

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 有 無主張優先權

1999 年 12 月 22 日 特願平 11-365464(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明所屬的技術領域]

本發明係有關無電解電鍍液及使用該無電解電鍍液之配線形成方法，尤係關於在半導體基板上形成之配線用凹部等，為填充銅或其合金等以形成配線用金屬的無電解電鍍液及使用該無電解電鍍液之配線形成方法者。

[習用技術]

已往，為了於半導體基板上形成配線電路，通常係以濺射等方式在基板面上進行Al或Al合金成形膜後，再使用抗蝕層等圖型遮罩(pattern mask)，以化學乾蝕(chemical dry etching)將該膜不需要部分予以去除。惟因集積度不斷提升、導致配線寬度細緻化，有因電流密度增加，而生成熱應力或溫度上昇，往往由於應力遷移或電子遷移而有斷線之虞。

因此，以低電阻且信賴性較高的銅為配線材料備受注目。惟銅線形成不若習用Al配線，於成膜後之圖樣化及由蝕刻形成銅配線上有其難度。因而，有嘗試預先形成配線用溝，再以化學蒸氣沈積(CVD)、濺射或電鍍等方法填充溝部、再將表面上多餘的銅金屬，以化學機器(CMP)研磨予以去除後形成溝配線的所謂波形花紋(damascene)配線。

其中，由於電鍍製程較其他製程之製程成本低、且能獲得高純度的銅材料，亦具有可於基板較少損傷之低溫製程進行之特徵，故備受注目。上述電鍍方法，有所謂進行化學製程的「無電解電鍍」及利用電化學製程的「電解電

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

鍍」。一般而言，電解電鍍的效果顯著，且易控制電鍍速度，惟無法避免設備及作業複雜化。

又通常於基材及配線間，須以 TiN、TaN、WN 等金屬氮化物構成障壁層(barrier)以防止銅擴散。因此，障壁層的表單電阻(sheet resistance)值較銅的電阻值大得多。因此，在電解電鍍時，係於障壁層上，以濺射或 CVD 形成銅種晶(seed)層，以該種晶層為電極進行電解銅電鍍。然而，濺射法對微細凹部側壁的均勻成膜性有其難度，若以 CVD 法亦有於膜中包含雜質的問題。又若設計要求自 $0.18 \mu\text{m}$ 變為 $0.10 \mu\text{m}$ 的微細化時，在凹部內形成 0.02 至 $0.05 \mu\text{m}$ 厚的種晶層尺寸容許量的機會，將會完全喪失。

另外，在習用無電解電鍍中，係由微細凹部的側壁及底面，以等方向生長電鍍層，因而容易由側壁生長金屬而覆蓋凹部入口，於內部形成空隙(void)。又因無電解電鍍液的 pH 調整，係使用含 Na^+ 、 K^+ 等鹼金屬離子的溶液(如： NaOH)，且使用 EDTA·4Na 等錯合劑，因而亦有於銅電鍍膜中包含鹼金屬而使半導體特性劣化的問題存在。

再者，無電解電鍍之電鍍速度較難控制，因而，如上述之提升 $0.18 \mu\text{m}$ 為 $0.10 \mu\text{m}$ 的微細化時，難在凹部內形成 0.02 至 $0.05 \mu\text{m}$ 厚的均勻薄膜，同時，若電鍍速度過大時，容易形成不均勻填充現象，而形成上述空隙的不適狀態。

因此，電鍍之製程管理相當困難。又無電解電鍍由於與電鍍液接觸時間即為電鍍時間，若電鍍速度過快，即於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

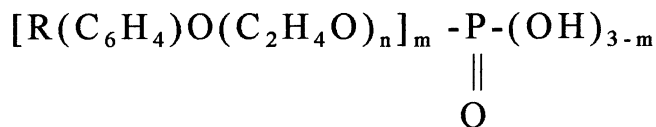
五、發明說明(3)

電鍍裝置之閒雜時間(如：晶圓搬送、或由電鍍槽排出電鍍廢液等)中，該殘留於晶圓上之電鍍液，亦有進行電鍍的問題。

又於習用無電解銅電鍍中，係使用 HCHO(甲醛)作為還原劑，其致癌性對作業員的健康具相當威脅性。

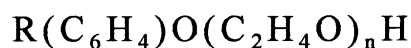
又由於習用無電解電鍍中，為了安定電鍍液、控制電鍍速度之目的，添加下列所示的聚氧伸乙基烷基苯醚磷酸及/或聚氧伸乙基烷基苯醚(如東邦化學工業製之 RE610)等環境荷爾蒙而有環境污染之虞。

(聚氧伸乙基烷基苯醚磷酸)



$$m=1\sim 3$$

(聚氧伸乙基烷基苯醚)



[發明揭示]

本發明係提供一種可控制電鍍速度、對半導體特性的影響為極小且對操作者無健康管理問題的無電解電鍍液，及使用該無電解電鍍液之無電解電鍍製程中之配線形成方法為目的。

本發明係為達成上述目的而作，因此，本發明的無電解銅電鍍液係於具埋入配線構造的半導體裝置形成薄膜銅配線的無電解銅電鍍液，其含有兩價銅離子、錯合劑、醛酸及有機鹼。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

而由 TMAH 調整 pH 為 10 至 14 為宜。

本發明之銅配線形成方法，其特徵係於半導體裝置形成銅配線的方法中，使用含有兩價銅離子、錯合劑、醛酸及有機鹼之無電解銅電鍍液，由形成補助種晶層以補強設於半導體基板表面配線溝內之銅種晶層的製程，及對包含上述補助種晶層之種晶層作為饋電層進行電解電鍍之製程，在上述半導體基板表面之配線溝內填充銅金屬者。

由此，可將事先形成於障壁層上以補強銅種晶之補助種晶層，得由簡單裝置及製程，以控制電鍍速度於低速度進行，故其過程管理容易。且得以與後續之電解電鍍同樣的濕製程進行，因而，有省略洗淨、乾燥，及移送的簡略化等優點。更可構築在健康面及地球環境面上無任何顧慮的良好作業環境。

又本發明的特徵係於半導體裝置形成同配線中，進行電鍍速度為 50nm/min 以下的無電解銅電鍍，此時，該無電解銅電鍍液係以含有兩價銅離子、錯合劑、醛酸及有機鹼為其特徵。

[發明的最佳實施形態]

茲將本發明之實施例，參照附圖說明於後：

本發明係於半導體裝置形成銅配線的方法中，以使用兩價銅離子、錯合劑、醛酸及有機鹼之無電解銅電鍍液進行半導體基板表面之銅電鍍為其特徵。

準備本發明實施例之無電解銅電鍍液，及作為比較例的電鍍液，在矽晶圓上以濺射方式在形成有障壁層(TaN、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

20nm)及種晶層(銅、20nm)的基板上進行電鍍。

如表 1 所示，本發明的無電解銅電鍍液含有之供應兩價銅離子的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 為 5g/L，作為錯合劑之 EDTA · 4H 為 14g/L，作為還原劑醛酸的乙醛酸為 18g/L，pH 調整用之有機鹼的 TMAH 為使 pH 為 12.5 之量。又本發明之無電解電鍍液為了降低電鍍速度而含有聚氧伸乙基·烷基醚磷酸及聚氧伸乙基·烷基醚之混合物(如 RT610，東邦化學工業製)。另一方面，習用無電解電鍍液係含有錯合劑 AEDTA · 4Na 為 14g/L，及作為還原劑之 HCHO 有 5ml/L，而 pH 調整用的鹼 NaOH 係使 pH 為 12.5 之量，同時亦含有 α, α' -聯吡啶(dipyridyl)。電鍍溫度皆設定為 60°C 者。

[表 1] 電鍍液的組成

	本發明之 電鍍液	習用電鍍液
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	5	5
EDTA · 4H (g/l)	14	—
EDTA · 4Na (g/l)	—	14
乙醛酸 (ml/l)	18	—
HCHO(37%) (ml/l)	—	5
TMAH (—)	調整為 pH=12.5	—
NaOH (—)	—	調整為 pH=12.5
添加劑 (—)	添加 RT610 5mg/L	添加 α, α' - 聯吡啶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

第 1 及第 2 圖分別表示由電鍍液形成於電鍍膜中之 Na、K 等鹼金屬深度方向的分布。檢測係使用 SIMS(二次離子質量分析器)。由結果可知，由本發明電鍍液獲得的電鍍膜中，較由習用電鍍液獲得的電鍍膜之 Na、K 等含量減少。

表 2 及第 3 圖表示本發明與習用方法之電鍍速度。本發明之電鍍速度約為習用速度的 4 分之一，因而得以進行 30nm/min 的電鍍。故易於半導體基板表面之微細溝內形成 20nm 厚度之補強種晶層。亦即，本發明係在半導體裝置形成銅配線的方法中，可實施電鍍速度為 50nm/min 以下之無電解銅電鍍。

[表 2] 速率的比較

電鍍時間(秒)	本發明電鍍液的膜厚(nm)	習用電鍍液的膜厚(nm)
15	7.1	31.2
30	15	60.5
60	31.2	100

(註)電鍍試料：spCu20nm/TaN20nm/Si 晶圓

如上述，本發明的無電解銅電鍍液可降低電鍍速度，因而適於在障壁層形成供電解電鍍之種晶層。當然，亦可使用於在無解電鍍之配線形成。此時，可獲得電鍍過程管理容易的效果。

因本發明的無電解銅電鍍液係使用不含鹼金屬的 pH

五、發明說明(8)

調整劑，因而，可獲得電鍍膜中之鹼金屬雜質較少之埋入型配線構造的半導體裝置之薄膜銅配線。

亦因使用不含鹼金屬的 pH 調整劑，錯合劑為 EDTA·4A，又以乙醛酸為還原劑，得於在半導體製造工廠之無污染室內進行電鍍。

又因可降低電鍍速度，故電鍍膜厚度的管理容易，亦可獲得埋入型配線構造的半導體裝置之薄膜銅配線。尤其，適於形成電解用種晶電極層。

[產業上的利用性]

本發明適宜利用於半導體基板表面之微細溝，形成銅配線等之用途。

[附圖的簡單說明]

第 1 圖表示在本發明之無電解電鍍液作成之電鍍膜中，測試其鹼金屬深度方向之組成分布結果的圖表。

第 2 圖表示由習用無電解電鍍液作成之電鍍膜中，測試其鹼金屬深度方向之組成分布結果的圖表。

第 3 圖表示本發明之無電解電鍍液，與習用無電解電鍍液時之電鍍速度的圖表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：無電解電鍍液及使用該無電解電鍍液之配線形成方法）

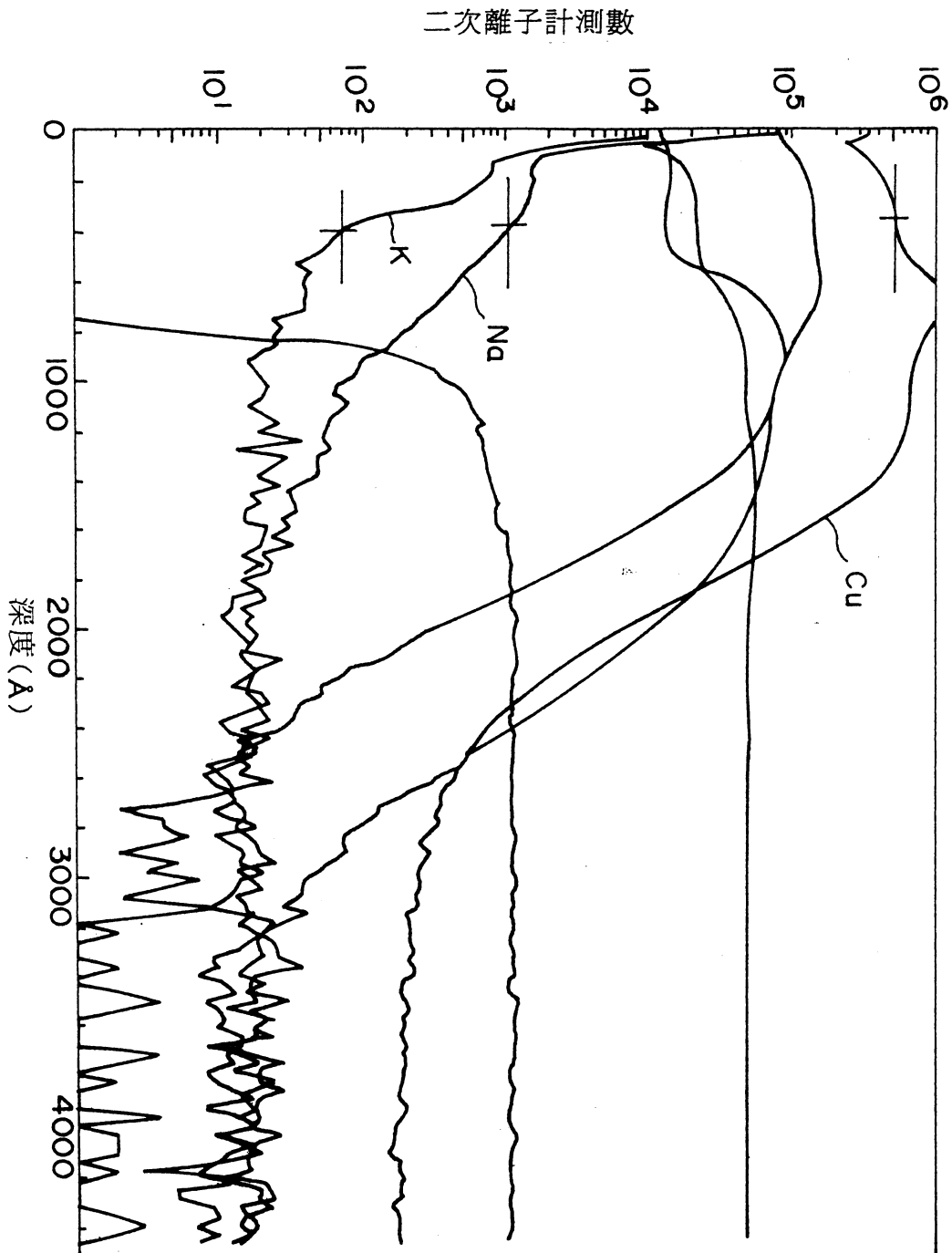
本發明提供一種可控制電鍍速度、對半導體特性影響小且對操作者無健康管理問題之無電解電鍍液以及使用該電鍍液之無電解電鍍步驟之銅配線形成方法。該無電解銅電鍍液之特徵為含有兩價銅離子、錯合劑、醛酸及有機鹼。該無電解銅電鍍液適用於由形成補助種晶層以補強設於半導體基板表面配線溝內之銅種晶層的步驟，及以包含上述補助種晶層之種晶層作為饋電層而進行電解電鍍之步驟而在上述半導體基板表面之配線溝內填充銅金屬者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

英文發明摘要（發明之名稱：ELECTROLESS PLATING SOLUTION AND METHOD FOR FORMING WIRE BY USING THE ELECTROLESS PLATING SOLUTION）

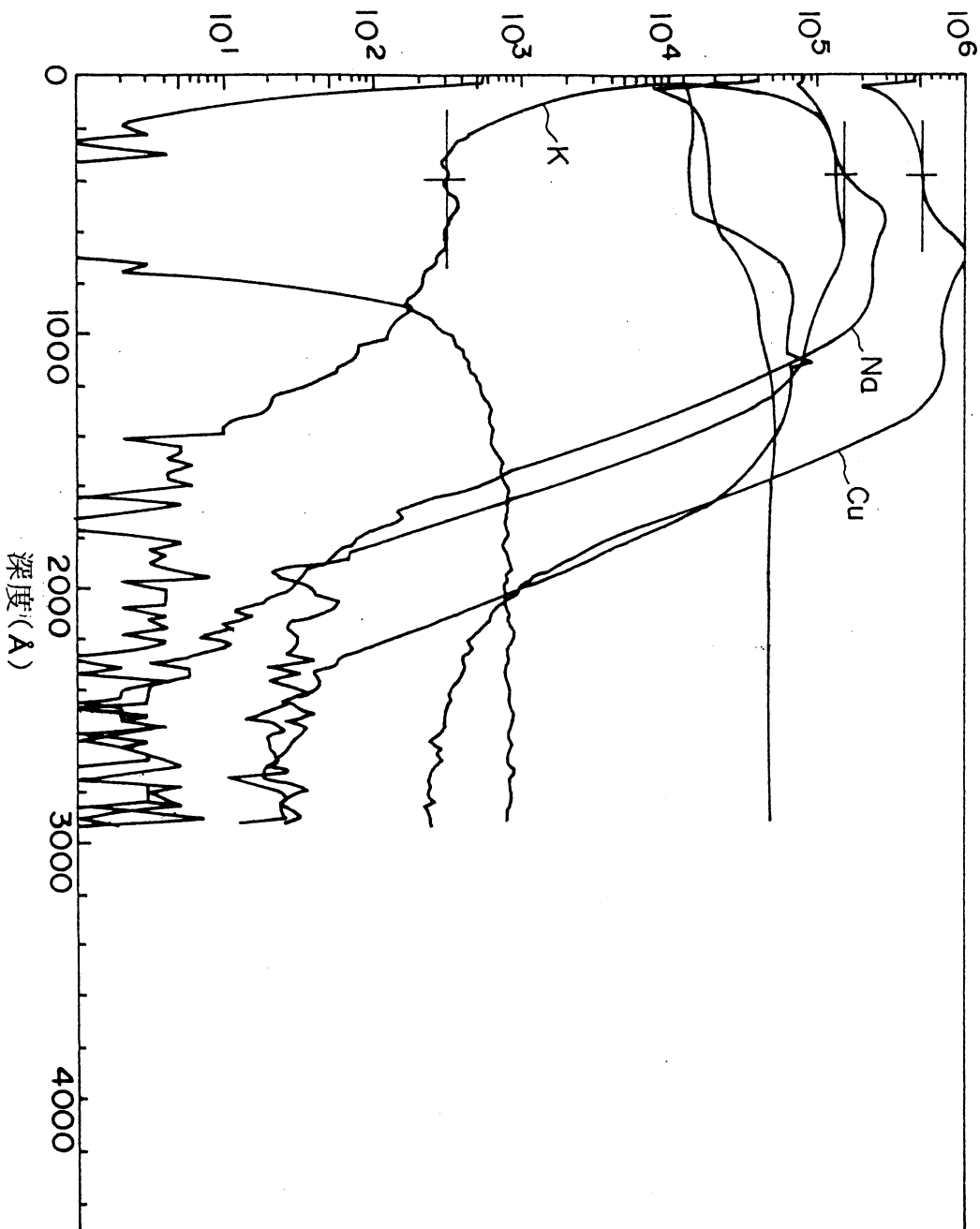
The present invention provides an electroless plating liquid which allows a plating rate to be controlled, is not largely influential on semiconductor characteristics, and poses no problem on the health of workers, and a method of forming a copper wire according to a electroless plating process which uses such an electroless plating liquid. The electroless copper plating liquid contains divalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde acid, and an organic alkali. The electroless copper plating liquid is preferably be used in a method having the steps of forming an auxiliary seed layer for reinforcing a copper seed layer in a wire groove defined in a surface of a semiconductor substrate, and performing an electrolytic plating process using the seed layer including the auxiliary seed layer as a current feeding layer, for thereby filling copper in the wire groove defined in the surface of the semiconductor substrate.

公告本

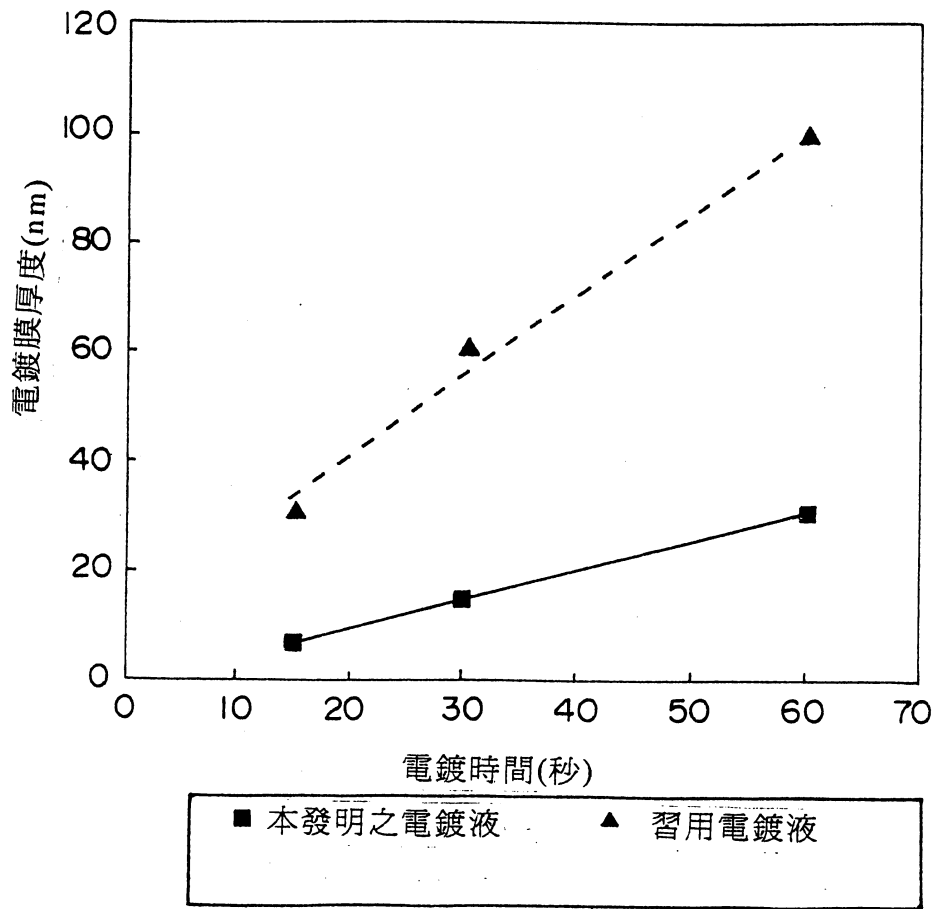


第 1 圖

二次離子計測數



第2圖



第 3 圖

公告本

92年12月16日 修正
補充

6E81389-TW

申請日期	89. 12. 22
案 號	89127647
類 別	C>3C 18/40

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

581823

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	無電解電鍍液及使用該無電解電鍍液之配線形成方法
	英 文	ELECTROLESS PLATING SOLUTION AND A METHOD FOR FORMING WIRE BY USING THE ELECTROLESS PLATING SOLUTION
二、發明 創作人	姓 名	1. 井上裕章 HIROAKI INOUE 2. 三島浩二 KOJI MISHIMA 3. 中村憲二 KENJI NAKAMURA 4. 奥山修一 SHUICHI OKUYAMA 5. 松田哲朗 TETSUO MATSUDA 6. 金子尚史 HISASHI KANEKO
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1. 日本國東京都町田市玉川學園 4-17-18 4-17-18, Tamagawagakuen, Machida-shi, Tokyo, Japan 2. 日本國神奈川縣藤澤市彌勒寺 3-22-9 3-22-9, Mirokuji, Fujisawa-shi, Kanagawa-ken, Japan 3. 日本國神奈川縣藤澤市辻堂東海岸 1-4-14 1-4-14, Tsujidou Higashikaigan, Fujisawa-shi, Kanagawa-ken, Japan 4. 日本國神奈川縣橫濱市都筑區仲町台 1-13-17 新羅伯特仲町台寮 Nyuropoto-Nakamachidairyō, 1-13-17, Nakamachidai, Tsuzuki-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, Japan 5. 日本國群馬縣多野郡吉井町南陽台 3-1-4 3-1-4, Nanyoudai, Yoshii-machi, Tano-gun, Gunma-ken, Japan 6. 日本國神奈川縣藤澤市辻堂元町 3-6-14 3-6-14, Motomachi, Tsujidou, Fujisawa-shi, Kanagawa-ken, Japan
	姓 名 (名稱)	1. 荏原製作所股份有限公司 EBARA CORPORATION 2. 東芝股份有限公司 TOSHIBA CO., LTD.
代 表 人 姓 名	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都大田區羽田旭町 11 番 1 號 11-1, Haneda Asahi-cho, Ohta-ku, Tokyo, Japan 2. 日本國神奈川縣川崎市幸區堀川町 72 番地 72, Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, Japan

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

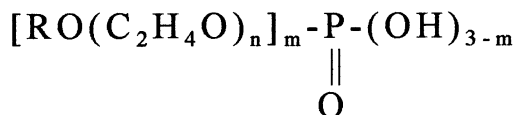
訂

線

五、發明說明(4)

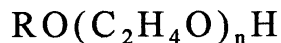
又於該無電解電鍍液中，含有下列結構之聚氧伸乙基烷基醚磷酸、下列結構之聚氧伸乙基烷基醚、及聚氧伸乙基烷基醚磷酸與聚氧伸乙基烷基醚的混合物(如：東邦化學工業製之 RE610)，其濃度為 1 至 100mg/L 為宜。

(聚氧伸乙基烷基醚磷酸)



$$m=1\sim 3,$$

(聚氧伸乙基烷基醚)



R=C₁₋₃₀ 烷基，及 n=1~15。

又上述錯合劑為 EDTA·4H(乙二胺四乙酸)，上述醛酸為乙醛酸，而上述有機鹼為 TMAH(氫氧化四甲基銨)為宜。

由於錯合劑為不含鹼金屬的 EDTA·4H，pH 調整中亦使用不含鹼金屬的有機鹼的 TMAH，因而，可防止於銅電鍍膜中含有鹼金屬，而使半導體特性劣化。

又於使用乙醛酸作為還原劑，故得以維持健康的作業環境。

再因含有聚氧伸乙基烷基醚磷酸、聚氧伸乙基烷基醚及聚氧伸乙基烷基醚磷酸與聚氧伸乙基·烷基醚的混合物，可使電鍍速度較習用方法為低，因而，容易控制電鍍膜厚度。亦即；由降低電鍍速度可獲得電鍍中的時間界限，以獲得電鍍過程及裝置設計的自由度。此種效果在形成薄膜時尤為顯著。此時之電鍍速度通常維持於 100nm/min 以下，亦可為 50nm/min 以下，以獲得良好的膜厚控制性，因而適合於半導體基板上之銅配線形成。

又因添加本發明的無電解電鍍液之化合物皆非環境荷爾蒙，而完全沒有混亂生態系之虞。

且以上述兩價銅離子濃度為 0.01 至 10.0g/L，EDTA·4A 的濃度為 0.5 至 100g/L，乙醛酸之濃度為 1 至 50g/L，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

附
件
三

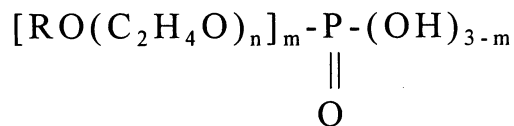
第 89127647 號專利申請案

申請專利範圍修正本

(92 年 12 月 16 日)

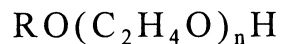
1. 一種無電解銅電鍍液，係用於具埋入配線構造之半導體裝置，形成薄膜銅配線之無電解銅電鍍液，係含有兩價銅離子、不含鹼金屬之錯合劑、醛酸及不含鹼金屬之有機鹼者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之無電解銅電鍍液，其除了上述成分以外，尚含有具下式構造之聚氧伸乙基烷基醚磷酸及/或聚氧伸乙基烷基醚，且其含有濃度為 1 至 100mg/L 者，

(聚氧伸乙基烷基醚磷酸)



$m=1$ 至 3

(聚氧伸乙基烷基醚)



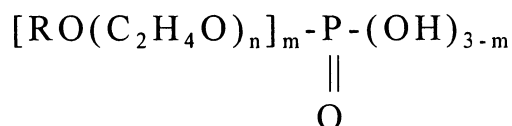
其中 $\text{R}=\text{C}_{1-30}$ 烷基， $n=1$ 至 15 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之無電解銅電鍍液，其中該錯合劑為 EDTA·4H(乙二胺四乙酸)，該醛酸為乙醛酸而該有機鹼為 TMAH(氫氧化四甲基銨)者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之無電解銅電鍍液，其中銅離子濃度為 0.01 至 10.0g/L，EDTA·4A 的濃度為 0.5 至

100g/L，乙醛酸之濃度為 1 至 50g/L，而由 TMAH 調整 pH 為 10 至 14 者。

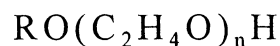
5. 一種銅配線形成方法，係於半導體裝置形成銅配線的方法中，使用含有兩價銅離子、不含鹼金屬之錯合劑、醛酸及不含鹼金屬之有機鹼之無電解銅電鍍液，由形成補助種晶層以補強設於半導體基板表面配線溝內之銅種晶層的製程，及對包含上述補助種晶層的種晶層作為饋電層進行電解電鍍之製程，在上述半導體基板表面之配線溝內填充銅金屬者。
6. 如申請專利範圍第 5 項之銅配線形成方法，係使用上述無電解銅電鍍液，且以 50nm/min 以下之電鍍速度進行無電解銅電鍍者。
7. 如申請專利範圍第 5 項之銅配線的形成方法，其中，上述無電解銅電鍍液又含有下式構造之聚氧伸乙基烷基醚磷酸及/或聚氧伸乙基烷基醚，且其濃度為 1 至 100 mg/L 者，

(聚氧伸乙基烷基醚磷酸)



$m=1$ 至 3

(聚氧伸乙基烷基醚)



其中 $\text{R}=\text{C}_{1-30}$ 烷基， $n=1$ 至 15 。

8. 如申請專利範圍第 5 項之銅配線形成方法，其中該錯合劑為 EDTA·4H(乙二胺四乙酸)，該醛酸為乙醛酸而該有機鹼為 TMAH(氫氧化四甲基銨)者。
9. 如申請專利範圍第 5 項之銅配線形成方法，其中銅離子濃度為 0.01 至 10.0g/L，EDTA·4A 的濃度為 0.5 至 100g/L，乙醛酸之濃度為 1 至 50g/L，而由 TMAH 調整 pH 為 10 至 14 者。