基材;
 - b. 沉積一擴散障礙層於上述的半導體基材上;
 - b-1. 上述的擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及氮化鉍所組成的群組;
 - c. 沉積附著層於上述的擴散障礙層之上，此附著層材料係選自複晶矽、鋁以及鈦所組成的群組;
 - d. 利用微影技術於上述的附著層上製作出金屬導線的形狀;
 - e. 在沒有被光阻覆蓋的上述附著層施以酸鹼洗，以及活化步驟;
 - f. 利用無電鍍法可以選擇性的沉積於上述的附著層上，此金屬材料係選自了銅、鎳以及鈀所組成的群組;
 - g. 將上述附著層表面的光阻去除; 而且
 - h. 利用乾蝕刻方式將未被導線金屬覆蓋的上述附著層，及上述擴散障礙層蝕刻乾淨，以形成金屬導線結構。

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中上述的附著層材料可以是複晶矽，而複晶矽的前處理包括：先以氫氟酸(HF)清洗，然後再以含有鈀離子的活化液活化複晶矽表面，此活化液的成份至少包含：氯化鈀(PdCl_2):濃度 0.1 - 0.2 g/L，氫氟酸(HF):濃度 200 - 300g/L，以及醋酸(CH_3COOH):濃度 450 - 500 g/L。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中上述的附著層材料可以是鋁，而鋁的前處理包括：先以氫氧化鈉(NaOH)鹼洗，再用含有鈀離子的活化液活化鋁表面，此活化液成份至少包含：氯化鈀(PdCl_2):濃度 0.1 - 0.2 g/L，氫氟酸(HF):濃度 200 - 300g/L，以及醋酸(CH_3COOH):濃度 450 - 500 g/L。
15. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中上述的附著層材料可以是鋁，而鋁的前處理包括：先以氫氧化鈉(NaOH)鹼洗，再用鋅置換的方式活化鋁表面，此鋅置換液成份為氫氧化鈉(NaOH):濃度 110 - 130 g/L，氧化鋅(ZnO):濃度 8 - 12 g/L，酒石酸鉀鈉($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):濃度 45 - 55 g/L，硝酸鈉(NaNO_3):濃度 0.9 - 1.1g/L。
16. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中上述的附著層材料可以是鋁，而鋁的前處理包括：先以氫氟酸(HF)酸洗，再用鋅置換的方式活化鋁表面，此鋅置換液成份為氫氧化鈉(NaOH):濃度 110 - 130 g/L，氧化鋅(ZnO):濃度 8 - 12 g/L，酒石酸鉀鈉($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):濃度 45 - 55 g/L，硝酸鈉(NaNO_3):濃度 0.9 - 1.1g/L。
17. 一種利用無電鍍技術在附著層上沉積銅或鎳的方法，此附合層材料包括複晶矽、鋁或鈦，至少包含下列步驟：
- a. 提供一半導體基材；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- b. 沉積一擴散障礙層於上述的半導體基材上；
- b-1. 上述的擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及氮化鉍所組成的群組；
- c. 沉積一附著層於上述的擴散障礙層上，此附著層材料係選自複晶矽、鋁以及鈦所組成的群組；
- d. 利用微影技術於上述的附著層上製作出金屬導線的形狀；
- e. 在沒有被光阻覆蓋的上述附著層施以酸鹼洗，以及活化步驟；
- f. 利用無電鍍技術選擇性的沉積金屬於上述的附著層上；
- f-1. 此無電鍍鎳溶液為 硫酸鎳(nickel sulphate)：濃度 25-35 g/L，次磷酸鈉(sodium hypophosphite)：濃度 7.5 - 10 g/L，氯化銨(ammonium chloride)：濃度 6 - 10 g/L，乙二胺(Ethylene diamine)：濃度 50 - 70 g/L，沉積溫度 70 - 75°C，酸鹼值(pH)為 9.8 - 10.2，且此鍍層含量為 95 - 97 wt% 的鎳，3 - 5 wt%的磷；
- g. 將上述附著層表面的光阻去除；而且
- h. 利用乾蝕刻方式將未被導線金屬覆蓋的上述附著層，以及上述擴散障礙層蝕刻乾淨，以形成金屬導線結構。
18. 一種利用無電鍍作為附著層材料沉積於擴散障礙層之上的方法，至少包含下列步驟：
- a. 提供一半導體基材；
- b. 沉積一鋁金屬層於上述的半導體基材上；
- c. 沉積擴散障礙層於上述的鋁金屬上，此擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

氮化鈮所組成的群組；

- d. 研磨上述的擴散障礙層表面，以使上述擴散障礙層表面粗化；
 - e. 製作金屬導線圖形於上述的鋁金屬層及上述的擴散障礙層上；
 - f. 使用 HF 溶液酸洗上述擴散障礙層的表面；
 - g. 利用活化液將上述擴散障礙層表面活化；
 - h. 利用無電鍍方式沉積金屬於上述的擴散障礙層材料上，此金屬層材料係選自銅、鎳以及鈮所組成的群組，而且
 - i. 製作焊錫隆點於上述無電鍍金屬層之上，此焊錫隆點材料可以是鉛錫合金。
19. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中的粗化擴散障礙層材料的方法是利用含有 $3\mu\text{m}$ 的氧化鋁粉研磨液研磨，研磨機轉速為 270 至 300 rpm。
20. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中的焊錫隆點的高度為 25 至 $50\mu\text{m}$ 。
21. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中利用含有鈮離子的活化液活化上述的擴散障礙層，此活化液的成份至少包含：氯化鈮(PdCl_2): 0.1 – 0.2 g/L，氫氟酸(HF): 濃度 200 – 300g/L，以及醋酸(CH_3COOH): 濃度 450 – 500 g/L。
22. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中的步驟 h 進一步的包括：上述的無電鍍銅厚度為 800 至 900nm 間，且其無電鍍銅溶液至少包含：硫酸銅(copper sulphate): 濃度 5.8 – 6.2 g/L；檸檬酸鈉(sodium citrate): 濃度 14.5 – 15.5 g/L，硫酸鎳(nickel sulphate): 濃度 0.45 – 0.55 g/L，以及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

次磷酸鈉(sodium hypophosphite):濃度 10.2 – 11.0 g/L。

23. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中的步驟 h，進一步的包括:所述的無電鍍鎳厚度為 800 至 900nm 間，且其無電鍍銅溶液至少包含:氯化鎳(nickel chloride):濃度 28 – 32 g/L，次磷酸鈉(sodium hypophosphite):濃度 7 – 8 g/L，檸檬酸鈉(sodium citrate):濃度 70 – 75 g/L，氯化銨(ammonium chloride) 45 – 50 g/L，酸鹼值(pH)為 9.1 – 9.3，且沉積溫度為 70 – 75 °C 之間。

24. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中的步驟 h，進一步的包括:所述的無電鍍鈀厚度為 800 至 900nm 間，且其無電鍍鈀溶液至少包含:氯化鈀(PdCl_2):濃度 3.6 – 4.4 g/L，次磷酸鈉($\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$):濃度 10.5 – 21g/L，氫氧化鈉(NaOH):濃度 10 – 20 ml/L，酸鹼值(pH)為 8 – 10，且沉積溫度為 40 – 50 °C 之間。

25. 一種利用無電鍍作為附著層材料沉積於擴散障礙層之上的方法，至少包含下列步驟:

- a. 提供一半導體基材;
- b. 沉積一鋁金屬層於上述的半導體基材上;
- c. 沉積一擴散障礙層於上述的鋁金屬上，此擴散障礙層材料係選自鈦化鎢、氮化鈦、氮化鉬、氮化鎢以及氮化鉬所組成的群組;
- d. 研磨上述的擴散障礙層表面，以使上述擴散障礙層表面粗化;
- e. 製作金屬導線圖形於上述鋁金屬層及上述擴散障礙層之上;
- f. 使用氫氟酸(HF)溶液酸洗上述的擴散障礙層表面;
- g. 利用含有鈀離子的活化液活化上述的擴散障礙層表面，此活化液成份至少包含:氯化鈀(PdCl_2):濃度 0.1 – 0.2 g/L，氫氟酸(HF):濃度 200 – 300g/L，醋酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(CH₃COOH) : 濃度 450 - 500 g/L;

h. 利用無電鍍方式沉積金屬於上述的擴散障礙層材料上，此金屬層材料可以是銅、鎳或鈮；

h-1. 其無電鍍銅溶液至少包含：硫酸銅(copper sulphate) : 濃度 5.8 - 6.2 g/L; 檸檬酸鈉(sodium citrate) : 濃度 14.5 - 15.5 g/L, 硫酸鎳(nickel sulphate) : 濃度 0.45 - 0.55 g/L, 以及次磷酸鈉(sodium hypophosphite) : 濃度 10.2 - 11.0 g/L。

i. 製作焊錫隆點於上述無電鍍金屬層上，此焊錫隆點材料可以是鉛錫合金。

26. 如申請專利範圍第 25 項所述的方法，其中利用含有 0.3 μ m 的氧化鋁粉研磨液研磨，研磨機轉速為 270 至 300 rpm。

27. 如申請專利範圍第 25 項所述的方法，其中焊錫隆點的高度為 25 至 50 μ m。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

公告本

A9
B9
C9
D9

圖式

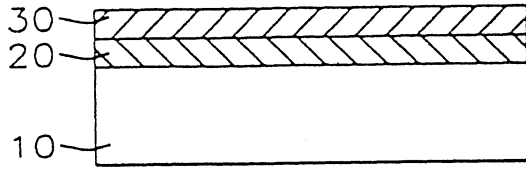


圖 1A

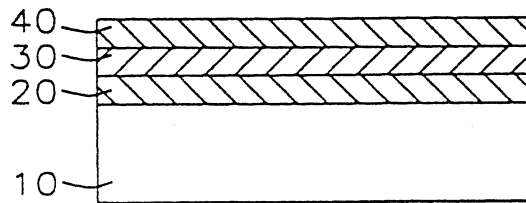


圖 1B

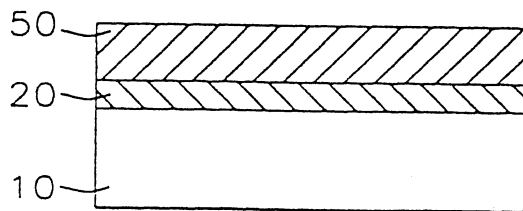


圖 1C

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式

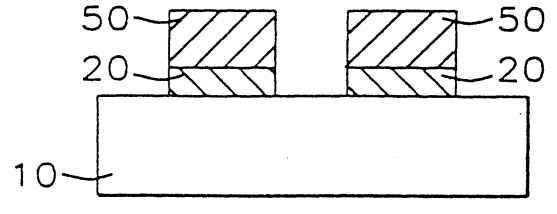


圖 1D

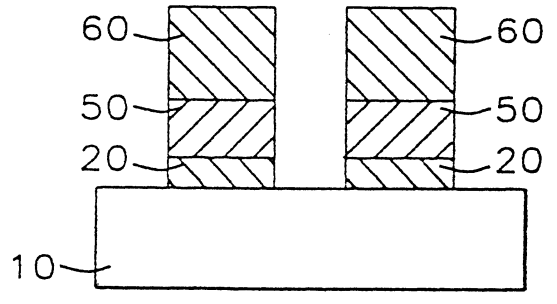


圖 1E

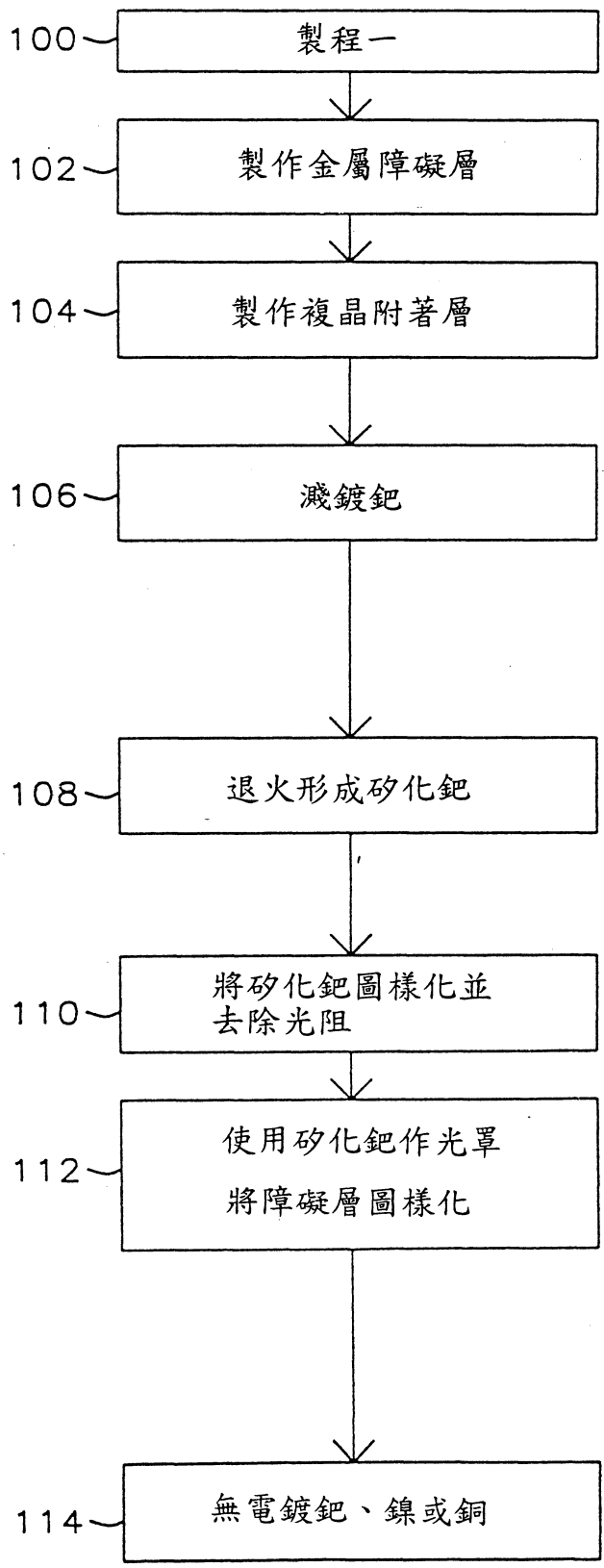
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖 1F

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式

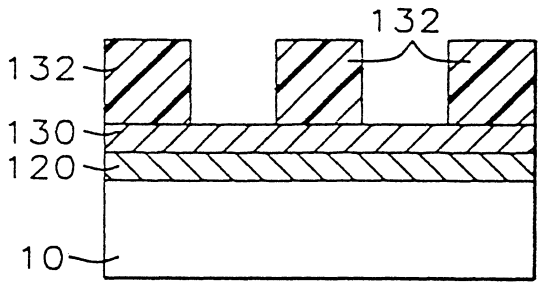


圖 2A

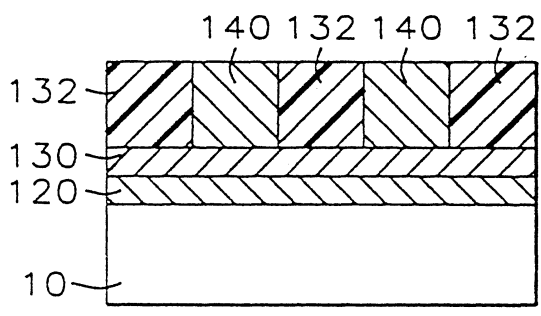


圖 2B

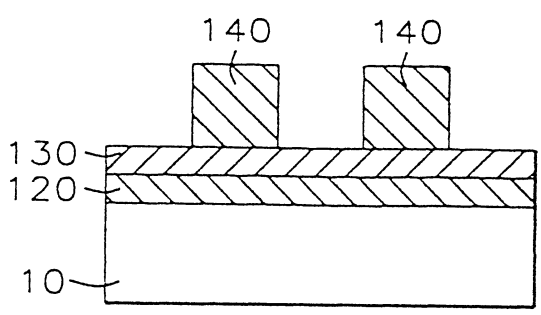


圖 2C

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式

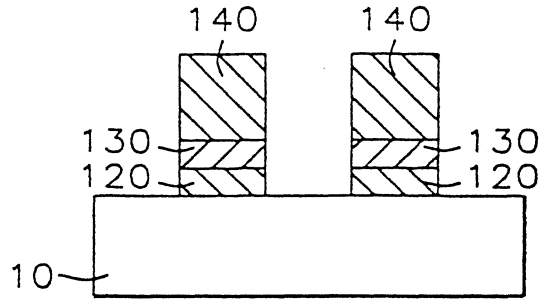


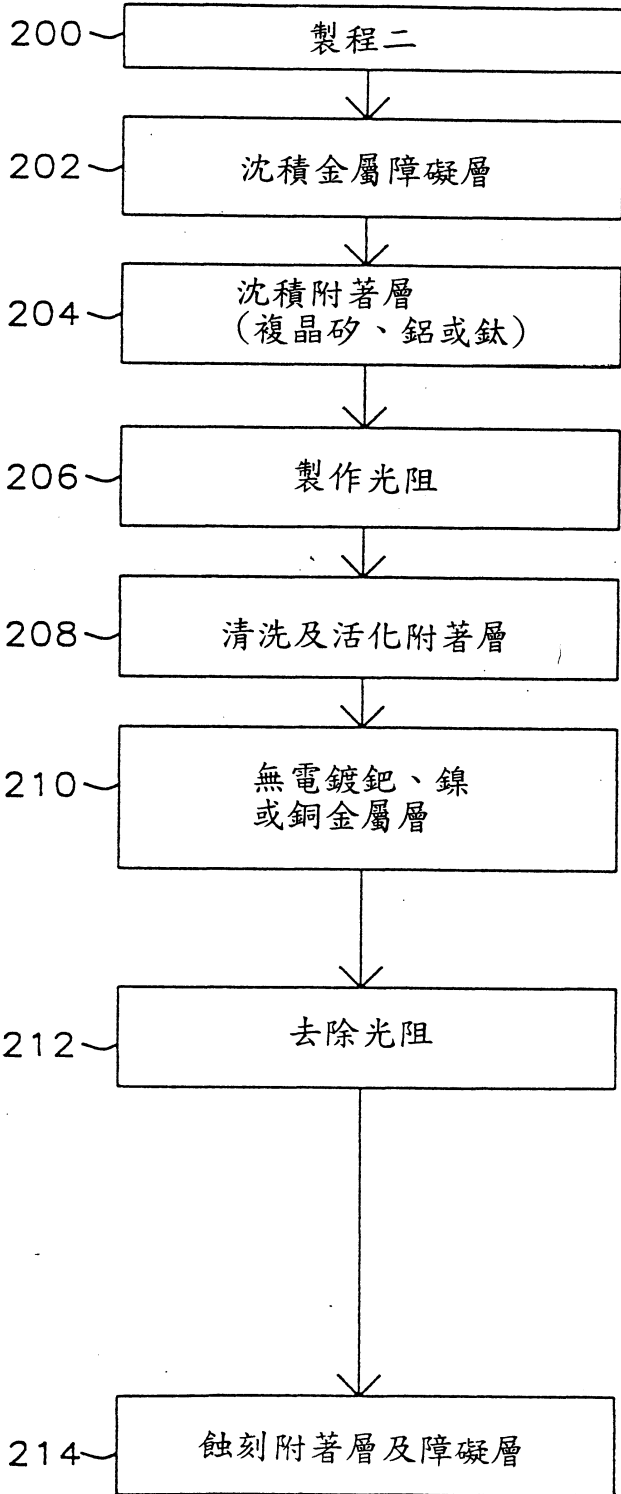
圖 2D

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

圖式



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

圖 2E

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式

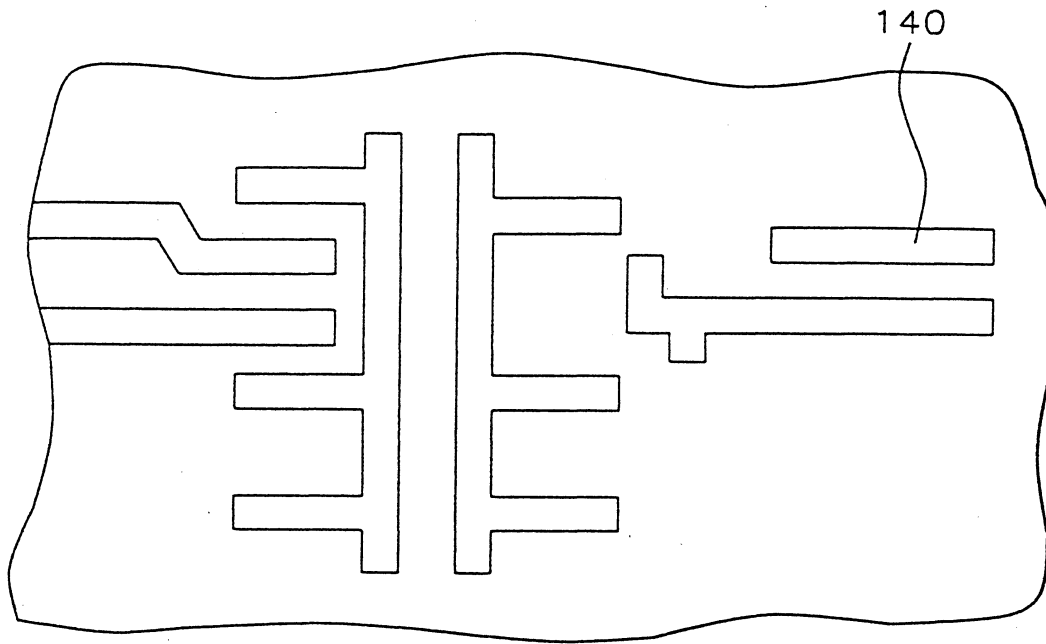


圖 2F

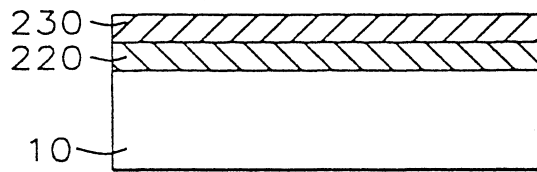


圖 3A

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

A9
B9
C9
D9

圖式

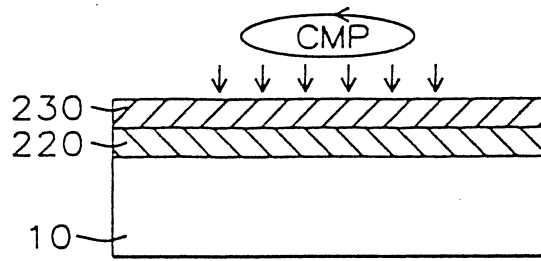


圖 3B

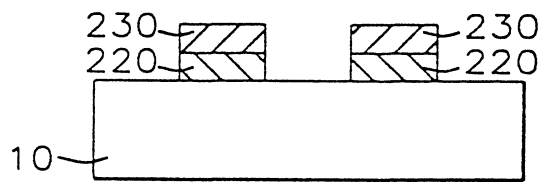


圖 3C

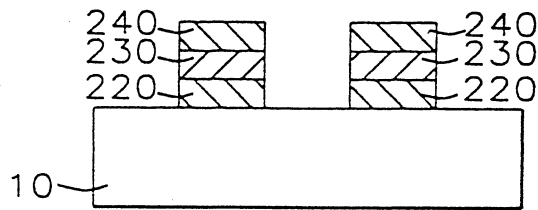


圖 3D

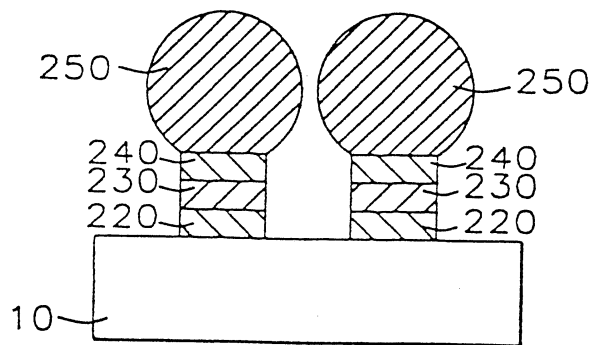


圖 3E

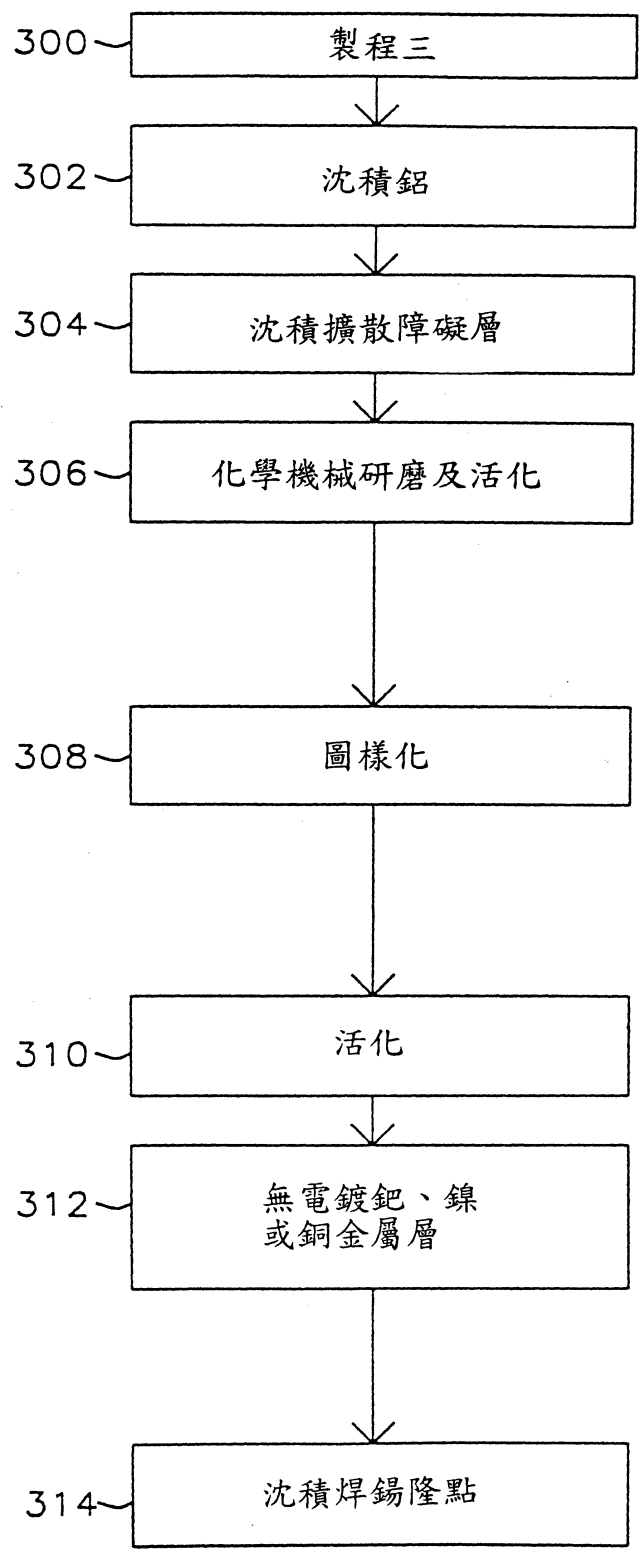
(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

圖式



(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

圖 3F