

申請日期	90.10.24
案 號	90126230
類 別	C23C18/28

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	電鍍催化劑
	英 文	PLATING CATALYSTS
二、發明人 創作	姓 名	1.大衛·馬利克斯 DAVID MERRICKS 2.馬丁·T·高斯 MARTIN T. GOOSEY 3.納利得·班斯 NARINDER BAINS
	國 籍	1.2.3.英國
三、申請人	住、居所	1.英國·哥文崔 CV5 6PU·俄爾斯頓·杭丁頓路 66 號 66 Huntington Road, Earlsdon, Coventry CV5 6PU, Great Britain 2.英國·紐尼頓 CV10 9NZ·卡雷卡曼·伯拉夫希爾路·希爾農場 Hill Farm, Plough Hill Road, Galley Common, Nuneaton CV10 9NZ, Great Britain 3.英國·渥文漢頓 WV11 3AG·羅得瑞克路 20 號 20 Roderick Drive, Wolverhampton WV11 3AG, Great Britain
	代 表 人 姓 名	希普列公司 SHIPLEY COMPANY, L.L.C. 美國 美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號 455 Forest Street Marlborough, Massachusetts 01752 U.S.A. 達瑞爾·P·弗里基 DARRYL P. FRICKEY

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC 分類：

A6
B6

本案已向：

英

國(地區)申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

2000年10月24日 NO.0025989.5 (主張優先權)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

訂
線

五、發明說明(1)

本發明係概括地有關供隨後金屬化之晶種層領域。特定言之，本發明係有關在金屬化之前沉積與修補晶種層之方法。

朝向愈來愈小的微電子器件，例如具有次微米幾何者，之趨勢已導致器件具有多層金屬化層以處置更高的密度。在半導體晶圓上面形成金屬線，也稱為配線(wiring)，所用的一種常用金屬為鋁。鋁具有相當不貴，低電阻，及相當容易蝕刻等優點。鋁也被用來形成通孔(vias)的互連器(inter-connection)以連通不同的金屬層。不過，隨著通孔/接觸孔的尺寸縮小到次微米區域，會出現階梯覆蓋問題，其轉而可能在使用鋁來形成不同金屬層之間的互連器之時引起可靠性問題。此等不良的階梯覆蓋會導致高電流密度及增進電子漂移(electromigration)。

一種提供改良的通孔中互連器途徑之做法為在使用鋁形成金屬層之同時用金屬例如鎢形成完全填充的栓塞。不過，鎢方法係昂貴且複雜者，鎢具有高電阻，且鎢栓塞對空隙(voids)敏感並會與線路層形成不良的介面。

銅係經提出作為互連器金屬化的替代材料。銅相對於鎢具有改良的電性質之優點且具有比鋁較佳的電子漂移性質和較低的電阻。銅的缺點在於其較鋁和鎢更難以蝕刻且其具有滲移到介電層例如二氧化矽之內的傾向。為了防止此種滲移，在沉積銅層之前必須使用一障壁層，例如氮化鈦，氮化鉭等。

施加金屬層所用的典型技術，例如電化學沉積，只適

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(2)

合用來將銅施加到導電層上。因此，在電化學沉積銅之前，通常要在基板上面施加一底層傳導性晶種層，典型的金屬晶種層例如銅。此種晶種層可以用多種方法來施加，例如物理蒸氣沉積(“PVD”)和化學蒸氣沉積(“CVD”)。典型者，晶種層相對於其他金屬層而言都較為薄，例如 50 至 1500 埃(angstroms)厚度者。

在金屬晶種層，特別是銅晶種層，上的氧化物干擾隨後的銅沉積。此種氧化物係經由金屬晶種層暴露於氧源，例如空氣而形成者。典型地，此種晶種層暴露於氧的時間愈長，氧化物形成量愈大。於銅晶種層係薄者之情況中，氧化銅可能以整個層內的氧化銅形式存在著。於其他電鍍領域，例如電子整飾之中，氧化銅層典型地係經由酸蝕刻槽移除掉。此等槽會溶解氧化物層，留下銅金屬表面。因為銅晶種層的薄度之故，此等蝕刻方法通常不能應用於此種晶種層。因為隨著氧化物從晶種層表面的移除，會有整個晶種層可能從該等位置被移除掉，造成晶種層中的不連續性之危險。

美國專利第 5,824,599 號(Schacham-Diamand et al.)揭示一種防止在銅晶種層表面上形成氧化物之方法，其包括在晶圓上的障壁層上，於真空下以保形掩蓋式沉積(conformally blanket depositing)一催化性銅層，且接著於不打斷該真空之下於該催化性銅層之上沉積一保護性鋁層。這種在真空下的掩蓋式銅層沉積典型地為商業上所用的此種程序。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(3)

PCT 專利申請第 WO 99/47731 號(Chen)揭示一種加裝晶種層的方法，其包括先蒸氣沉積一超薄的晶種層接著經由電化學方式使用鹼性銅浴增強該超薄晶種層以形成最後的晶種層。根據此專利申請案，此種兩步驟方法可提供具有減低的不連續性，亦即該晶種層中晶種層的覆蓋不完全或缺乏之部位經減少者。不過，此種電解性銅沉積係不如無電式沉積一樣地保形者。因此這種電解銅沉積可能不能在不實質地向上電鍍(upward plating)之下提供不連續性的實質填充。

物理或化學蒸氣沉積法不能提供具有與經由非-蒸氣沉積法例如電解式沉積或無電式沉積所提供者一樣的低雜質沉積層。再者，PVD 法傾向於按視線樣式沉積金屬。無電式沉積，不同於 PVD 或 CVD 者，傾向於保形，因而可提供較佳的孔眼覆蓋而導致更連續的晶種層且，因此之故，在隨後的電鍍中減少空隙形成。不過，無電式電鍍所用的傳統膠體樣鈇觸媒典型地含有強酸其可能剝除掉薄的酮晶種層。此種習用觸媒也含有必須在無電式電鍍之前予以滌除掉的錫。若此種錫沒有完全移除掉時，可能導致電鍍薄膜中產生缺陷。

這些應用中所用的有機介電性材料典型地具有比傳統介電性材料較低的介電常數。不過，此等有機介電性材料都不適合於使用，因為障壁層的物理蒸氣沉積所用的加工溫度太高之故。

因此，於電子器件，特別是具有小幾何，例如 0.5 微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(4)

米及以下者的器件，持續需求實質上為符合表面幾何之連續性晶種層之沉積方法。另外，也需要以更低溫沉積障壁層之方法。再者，更需要增強不連續性晶種層所用的非-電解式方法。

[發明概述]

令人訝異地發現本發明組成物適合用來增強或修補晶種層中之不連續性，特別是銅晶種層中的不連續性。此外，本發明也適合用來沉積銅晶種層而不必用到錫。本發明無電式電鍍催化劑為中性至鹼性者，因而比傳統酸性無電式催化劑對薄的銅晶種層較為無害。

於一方面中，本發明提出一種組成物，其適合於用來在具有 ≤ 1 微米孔眼的基板上沉積無電式電鍍觸媒，該組成物包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼。

於第二方面中，本發明提出一種在具有 ≤ 1 微米孔眼的基板上沉積無電式電鍍觸媒之方法，其包含下述步驟：將該基板與一包含一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸。

於第三方面中，本發明提出一種增強不連續性晶種層的方法，其包含下列諸步驟：將包含此種不連續性金屬晶種層的基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(5)

於第四方面中，本發明提出一種在基板上沉積金屬晶種層之方法，其包含下列諸步驟：將該基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。

於第五方面中，本發明提出一種製造積體電路的方法，其包含下列諸步驟：將基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。

於第六方面中，本發明提出一種包含無電式電鍍觸媒的電子器件，其中該觸媒係用包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物沉積而成。

[發明之詳細說明]

如在本專利說明書整體文中所用者，除非文中清楚地另作指示，否則下列縮寫應具有下列意義： $^{\circ}\text{C}$ = 攝氏度； μm = micron = micrometer = 微米； g/L = 克/升； M = 莫耳體積濃度； HPC = 羥丙基纖維素； HMC = 羥甲基纖維素； TMAH = 氫氧化四甲銨； PVOH = 聚(乙烯醇)； KOH = 氫氧化鉀； HPA = 次磷酸； SF = 甲酸鈉；及 SHP = 次亞磷酸鈉 (sodium hypophosphite)。

如在本專利說明書整體文中所用者，”特件”(feature) 指的是基板上面的幾何物例如，但不限於，溝道和通孔。”

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明(6)

“孔眼”指的是凹下的特件，例如通孔和溝道。“小特件”一詞指的是一微米或尺寸更小(≤ 1 微米)的特件而“非常小特件”一詞指的是半微米或尺寸更小(≤ 0.5 微米)的特件。同樣地，“小孔眼”指的是一微米或尺寸更小的孔眼而“非常小孔眼”指的是半微米或尺寸更小的孔眼。如在本專利說明書整體文中所用者，除非文中清楚地另作指示，否則“電鍍”一詞指的是金屬電鍍。“沉積”和“電鍍”在本專利說明書整體文中可互換使用。“鹵基”指的是氟基、氯基、溴基、和碘基。同樣地，“鹵離子”指的是氟離子、氯離子、溴離子、和碘離子。“烷基”包括直鏈型、支鏈型和環狀烷基。

除非另有指示，否則所有的百分比和比例都是以重量計者。所有的範圍都為內涵且可組合者。

本發明提出一種組成物，其適合於用來在具有 ≤ 1 微米孔眼的基板上沉積無電式電鍍觸媒，該組成物包含一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼。適合用為無電式電鍍觸媒的任何金屬鹽都可以用於本發明中。此種金屬鹽包含，但不限於：鈷鹽、銅鹽、鉑鹽、鈮鹽等。銅鹽和鈮鹽為較佳的觸媒。此等鹽典型地為至少部份可溶於所用之溶劑，典型者為水。因此，任何溶劑可溶性金屬鹽都適合所用。範例金屬鹽包含金屬氫氧化物、金屬鹵化物、金屬葡萄糖酸鹽、金屬乙酸鹽、金屬硫酸鹽、金屬硝酸鹽、金屬磺酸鹽、金屬烷基磺酸鹽、金屬芳基磺酸鹽、金屬氟硼酸鹽等。此種觸媒的選擇都是在諳於此技藝者所具能力之內者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(7)

該一或多種金屬鹽在本發明組成物中的典型含量為約 0.1 至約 15 克/升，較佳者 0.5 至 10 克/升，且更佳者 1 至 8 克/升。特別有用的範圍為 2 至 5 克/升。此等金屬鹽通常為商業上可取得者且都可以不必再純化即可使用。

廣範圍的水溶性銅錯合劑可有利地用於本發明組成物之中。較佳者，此等錯合劑為水可溶者。”水可溶”一詞意指該錯合劑可溶於水中至約 1000 ppm 或更大。更佳者此等錯合劑為有機酸或其鹽，且更佳者為有機羧酸或其鹽。適當有機酸為含有一或多個羧酸基的任何水溶性有機化合物。範例中較佳為有機酸包含，但不限於： (C_1-C_{12}) 烷基羧酸、 (C_2-C_{12}) 烷基二羧酸、 (C_1-C_{12}) 烷基三羧酸、經取代 (C_1-C_{12}) 烷基羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烷基二羧酸、經取代 (C_1-C_{12}) 烷基三羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基二羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基三羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基二羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基三羧酸、胺羧酸、芳基羧酸、經取代芳基羧酸等及彼等的鹽。”經取代烷基”、“經取代烯基”或”經取代芳基”意指在該烷基或烯基鏈或芳基環上有一或多個氫被另一取代基例如鹵基、羥基， (C_1-C_6) 烷氧基、氰基、 (C_1-C_6) 烷硫基、苯基、苯氧基等所置換。胺羧酸包含胺四羧酸例如伸乙二胺四羧酸(“EDTA”)，和胺五羧酸。特別有用的有機酸包含：甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、羥基乙酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、EDTA、苯二甲酸、苯三羧酸、柳酸和彼等的鹽。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

該有機酸在本發明組成物中的典型含量為約 0.1 至約 25 克/升，較佳者 0.5 至 20 克/升，且更佳者 2 至 15 克/升。特定的有機酸用量決定於所選用的特別金屬鹽和有機酸。此等有機酸可從商業上多種來源取得且都可以不必再純化即可使用。

廣範圍的有機黏合劑可以適當地用於本發明組成物之中。此等黏合劑典型地為水溶性者或水可分散者，且較佳者為水溶性者。該等黏合劑可為小分子或為聚合物型者。此等適當的黏合劑包含纖維素、羥基纖維素、羥烷基纖維素例如羥甲基纖維素、羥乙基纖維素和羥丙基纖維素、多醣類聚合物、纖維素聚合物、衍生纖維素聚合物、環氧乙烷和環氧丙烷的聚合物和共聚物、具有更迭疏水性和親水性部份體的聚胺基甲酸酯聚合物、聚(順丁醯二酸酐/甲基乙烯基醚)、聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯醇)及苯甲醛縮合物。較佳的有機黏合劑為纖維素、羥基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素和羥丙基纖維素。

此等黏合劑可有廣範圍的用量且典型的含量範圍為約 1 至約 30 克/升。較佳者，該有機黏合劑的用量為 5 至 25 克/升，且更佳者 10 至 20 克/升。此等黏合劑通常可在商業上取得且都可以不必再純化即可使用。

廣範圍的還原劑可以用於本發明組成物之中。適當的還原劑包括，但不限於，次磷酸，次亞磷酸鈉、次亞磷酸鉀、硼氫化鈉、甲醛、二甲基胺硼烷、三甲基胺硼烷、甲基嗎啉基硼烷、嗎啉基硼烷、二異丙胺硼烷、L-抗壞血酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(9)

鈉、亞磷酸鈉、亞磷酸鉀、酒石酸、葡萄糖、甘油、N,N-二乙基甘胺酸鈉、甲酸鈉、甲酸鉀、三氯化鈦、胼、硫脲、甲基硫脲、N-甲基硫脲、N-乙基硫脲、氫醌、二價鈷化合物等。較佳的還原劑包含次磷酸、次亞磷酸鈉和甲酸鈉。

該還原劑在本發明組成物中的典型含量為約 5 至約 60 克/升，且較佳者 10 至 50 克/升。此等還原劑通常可在商業上取得且都可以不必再純化即使用。

任何適當的有機或無機鹼可以用於本發明組成物之中。適當的鹼包含，但不限於：鹼金屬和鹼土金屬的氫氧化物例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨；烷基銨氫氧化物例如氫氧化四(C₁-C₄)烷基銨如氫氧化四甲基銨；胺類；碳酸鹽等。此等鹼在本發明組成物中的含量為足以提供組成物約 7 或更大，較佳者約 7.5 至約 13.5，更佳者 8 至 13，仍更佳者 8.5 至 12，且甚至更佳者 10 至 12 的 pH 值。所採用的特別 pH 值部份決定於金屬鹽的選擇。舉例而言，當本發明組成物中使用銅鹽時，特別適當的 pH 範圍為約 7.5 至約 8.0。

本發明組成物可經由將一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和一或多種鹼以任何順序組合而製備。於一具體實例中，係先將一種錯合劑溶解在水中，接著溶入金屬鹽、有機黏合劑、鹼、還原劑和水到最後體積。較佳者，該有機黏合劑要慢慢地加到混合物內以避免結塊。典型地，本發明組成物係在水中製備，不過也可以在一或多種有機溶劑中，或在水與一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(10)

或多種有機溶劑的混合物中製備。此等有機溶劑可包含，但不限於，多羥基化合物例如烷二醇類和烷三醇類，二醇醚類，二醇醚乙酸酯類等。烷二醇類包含(C₁-C₂₄)烷二醇例如二醇類如乙二醇、丙二醇等。範例二醇醚類包含乙二醇一甲基醚、乙二醇一丁基醚、二乙二醇一甲基醚、二乙二醇一丁基醚、三乙二醇一甲基醚、三乙二醇一丁基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二丁基醚、丙二醇一甲基醚、丙二醇一丁基醚、二丙二醇一甲基醚、二丙二醇一丁基醚、三丙二醇一甲基醚、三丙二醇一丁基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二丁基醚、二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二丁基醚等。其他適當溶劑包含丙二醇一甲基醚乙酸酯。水及水和有機溶劑的混合物為較佳者，且以水為更佳者。

本發明之催化組成物可以經由廣多種手段施加到基板上，例如浸塗、噴塗、淹沒塗覆、絹版印刷、滾筒塗覆、旋轉塗覆等。適當的基板包含電子器件製造中所用的任何基板，例如，但不限於，積體電路製造中所用的晶圓，印刷線路板內層與外層、撓性電路、多晶片模組、連接器、導線框等。較佳之基板為晶圓。較佳為將本發明組成物施加於具有小孔眼(≤1微米)，更佳者非常小孔眼(≤0.5微米)且甚至更佳者≤0.18微米孔眼的基板上。因此，本發明提出一種在具有≤1微米孔眼的基板上沉積無電式電鍍觸媒之方法，其包括下述步驟：將該基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (11)

此種無電式電鍍觸媒沉積在基板上的量係決定於所施加的組成物塗層或薄膜的厚度。因此，觸媒沉積量可以經由控制施加到基板上的組成物之量而予以控制。施加到基板上面的此等組成物會形成實質連續的薄膜，亦即，該錯合物薄膜可覆蓋該基板表面積的 >95%，較佳者 >98% 且更佳者 >99%。

在本發明組成物經施加或塗覆在基板上之後。彼等典型地要經乾燥以提供均勻的非活性觸媒薄膜。此等乾燥操作可用多種手段完成。較佳者，此種乾燥係經由加熱而實施。典型者，此種加熱係在比將該觸媒活化所需的溫度更低之溫度下實施。例如，該經塗覆的基板可以置於在溫度高達約 100°C，且較佳者高達約 90°C 的空氣內乾燥。典型的乾燥時間係隨著該觸媒組成物中所用的溶劑與所施加的觸媒層之厚度而變異。此等時間係在諳於此技藝者所具能力之內者，不過適當者可長達 60 分鐘，較佳者長達 45 分鐘，且更佳者長達 30 分鐘。

於乾燥之後，在無電式金屬沉積之前要將該非活性觸媒薄膜予以活化。因此，本發明更包含一活化步驟。該非活性觸媒薄膜可以用多種手段予以活化，例如加熱如在增溫下，暴露於二氧化碳或激生分子雷射，暴露於紫外輻射等。較佳者，係經由在增溫下加熱來活化該觸媒，例如將該經觸媒塗覆基板置於烘箱內。此種加熱典型地係在約 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳者 $\geq 110^{\circ}\text{C}$ ，更佳者 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，仍更佳者 $\geq 130^{\circ}\text{C}$ ，且甚至更佳者 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 或大於例如 $\geq 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (12)

行。此種加熱以活化觸媒的操作典型地為長達 180 分鐘，較佳者長達 120 分鐘，更佳者長達 60 分鐘，且甚至更佳者長達 15 分鐘。諳於此技藝者都了解可以使用雷射或使用 UV 輻射透過光罩將觸媒選擇性地活化。

在本發明觸媒經活化之後，彼等可以用廣泛的多種金屬予以無電式電鍍。可以用於無電式沉積的適當金屬包含，但不限於，銅、鎳、金、銀、鈷、鈮、鉑、鐵等。此種無電式電鍍溶液典型地含有一或多種金屬離子，一或多種還原劑和視情況選用的錯合劑。

本發明特別適合用來增強在基板上的不連續性金屬晶種層。”增強”不連續性金屬晶種層之意係指將該晶種層修補或增充以實質地填入，且較佳者填入此種不連續處或缺乏晶種層的部位內。因此，本發明提出一種增強不連續性晶種層的方法，其包含下列諸步驟：將包括此種不連續性金屬晶種層的基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。

於另一具體實例中，本發明特別適合用來在基板上沉積晶種層。此種晶種層係經無電式沉積者，其具有保形的優點。如此，可得到均勻的保形晶種層而克服傳統晶種層的問題。傳統無電式觸媒包含鈮其會增加隨後沉積的銅層所具電阻。本發明可促成用銅來取代鈮作為觸媒。此種包含銅鹽的觸媒在晶種層沉積中特別有利，因為隨後沉積的銅層所具電阻不會增加之故。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(13)

因此，本發明提出一種在基板上沉積一金屬晶種層之方法，其包含下列諸步驟：將該基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。當本發明係用來在積體電路器件上面沉積晶種層時，該觸媒組成物較佳者係經施加到障壁層上。適當的任一障壁層可減低或遏止銅的電子滲移。適當的障壁層包含，但不限於，鈿、氮化鈿、氮化矽化鈿、鈦、氮化鈦、鎢、氮化鎢和氮化矽化鎢。可以使用一層以上的障壁層，例如鈦接著氮化鈦及視情況接著氮化矽化鈦。

本發明也提出一種製造積體電路的方法，其包含下列諸步驟：將基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化該觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。據此，本發明提出一種包含無電式電鍍觸媒的電子器件，其中該觸媒係用包括一或多種金屬鹽，一或多種有機酸，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物沉積而成者。

在本發明觸媒經活化之後，彼等可以用廣泛的多種金屬予以無電式電鍍。可以用於無電式沉積的適當金屬包含，但不限於，銅、鎳、金、銀、鈷、鈮、鉑、鐵等。較佳者該無電式電鍍浴為無電式銅電鍍浴。此種無電式電鍍溶液典型地含有一或多種金屬離子，一或多種還原劑和視情況選用的錯合劑。典型地，該無電式電鍍溶液為水溶液，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (14)

不過也可以含有一或多種有機溶劑。

在無電式電鍍浴中的金屬離子可為任何可溶性形式，例如硝酸鹽、硫酸鹽、磺酸鹽、烷基磺酸鹽、芳基磺酸鹽、鹵化物、氟硼酸鹽、葡萄糖酸鹽、乙酸鹽等。此種金屬離子的用量決定於要沉積的金屬和所用的特別無電式浴。此種量的選擇都是在諳於此技藝者所具能力之內者。

廣泛的多種還原劑可以用於此種無電式電鍍浴之中。適當的還原劑包含，但不限於，次亞磷酸鈉、次亞磷酸鉀、硼氫化鈉、甲醛、二甲基胺硼烷、三甲基胺硼烷、甲基嗎啉基硼烷、嗎啉基硼烷、二異丙胺硼烷、L-抗壞血酸鈉、亞磷酸鈉、亞磷酸鉀、酒石酸、葡萄糖、甘油、N,N-二乙基甘胺酸鈉、甲酸鈉、甲酸鉀、三氯化鈦、胼、硫脲、甲基硫脲、N-甲基硫脲、N-乙基硫脲、氫醌、二價鈷化合物等。對於無電式銅浴而言，較佳的還原劑包括甲醛、二甲基胺硼烷、和硼氫化鈉。此種還原劑在無電式浴中的用量都是諳於此技藝者所熟知者。

視需要地，該無電式浴可含有一或多種錯合劑，例如伸乙二胺、EDTA、四亞甲基二胺、檸檬酸鹽、酒石酸鹽等。

含有經活化觸媒的基板與該無電式電鍍浴典型地係在足以沉積所欲金屬層的溫度下接觸一段時間。此種時間和溫度係根據要沉積的金屬和所用的特別無電式電鍍浴而變異。典型地，此種無電式電鍍可以在從低於室溫到約 95°C，且較佳者從 25°C 到 80°C 的溫度下實施。適當的電鍍時間典型地至少為約 0.25 分鐘，較佳者至少約 0.5 分鐘，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(15)

更佳者至少約 5 分鐘。其他適當電鍍時間包括至少約 20 分鐘。對於所用的電鍍時間沒有實際的限制。此種無電式電鍍做得愈長，所得金屬沉積層愈厚。諳於此技者都了解電鍍速率可能隨著沉積層厚度的增加而減慢。

當本發明係用來增強或修補具有不連續性的晶種層時，係將該基板與該無電式電鍍浴接觸一段足以實質地填充入，且較佳地完全地填充入此等不連續處之時間。當本發明係用來沉積一晶種層時，此等晶種層可具有變異的厚度。本發明可以不需要蒸氣沉積即促成超薄，保形性晶種層之沉積。

要了解者，可以將該基板電鍍到基板中所含的任何孔眼都被無電式金屬沉基層所實質地填充或完全地填充。此點具有在此等基板的電鍍中只需要採用一個電鍍浴即可之優點。無電式電鍍浴具有保形之傾向，因此較佳者該無電式沉積層不完全地填充該孔眼。例如，該無電式沉積層係部份地填充該孔眼，然後從該無電式電鍍浴取出該基板並予以電解式電鍍，較佳者為使用相同的金屬。以此種方式，可在小孔眼，且特別者 ≤ 0.18 微米的孔眼提供無空隙的徹底填充。

因此，本發明也提出一種製造物件，其包含含有一或多個孔眼的電子器件基板，每一孔眼含有得自本發明方法的無電式金屬沉積層。

在一半導體晶圓經根據本發明予以電鍍而填充孔眼之後，較佳者再對該孔眼施以化學機械平面處理

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(16)

(“CMP”)。CMP 程序可按下述根據本發明來進行。

將晶圓安裝於晶圓載體之上，該載體可將該晶圓推向移動中的拋光墊之表面。該拋光墊可為習用的光滑型拋光墊或溝紋型拋光墊。此種溝紋型拋光墊係技藝中熟知者，例如可以得自 Rodel, Inc., Newark, Delaware 者。該拋光墊可安裝在習用的可以轉動該拋光墊的壓印滾筒之上。該拋光墊可透過固持工具例如，但不限於，黏著劑，如在兩側面上都具有黏著劑的雙面膠，予以固持在該壓印滾筒之上。

於拋光墊上給予拋光溶液或漿液。該晶圓載體可位於該拋光墊上的不同位置。該晶圓可以用任何固持工具予以固持在定位，例如可用，但不限於，晶圓固持器，真空或液體緊張器(tensioning)例如，但不限於流體例如，但不限於水。若該固持工具為真空之時，較佳者為有一連接到該晶圓載體的空心軸。此外，該空心軸可以用來調節氣體壓力，例如，但不限於，空氣或惰性氣體，或使用真空在起始時固持該晶圓。該氣體或真空可以從該空心軸流到該載體。該氣體可以將該晶圓推向該拋光墊以達到合意的輪廓。該真空可於起始時將該晶圓固持在該晶圓載體中的定位處。當該晶圓已坐落於該拋光墊的頂部時，即可卸除該真空並銜接上氣體壓力以將該晶圓頂向該拋光墊。之後移除掉多餘或不需要的銅。該壓印滾筒和晶圓載體可以獨立地轉動。如此一來，可以將該晶圓以和該拋光墊相同的方向用相同或相異的速度轉動，或者將該晶圓以和該拋光墊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

相反的方向轉動。

因此，本發明提出一種使用化學機械平面化程序從半導體晶圓移除多餘物質的方法，其包含將該半導體晶圓與一旋轉拋光墊接觸因而從該半導體晶圓移除多餘物質，其中該半導體晶圓含有一晶種層，該晶種層係在事先根據上述方法予以沉積或增強過者。

下面諸實施例係提出用以進一步闡明本發明各方面，但彼等無意用來限制本發明任何方面的範圍。

實施例 1

經由將表中所列的諸成分和量與水組合而製備下列諸觸媒樣品。

樣品	金屬鹽	有機酸	有機黏合劑	鹼	還原劑
1	CuCl ₂ (3 克/升)	酒石酸(2 克/升)	HPC(11 克/升)	13M KOH(4 克/升)	HPA(25 克/升)
2	CuCl ₂ (4 克/升)	酒石酸(5 克/升)	HPC(11 克/升)	13M KOH(6 克/升)	HPA(25 克/升)
3	CuCl ₂ (4 克/升)	酒石酸(7 克/升)	HPC(11 克/升)	13M KOH(10 克/升)	SHP(40 克/升)
4	CuCl ₂ (5 克/升)	酒石酸(11 克/升)	HPC(11 克/升)	13M KOH(23 克/升)	SF(10 克/升)
5	CuCl ₂ (4.5 克/升)	酒石酸(11 克/升)	HPC(11 克/升)	13M KOH(28 克/升)	SF(50 克/升)
6	PdCl ₂ (2 克/升)	酒石酸(11 克/升)	HPC(10 克/升)	13M KOH(28 克/升)	HPA(25 克/升)
7	PdCl ₂ (3 克/升)	酒石酸(11 克/升)	HMC(15 克/升)	TMAH(20 克/升)	HPA(25 克/升)
8	PdCl ₂ (5 克/升)	酒石酸(15 克/升)	HPC(12 克/升)	13M KOH(20 克/升)	SHP(40 克/升)
9	PdCl ₂ (2 克/升)	檸檬酸(10 克/升)	HMC(11 克/升)	13M KOH(30 克/升)	SF(10 克/升)
10	CuCl ₂ (4.5 克/升)	檸檬酸(7 克/升)	HMC(8 克/升)	TMAH(15 克/升)	SF(20 克/升)
11	CuCl ₂ (5 克/升)	檸檬酸(8 克/升)	PVOH(13 克/升)	TMAH(18 克/升)	SHP(35 克/升)

實施例 2

於具有 ≤ 0.5 微米孔眼經障壁層塗覆的矽晶圓上以 PVD 施加一不連續性的銅晶種層。將樣品 1 旋塗在該晶圓上且接著在 90°C 空氣中乾燥 30 分鐘。之後，經由將該晶圓置於 140°C 烘箱內 15 分鐘而活化該觸媒。然後將該晶圓與無電式銅浴接觸以加裝實質連續的銅晶種層。其後，用酸性銅浴電鍍該晶圓以提供實質地填充著銅之孔眼。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 電鍍催化劑)

本發明所揭示的是適合用來沉積無電式金屬晶種層及增強不連續性晶種層之催化劑組成物。此外也揭示沉積無電式金屬晶種層及增強不連續性晶種層之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要（發明之名稱： PLATING CATALYSTS)

Disclosed are catalyst compositions suitable for depositing electroless metal seed layers and for enhancing discontinuous seed layers. Also disclosed are methods of depositing electroless seed layers and enhancing discontinuous seed layers.

訂

線

五、發明說明 (18)

實施例 3

重複實施例 2，不同處在於該晶圓不含任何晶種層。

實施例 4

重複實施例 3，不同處在於使用樣品 8。

實施例 5

於具有 ≤ 0.5 微米孔眼經障壁層塗覆的矽晶圓上以 PVD 施加一不連續性的銅晶種層。將樣品 2 旋塗在該晶圓上且接著在 90°C 空氣中乾燥 30 分鐘。之後，經由將該晶圓置於 200°C 烘箱內 15 分鐘而活化該觸媒。然後將該晶圓與無電式銅浴接觸以形成實質連續的銅晶種層。其後，用酸性銅浴電鍍該晶圓以形成實質地填充著銅之孔眼。

實施例 6

重複實施例 5，不同處在於使用樣品 4。

實施例 7

重複實施例 5，不同處在於具有 ≤ 0.18 微米孔眼經障壁層塗覆的矽晶圓係經樣品 6 塗覆，並將該晶圓置於 120°C 烘箱內 60 分鐘而加以活化。

實施例 8

重複實施例 5，不同處在於具有 ≤ 0.15 微米孔眼經障壁層塗覆的矽晶圓係經樣品 7 塗覆，並將該晶圓置於 110°C 烘箱內 120 分鐘而加以活化。

實施例 9

重複實施例 8，不同處在於使用樣品 10。

實施例 10

重複實施例 5，不同處在於具有 ≤ 0.07 微米孔眼經障壁層塗覆的矽晶圓係經樣品 11 塗覆，並將該晶圓置於 130°C 烘箱內 60 分鐘而加以活化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

第 90126230 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(93 年 11 月 25 日)

1. 一種在具有 ≤ 1 微米孔眼的基板上沉積無電式電鍍觸媒之方法，其包括下述步驟：將該基板與一包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸。
2. 一種增強不連續性晶種層的方法，其包括下列諸步驟：將包括 ≤ 1 微米孔眼及包括不連續性金屬晶種層的基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化所形成之觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。
3. 一種在基板上沉積金屬晶種層之方法，其包括下列諸步驟：將包括 ≤ 1 微米孔眼的基板與一包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化所形成之觸媒；及將該觸媒與無電式電鍍溶液接觸。
4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中該活化步驟包括加熱，暴露於二氧化碳或激生分子雷射，或暴露於紫外輻射。
5. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之方法，其中該一或多種金屬鹽係選自銅鹽或鈇鹽。
6. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之方法，其中該一或多種銅錯合劑係選自有機酸。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該有機酸係選自下列之中者： (C_1-C_{12}) 烷基羧酸、 (C_2-C_{12}) 烷基二羧酸、 (C_1-C_{12}) 烷基三羧酸、經取代 (C_1-C_{12}) 烷基羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烷基二羧酸、經取代 (C_1-C_{12}) 烷基三羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基二羧酸、 (C_2-C_{12}) 烯基三羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基二羧酸、經取代 (C_2-C_{12}) 烯基三羧酸、胺羧酸、芳基羧酸或經取代芳基羧酸。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該一或多種有機酸係選自下列之中者：甲酸、乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、羥基乙酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸、蘋果酸、EDTA、苯二甲酸、苯三羧酸或柳酸。
9. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之方法，其中該一或多種有機黏合劑係選自下列之中者：纖維素、羥基纖維素、羥烷基纖維素例如羥甲基纖維素、羥乙基纖維素和羥丙基纖維素、多醣類聚合物、纖維素聚合物、衍生纖維素聚合物、環氧乙烷和環氧丙烷的聚合物和共聚物、具有更迭疏水性和親水性部份體的聚胺基甲酸酯聚合物、聚(順丁醯二酸酐/甲基烯基醚)、聚(甲基丙烯酸)、聚(乙烯醇)或萘甲醛縮合物。
10. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之方法，其中該鹼係選自下列之中者：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銨或氫氧化四 (C_1-C_4) 烷基銨。
11. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之方法，其中該孔眼係

≤ 0.5 微米。

12. 一種製造積體電路的方法，其包括下列諸步驟：將包括 ≤ 1 微米孔眼之基板與包括一或多種金屬鹽，一或多種銅錯合劑，一或多種有機黏合劑，一或多種還原劑和鹼的組成物接觸；活化所形成之觸媒；及將該觸媒與一無電式電鍍溶液接觸以沈積實質上為連續性之晶種層。