

公告本

申請日期	90.10.25
案 號	90126460
類 別	H01L 21/306

A4
C4

516120

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	晶種層
	英 文	SEED LAYER
二、發明 創作人	姓 名	1.大衛·馬利克斯 DAVID MERRICKS 2.丹尼斯·莫利塞 DENIS MORRISSEY 3.馬丁·W·拜爾 MARTIN W. BAYES 4.馬克·里非伯瑞 MARK LEFEBVRE
	國 籍	1.3.英國 2.4.美國 1.英國·哥文崔 CV5 6PU·俄爾斯頓·杭丁頓路 66 號 66 Huntington Road, Earlsdon, Coventry CV6 6PU, Great Britain 2.美國·紐約 11743·杭丁頓·崔那路 36 號 36 Trainor Court, Huntington, New York 11743 U.S.A. 3.美國·麻州 01748·赫伯金頓·漢敦羅路 106 號 106 Hayden Rowe Street, Hopkinton, Massachusetts 01748 U.S.A. 4.美國·新罕布夏 03051·哈得森·希林丹爾路 12 號 12 Hilindale Drive, Hudson, New Hampshire 03051 U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	希普列公司 SHIPLEY COMPANY, L.L.C.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號 455 Forest Street Marlborough, Massachusetts 01752 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	達瑞爾·P·弗里基 DARRYL P. FRICKEY

裝

訂

線

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書		
一、發明 新 型 名 稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創 作 人	姓 名	5.詹姆斯·G·雪那特 JAMES G. SHELNUT 6.詹納德·E·史東喬漢 DONALD E. STORJOHANN
	國 籍	5.6.美國
	住、居所	5.美國·麻州 01532·諾斯伯羅·巴布 D 克路 5 號 5 Babcock Drive, Northboro, Massachusetts 01532 U.S.A. 6.美國·麻州 02472-3546·水城艾基克利夫路 82 號 82 Edgecliff Road, Watertown, Massachusetts 02472-3546 U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向： 國(地區)申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權

美

2000 年 10 月 25 日 60/243,085 (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)

[發明背景]

本發明主要是有關於針對後期金屬化處理的晶種層之技術領域，更特別的是，本發明是有關於金屬化處理之前的晶種層修補之方法。

目前的小型微電子裝置，諸如次微米幾何形狀，都已趨向含多重金屬化處理層以做更高密度之處理。一般用以形成金屬線於半導體晶圓上的金屬，也是一般稱之為配線(wiring)，是鋁。鋁的優點在於價格相當便宜，電阻係數低，非常容易作蝕刻處理。鋁也用來作導通孔(via)的互連線以便連接不同的金屬層。然而，雖然導通孔/接觸孔之大小縮至次微米的範圍，但也造成階段覆蓋(step coverage)之問題，轉而當使用鋁來做不同金屬層之間的互連時，則產生穩定性之問題。這樣的不良階段覆蓋造成高電流密度並且也促使電子遷移(electromigration)的提高。

有一種方法可提供導通孔的改良互連路徑，它可於使用鋁來作為金屬層時而利用諸如鎢這類的金屬來形成完整的填充塞(filled plug)。然而，鎢製程不合乎成本且較複雜，鎢的電阻係數高，而且鎢塞孔(tungsten plug)易造成空隙與接線層的不良介面。

銅可作為積體電路製造的互連金屬化處理之取代材料。銅的優點是電性特性比鎢還要更好，較佳的電子遷移特性以及比鋁還要低的電阻係數。其缺點是比鋁與鎢還要難做蝕刻處理並且易遷移至諸如二氧化矽等介電層。為了避免此種遷移之情形發生，必須於銅層沉積處理之前使用

五、發明說明(2)

諸如氮化鈦、氮化鉭等阻障(barrier layer)層。

一般金屬層施加技術，諸如電化學沉積(electrochemical deposition)，僅適合將銅金屬施加於導電層。因此需要在銅的電化學沉積之前，將諸如銅的金屬晶種層之底層導電晶種層，施加於基板上。施加該晶種層之方法有許多種，諸如物理蒸氣沉積(physical vapor deposition, "PVD")與化學蒸氣沉積(chemical vapor deposition, "CVD")。一般而言，在與其他金屬相較之下，晶種層比較薄，諸如 50 至 1500 埃的厚度。該金屬晶種層尤其是銅晶種層，可能產生諸如在晶種層與層面之大部分範圍的表面金屬氧化物(絕緣膜)與層面上出現不連續現象等問題。

銅等金屬覆蓋不完整或缺少之部位，即形成不連續或空洞之區域。這是因為表面層沉積不足而造成，諸如將金屬沉積於一條可見的線上。若要使完整的金屬層以電化方式沉積於該晶種層，則在最終的金屬層沉積之前或期間必須將不連續部分填充，否則最終的金屬層可能會發生空洞現象。

PCT 專利申請編號 WO99/47731 (Chen)揭露一種藉以第一蒸氣而提供晶種層之方法，其中該第一蒸氣沉積一種超薄晶種層，而隨後將該層藉以電化方式強化超薄晶種層而產生形成最終的晶種層。依據本專利申請，該兩階段製程提供降低斷續現象之晶種層，也就是降低晶種層覆蓋不完整或缺少之區域的晶種層。習知的翻底或超填式電鍍銅

(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)

溶液為酸性溶液。因此，若要利用習知的鍍銅溶液來修補晶種層之不連續部分，則需要兩種電解電鍍溶液，即一種鹼性強化電解電鍍溶液與一種酸性電解鍍銅溶液。在使用習知的電解電鍍溶液之前，須將晶種層做完全之洗淨與中合之處理。此外，若廠商要將該鹼性強化方法配合酸性電解電鍍溶液，則須將電鍍器具(plating tool)之電鍍頭數量加倍，否則產能將降低。

使用無電解鍍覆，尤其是採無電鍍銅時，多使用膠銅(colloidal copper)作為一種催化劑。例如，美國專利 4,762,560 與 4,681,630(Brasch)揭露含少量電離鈀的膠銅，該電離鈀可作為一種無電解鍍銅溶液的催化劑，尤其是速度緩慢的無電解鍍銅溶液。但該催化劑並不是用來製造積體電路。

有鑑於上情，一直有需要不使用第二種電解電鍍溶液之不連續晶種層之修補方法。該方法特別用在元件電鍍上，且該元件的外型非常小，如 0.5 微米(含)以下。

[發明概述]

依據本發明乃提供一種驚人的發明，此發明可不用鹼性電解電鍍溶液也可修補或強化不連續的金屬晶種層，而提供一種實質上不含不連續部分之金屬晶種層。

在一方面，本發明提供一種方法，該方法是強化基板上所沉積的不連續金屬晶種層，包含下列之處理步驟：將基板上所沉積的金屬晶種層與含少量可離子化鈀化合物(ionizable palladium)以及大量銅膠粒子(copper colloid

五、發明說明(4)

particles)的銅膠組成物接觸，以形成實質上連續之晶種層。

在第二方面，本發明提供一種方法，該方法是將晶種層的表面上之金屬層做電沉積處理，處理步驟包含：將基板上所沉積的金屬晶種層與含有少量可離子化鈇化合物以及大量銅膠粒子的銅膠組成物接觸，以形成實質上連續之晶種層；以及將該基板與含有一種或一種以上的金屬離子和電解質的電鍍液接觸。

在第三方面，本發明提供一種電子裝置之製造方法，該方法包括下列步驟：將電子裝置基板上所沉積的金屬晶種層與含有少量可離子化鈇與大量銅膠粒子的銅膠組成物接觸，以形成實質上連續之晶種層；以及將該基板與含有一種或一種以上的金屬離子和電解質的電鍍液接觸。

[發明之詳細說明]

在本說明書之全文中所使用之縮寫符號除非另外特別明確表示者以外，代表下列之涵義：nm=奈米(nanometers)； μm =微米(micron、micrometer)；ASF=每平方英呎之安培；g/L=克/升(grams per liter)；M=克分子濃度(molar)；以及 ppm=百萬分之一份(parts per million)。

在本說明書之全文中，"形態""feature"是表示基板上的幾何外形 geometries)，諸如但不局限為溝槽與導通孔。"導通孔""Aperture"是表示凹陷之外形，諸如導通孔與溝槽。"微小形態""small features"之一詞是表示一微米或以下之尺寸大小的外形。"極微小形態""Very small features"

(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)

是表示 0.5 微米或以下之尺寸大小的外形。同樣地，”小孔””small apertures”是表示孔徑尺寸大小為一微米或以下 ($\leq 1 \mu m$)，而”極小孔””very small apertures”是表示孔徑尺寸大小為 0.5 微米或以下 ($\leq 0.5 \mu m$)。本說明書全文中，除非另外特別註明，電鍍”plating”是表示金屬。”沉積 (deposition)”與”電鍍 (plating)”在本說明中可互換使用。”促進劑 (accelerator)”是指一種增強電鍍率之化合物。”抑制劑 (suppressor)”是指一種抑制電鍍率之化合物。”鹵化物 (halide)”是指氟化物、氯化物、溴化物、與碘化物。

除非另外註明，否則所有百分比與比例皆表示重量比。所有範圍均包含在內且可結合的。

本發明提供一種可強化基板上所沉積的不連續金屬晶種層，包含下列之處理步驟：將基板上所沉積的金屬晶種層與含有少量可離子化鈹化合物和大量銅膠粒子之銅膠成分互相接觸，以形成實質上連續之晶種層。依此方法可獲得實質上不會有不連續或者空洞之晶種層，最佳情況則是使晶種層完全保持連續。該晶種層最好含有銅或銅合金。所謂”少量”是指低於大約 50% 左右。同樣地，”大量”則是指高於 50% 左右。

基板可為含有供後述之金屬電鍍之用之晶種層，目的是做後續的金屬電沉積作業，而實際上基板是用來製造電子元件。舉例而言，基板含有，但不局限於 $\leq 1 \mu m$ 、 $\leq 0.5 \mu m$ ，以及 $\leq 0.18 \mu m$ 之孔徑大小。實際上，基板實質上含有用以製造積體電路與半導體之晶圓。

五、發明說明(6)

適用本發明使用的銅膠均發表於美國專利 4,762,560(Brasch)，為本發明之目的併入本說明書內供參考。混合一種或一種以上的銅化合物，穩定劑以及還原劑而調製成銅膠粒子。適當的銅化合物可藉由一種或一種以上的還原劑還原之任何銅化合物。該銅化合物含有但不局限於硫酸銅、較好是五水合物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、亞磷酸鹽銅、磷酸鹽銅、氨基磺酸鹽銅(copper sulfamate)、醋酸鹽銅、氯化銅、硝酸鹽銅、檸檬酸鹽銅、甲酸鹽銅、葡萄糖銅等。雖然銅化合物因本身優點而使膠質溶液的銅金屬(零價銅)含量為 1 至 8g/L 左右，較好是 2.5 至 7.5 左右，更好是 5g/L 左右，但是銅之相對含量比例卻不是那麼重要。因此，以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 而論，在還原之前，銅化合物應佔 10 至 30g/L，最好是 20g/L 左右之含量。

有很多種穩定劑可用來形成銅膠體(copper colloid)。明膠是一種最有利的穩定劑。而其他合適的穩定劑包含，但不局限於，聚乙烯醇、聚丙烯醯胺、褐藻酸鈉、單油酸鹽聚梨酸酯(polysorbate mono-oleate)、糊精(膠與澱粉)、聚芳基磺酸，諸如聚苯磺酸與聚烷基萘磺酸，及其鹽。尤其是聚芳基磺酸之鹼金屬鹽(例如聚苯磺酸之鹽及聚烷基萘之鹽)膠質調製時所用之穩定劑或成品膠質本身中之穩定劑是作為穩定膠質之用途。不用穩定劑也可調製膠質，而且雖然有用，但卻在競爭性之商業用途上十分穩定。穩定劑在膠質溶液中之含量，以大約 1 至 3g/L 左右為較佳，而最佳是大約 2g/L。

(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)

許多種還原劑之任一種均可用以形成銅膠。適當的還原劑包含，但不局限於，水合肼、硼氫化鉀、連二亞硫酸鈉、硼氫化鋰、硼氫化鈉、乙硼烷鉀、二甲基胺甲硼烷(dimethylamine borane, DMAB)等。DMAB為最佳溶劑。其他的還原劑也可以使用，但是在酸性條件下，每一種的還原能力應與DMAB一樣或相等。在使用硼氫化物還原劑時，較好是溶液的酸鹼值降至DMAB的酸鹼值之近似範圍。還原劑可以有利的以組合形態使用。雖然膠質溶液中較好含有約1至8g/L，2.5至7.5g/L，更好是5g/L之還原劑，且雖然可超出還原銅鹽所需要之量，但是還原劑的含量比例卻不是那麼的重要。雖然還原劑的混合物並不是較好，但可以適當使用。

依據上述得知，一種或一種以上的還原劑與銅金屬(零價銅)之含量比例以重量計約為1/1或以上。

本發明的銅膠含有微量成分的可離子化鈮。鈮金屬應足量添加以提高電解銅沉積之覆蓋範圍，如此可將不連續之部分填塞或連接。大體上，鈮金屬的含量約5至80ppm，較好是8至80ppm，更好是12至75ppm，最好是20至50ppm。鈮金屬的最低含量取決於所使用的特定離子鈮化合物。

膠質內的鈮金屬之上限值取決於所使用的特定離子鈮化合物，電鍍電解溶液穩定時的離子鈮化合物之陰離子效應，與催化膠體本身的穩定度。因此，通常足以使催化(膠質)溶液保持穩定之量之鈮。若鈮的添加量超過80ppm，則

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

會造成膠體凝固而產生不穩定狀態。鈀金屬之含量因此應局限於 80ppm 或以下，或到不會影響到銅膠的穩定度之量之限度。因此，添加最大量之鈀金屬使膠體十分穩定並由膠體適當地使非導電性基板活性化以便做後續電解電鍍之處理。

鈀是添加至離子狀態的膠體。任何一種可促使離子化與還原的鈀化合物或其鹽均可使用，諸如鈀鹽酸鹽 (palladium chloride acid salt) 與氯化銨鈀，而後者更佳。若添加鈀金屬，諸如將含有 20ppm 的鈀金屬之工業用的鈀/錫催化劑，則會產生銅膠的沉澱物，但是沉澱物可以藉由過濾方式來去除。

因此，將一種或一種以上的銅化合物與穩定劑溶於水，隨後再將一種或一種以上的還原劑溶於該溶液，即可調製成含有銅膠的鈀。在電解電鍍之前，添加於銅膠的離子鈀於某階段還原為鈀金屬。因此，若膠體含有過多的還原劑或者在調製膠體期間若是利用美國專利

3,958,048(Donovan 及他人)與 4,762,560(Brasch)所發表的還原技術來調製膠體，則鈀化合物可直接加至銅膠。鈀也可加至沉積製程所調製的膠體，該沉積製程則發表於美國專利 3,993,799(Feldstein)，此外在膠體調製之後，將以塗敷過的基板與還原劑接觸，如採浸泡或噴霧方式，可使還原的離子鈀塗敷在基板上。本發明之含鈀銅膠較好將離子鈀添加至先前形成且含超量還原劑的銅膠，或者於使用還原技術調製膠體期間才添加離子鈀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

一般而言，銅化合物還原的酸鹼值約 1.5 至 4，最佳則為 2 至 2.5 左右。還原反應的溫度並不是非常重要。在室溫下就可產生反應，但最好還需稍微加熱以致能於 80 至 90°F 左右的溫度下產生反應。如果需要，溫度可以更高一些(120 至 130°F)，但是反應物之種類與量以及與酸鹼值是控制反應的主要因素。反應逐漸開始而且要過 5 至 10 分鐘才顯現反應。利用磺酸鹽銅就可藉由顏色變化來觀察反應結果，顏色則由深藍變為淺藍，最後則變為綠色。在完成由顏色之變化所顯現之第一部份的反應後，則應停止加熱或攪拌而維持反應混合物的狀態或者再使混和物反應持續 24 小時的反應時間。經過 24 小時之後，就可使用膠體；但是，置放於密閉容器再經過 3 至 4 週之熟化處理會有最好之效果。一般而言，銅膠粒子之大小約為 10 至 100 毫微米(millimicron μ)。

此外，在初始反應後，若要使膠質穩定度增強，則可添加額外的還原劑，諸如水和胼、苯胼、硫酸鹽羥胺(hydroxylamine sulfate)，或甚至再添加 DMB(或另一種初始反應時所使用的其他還原劑)。在膠體經過熟化或存放 24 小時之後，可對膠體添加額外之還原劑，但如有需要可於初始反應結束之後之其他階段添加。

經過 24 小時熟化之後，膠體的酸鹼值約為 7，而可在此有利的酸鹼值下直接使用，但是膠質可在非常廣的酸鹼值範圍使用。視需要酸鹼值可用添加酸性成分(如硫酸)或鹼性成分(如鹼性氫氧化物)之方法調整，如熟悉此技藝者

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

所周知。在使用期間，膠體的酸鹼值可能下降，但是實際上，膠溶液則會不斷補充，使酸鹼值有回到 7 之趨勢。鹼性膠質最好保持微鹼性，如酸鹼值維持在 7 至 8 左右，較好是維持在 7.8 至 8 左右。

雖然銅是膠體之較佳選擇，但熟悉此技藝者可知，如鎳、鐵、或鈷等其他適合的膠體也可用於本項發明。

本發明的銅膠是用來強化或修補沉積於基板上的金屬晶種層不連續之部分。一般而言，非連續晶種層與銅膠接觸(1 至 2g/L 的銅為最佳)，以產生膠體覆蓋面或是強化的晶種層。此種膠體可用各種方法施加於晶種層，諸如浸漬、噴霧、旋轉塗敷(spin coating)、溢流塗敷(flood coating)等，但以浸漬、噴霧、與螺旋塗敷。基本上，膠體是用來將晶種層不連續之部分填滿或修補，目的是要使晶種層連續。因此，銅膠覆蓋或強化的晶種層基本上是連續的。本發明的銅膠之優點再於其酸鹼值約為 7，或是輕鹼性之程度。也因此，降低了晶種層溶解之情形，如降低晶種層的金屬氧化物溶解之情形。

經過晶種層上之膠體沉澱之後，可依選擇需求將膠體覆蓋面以水或活性化溶液做清洗處理。實例的活性化溶液包含一種還原劑溶液，諸如將任何一種的電離鈹還原為鈹金屬(零價鈹)。上述任何一種均為適當的還原劑。

銅膠強化晶種層可用各種金屬電鍍，但一般是用銅來做電鍍處理。電鍍作業可依無電解電鍍或是電解電鍍來處理。無電解電鍍可用來再強化晶種層。但是該無電解電鍍

五、發明說明 (11)

處理用於導通孔之實質上之填塞或完全填塞速度很慢。

較佳的方式是，銅膠強化晶種層的電解電鍍是將足量的金屬沉積以實際或完全填塞導通孔。本發明的實質上連續晶種上沉積金屬層用的電解鍍銅溶液一般包含一種或一種以上的銅離子源與一種電解液，較好是酸性電解液。電解電鍍溶液可依據需要含有一種或一種以上的添加劑，諸如鹵化物、促進劑(accelerator)或光亮劑、抑制劑、均化劑、晶粒細化劑、潤濕劑、表面活性劑等。

有許多銅鹽可以採用為電解鍍銅溶液之銅離子源。適當的銅鹽包含，但不局限於硫酸銅、醋酸鹽銅、氟硼酸銅、葡糖酸銅、甲酸銅、烷磺酸銅、芳基磺酸銅、氨基磺酸銅、磺酸銅、與硝酸銅。硫酸銅五水合物(copper sulfate pentahydrate)則為最適合。這些電解電鍍溶液可含有濃度範圍相當廣之銅鹽。較好是電鍍溶液的銅鹽濃度約為 1 至 300g/L，更好是 10 至 225g/L 左右，再好是 25 至 175g/L 左右。鍍銅溶液也可含有其他的合金元素，諸如，但不局限於錫、鋅等，因此，電解鍍銅溶液還可用來做銅合金沉積之處理。

適當的電解鍍銅溶液應含有酸性電解液，酸性溶液可為一種或一種以上。有機或無機均適宜。可用之無機酸包含，但不局限於硫酸、磷酸、硝酸、鹵化氫酸(hydrogen halide acids)、氨基磺酸、氟硼酸等。適當的有機酸包含，但不局限於烷基磺酸如甲磺酸；芳基磺酸如苯基磺酸與甲苯基磺酸；羧酸如甲酸、醋酸與丙酸；鹵代酸如三氟甲磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

酸與鹵醋酸(haloacetic acid)等。特別合適的有機酸尤其含有(C₁-C₁₀)烷基磺酸。特別合適的酸類之組合，包括一種或一種以上的無機酸，而無機酸與一種或一種以上的有機酸或是含兩種或兩種以上的有機酸混合物。若電解液含有兩種或兩種以上的酸類，則該酸類的比例範圍為 99:1 至 1:99，而較理想則為 90:10 至 10:90；而更理想為 80:20 至 20:80。

用於本發明的電鍍溶液中之酸總含量約為 0 至 350g/L。較佳為 1 至 225g/L。熟悉該項技藝應了解，使用金屬硫酸鹽作為金屬離子源，即使沒有添加酸，也可獲得酸電解液。因此，在一項實施例中，銅電鍍溶液可以不用添加酸。

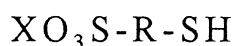
就某些應用上，諸如具有極小孔徑的晶圓電鍍，酸的總添加量應為低量。“低量酸”是指電解液中的酸總添加量維持約 0.4M 以下，較佳則為約 0.3M 以下，又較佳則是維持約 0.2M 以下。特佳的低量酸電鍍溶液則為不含添加酸，即添加酸含量為 0g/L。

銅電解液可視需要含有一種或一種以上的鹵化物。氯化物與溴化物為較佳的鹵化物，而氯化物是最佳的鹵化物。可適用的鹵化物離子濃度的使用範圍非常廣(在摻入鹵化物離子的條件下)，諸如電鍍溶液中加入約 0(未使用鹵化物離子)至 100ppm 的鹵化物離子，而最佳的含量為約 25 至約 75ppm。所添加的鹵化物，便可作為相對應的鹵化氫酸或是任何一種合適的鹽。

五、發明說明 (13)

許多包含已知光亮劑與促進劑之光亮劑及促進劑，均可用於銅電鍍溶液。一般的光亮劑均含有一種或一種以上的硫原子，典型地並無包含任何氮原子且其分子量約 1000 或以下。光亮劑化合物最好是能含有硫化物及/或磺酸基，以包括分子式 $R'-S-R-SO_3X$ 基之化合物較佳，R 為視需要經取代之烷基(包含環烷基)、視需要經取代之雜烷基、視需要經取代之芳基、或視需要經取代之雜脂環；X 為平衡離子，如鈉或鉀，R' 為氫或是化學鍵(諸如 $-S-R-SO_3X$ 或較大化合物之取代基)。一般的烷基具有 1 至約 16 個碳，具體而言為 1 至約 8 或 12 個碳。雜烷基為其鏈中具有一種或一種以上的雜原子(N、O 或 S)，較佳的則為 1 至約 16 個碳，具體而言為 1 至約 8 或 12 個碳。碳環芳基一般均為芳基，如苯基與萘基。雜芳基亦為合適的芳基，典型地係含有 1 至約 3 個 N、O 或 S 原子與 1 至 3 個獨立環或稠環，並包含香豆素基(coumarinyl)、喹啉基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、噁二唑、三唑、咪唑基、吡嗪基、苯并呋喃基、苯并噻唑基等。雜脂環族一般含有 1 至 3 個 N、O 或 S 原子與 1 至 3 個獨立環或稠環，並包含四氫呋喃基、噻吩基、四氫吡喃基、哌啶基、嗎啉基、吡咯烷基等。經取代之烷基、雜烷基、芳基或雜脂環基的取代基包含 C_{1-8} 烷氧基、 C_{1-8} 烷基、鹵素，尤其是 F、Cl 與 Br、氰基、硝基等。

具體而言，可用之光亮劑，包含具有下列分子式者：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (14)

$\text{XO}_3\text{S-R-S-S-R-SO}_3\text{X}$ 以及

$\text{XO}_3\text{S-Ar-S-S-Ar-SO}_3\text{X}$

其中，上述分子之 R 為視需要經取代之烷基，此外該烷基較佳具有 1 至 6 個碳原子，該烷基又較佳係具有 1 至 4 個碳原子；Ar 為視需要經取代之芳基，諸如視需要經取代之苯基或萘基；X 為合適的平衡離子，諸如鈉或鉀。

特別合適的光亮劑包含 N,N-二甲基-二硫代氨基甲酸-(3-磺丙基)酯；3-氫硫基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯；3-氫硫基-丙基磺酸(鈉鹽)；具有 3-氫硫基-1-丙烷磺酸(鉀鹽)碳酸-二硫代-O-乙基酯-S-酯；雙磺丙基二硫化物；3-(苯并噻唑基-s-硫代)丙基磺酸(鈉鹽)；吡啶鎓丙基磺三甲銨乙內酯；1-鈉-3-氫硫基丙烷-1-磺酸酯；揭露於美國專利第 3,778,357 號之磺烷基硫化合物；二烷基胺基-硫代-甲基-烷磺酸的氧化生成物之過氧化物；以及上述化合物之結合。其他合適的光亮劑也揭露於美國專利 3,770,598；4,374,709；4,376,685；4,555,315；與 4,673,469，均將其併入作為此處的參考資料。用於本發明之電鍍成分之較佳光亮劑為 N,N-二甲基-二硫代氨基甲酸-(3-磺丙基)酯與雙鈉-磺酸-丙基二硫化物。

銅電鍍浴中的促進劑含量範圍為約 0.1 至約 1000ppm。該促進劑化合物之量以約 0.5 至約 300ppm 為佳，較佳為約 1 至約 100ppm，又更佳為約 2 至約 50ppm 左右。較佳之電鍍溶液包含大於等於 1.5mg/L 之一種或一種以上之光亮劑。

五、發明說明 (15)

用於銅電鍍浴中的抑制劑為聚合原料，以具有雜原子取代為佳，較佳為氧鍵。一般理想的抑制劑為高分子量的聚醚，如下列分子式所示：



其中，R 為 H 或含有約 2 至 20 個碳原子的芳基或烷基；X、Y、X'、Y' 分別獨立為氫；烷基，以甲基、乙基、或丙基為佳；芳基，如苯基；芳烷基，如苯甲基；以一或多個 X、Y、X' 與 Y' 為氫較佳；及 n 為 5 至 100,000 之間的整數。較佳者，R 為乙烯，n 為大於 12,000 的整數。

該抑制劑的含量範圍自約 0.1 至約 1000ppm。較佳者，抑制劑化合物的含量自約 0.5 至約 500ppm 左右，又較佳自約 1 至約 200ppm。

表面活性劑可視需要加入銅電鍍浴中。該表面活性劑所添加的濃度範圍以該電鍍溶液之重量計自約 1 至 10,000ppm 為佳，以約 5 至 10,000ppm 較佳。較適合之表面活性劑為市售可得之聚乙二醇共聚物，包含聚乙二醇共聚物。該聚合物可購自，例如 BASF(BASF 是以 T_{ETRONIC} 與 P_{LURONIC} 商標來銷售)，而共聚物可購自 Chemax。

均化劑可視需要加至銅電鍍浴中。本發明的電鍍較佳係使用一種或一種以上的均化劑化合物。所使之均化劑的量可自約 0.01 至 50ppm 左右。適當的均化劑之實例係揭露並提出於美國專利第 3,770,598；4,374,709；4,376,685；4,555,315 與 4,673,459 號。一般而言，有用的均化劑包含含有經取代之胺基諸如具有 R-N-R' 的化合物，R 與 R' 分別

五、發明說明 (16)

獨立為經取代或未經取代的烷基或經取代或未經取代的芳基。一般的烷基具有 1 至 6 個碳原子，特定言之係具有 1 至 4 個碳原子。適當的芳基包含經取代或未經取代的苯基或萘基。經取代之烷基與芳基的取代基可為，例如烷基、鹵素與烷氧基。

具體而言，適當的均化劑包含，但不局限於 1-(2-羥乙基)-2-仲乙基硫脲；4-氫硫基吡啶；2-氫硫基噻唑啉；乙烯硫脲；硫脲；烷化聚烯亞胺；揭露於美國專利第 3,956,084 的吩噻氮鎢化合物；含 N-雜芳香族環的聚合物；四級化丙烯聚合胺；聚乙基氨基甲酸鹽；吡咯烷酮；與咪唑。較佳的均化劑則為 1-(2-羥乙基)-2-仲乙基硫脲。

將晶種層與上述的電鍍溶液接觸，可進行本發明實質連續晶種層之電鍍或金屬。一般而言，晶種層接觸電鍍溶液一段時間，並且以一足夠的電流密度使金屬在晶種層上沈積至所需的厚度。使用銅電鍍溶液之溫度範圍可自室溫以下至室溫以上，例如高至 65°C (或) 以上。在此期間，電鍍溶液較佳係以空氣噴佈器、機械攪拌 (work piece agitation)、衝擊或是其他適當方法攪拌。依據基板特性，電鍍處理的電流範圍自 1 至 40 ASF。依據欲電鍍物件的困難度，電鍍時間範圍可自約 2 分鐘至 1 小時或以上。

呈上述，許多基板可以用本發明之組成物進行電鍍。本發明的組成物特別適用於較難電鍍之電鍍物件，諸如直徑小的電路板之基板，高深寬比的微導通孔與其他孔徑。本發明之電鍍成分亦特別適用於積體電路元件，諸如形成

五、發明說明 (17)

半導體元件等之電鍍。本發明的方法特別適合針對具有高深寬比的微導通孔與溝槽，例如深寬比例為 4:1 或以上之基板，提供實質上連續之晶種層。

呈上述，深寬比至少為 4:1，鍍銅直徑為約 200nm 或以下，且本發明的實質連續晶種層上毫無任何瑕疵(以離子束檢測無空隙或雜質為標準)。基板上之晶種層之孔徑有 150nm 以下，100nm 以下，以及 5:1、6:1、7:1、10:1 或以上之深寬比，甚至高達 15:1 或以上，這些都可利用本發明有效地強化。針對具有 0.18 μ m 或是更小的孔徑之基板，本發明均可修補該基板上的晶種層。

因此，本發明提供一種將金屬層電沉基於晶種層之表面的方法，包含下列步驟：將基板上所沉積的金屬晶種層與銅膠組成物接觸，以形成實質上連續的晶種層，其中，銅膠組成物含有少量的可離子化鈹化合物以及大量的銅膠粒子；以及將基板與電鍍溶液接觸，該溶液含有一種或一種以上金屬離子及電解液。

本發明還提供另一種製造電子裝置的方法，該方法包含下列步驟：將電子裝置基板上所沉積的金屬晶種層與銅膠組成物接觸，以形成實質上連續的晶種層，其中，銅膠組成物含有少量可離子化鈹化合物與大量的銅膠粒子；以及將晶種層與電鍍溶液接觸，該溶液包含一種或一種以上的金屬離子與電解質。該電子裝置最好是一種積體電路。另外，電子裝置基板最好是製造積體電路所使用的晶圓。

此外，本發明還提供一種含有一種或一種以上的孔徑

五、發明說明 (18)

之電子裝置基板，每一種孔徑均含有上述之方法所強化的晶種層沉積。

根據本發明的晶種層修補處理之後，將基板與習知的金屬化電鍍溶液接觸，諸如酸性銅電鍍溶液，以填塞或實質上填塞孔徑。在金屬化處理後，也就是將金屬填入孔徑之後，晶圓的基板最好能進行化學機械平坦化處理(“CMP”)。該項處理程序是依據下列發明而進行。

將晶圓固定於晶圓載體，使晶圓推向移動拋光墊之表面。拋光墊可為習知的平滑拋光墊或是溝槽化拋光墊。溝槽化拋光墊為該項技藝中已知，可購自美國德拉威州(Delaware)，紐瓦克(Newark)的 Rodel 公司。拋光墊可放置於習知的壓板上，該壓板可旋轉拋光墊。拋光墊可藉由固定方法例如，但不侷限於黏著物，如雙面膠帶固定於該壓板。

將拋光液或泥漿灌入至拋光墊上。晶圓載體可置於拋光墊上不同的位置。利用任何一種適當的固定方法，可將晶圓固定於適當位置，固定媒介方法例如，但不侷限於晶圓固定器，真空或液體張力，諸如，但不侷限於流體，諸如，但不侷限於水。如果採用真空作為固定方法，則最好能具備一種接至晶圓載體的空心軸。此外，空心軸可以調節氣壓，諸如，但不侷限於空氣或者惰性氣體，或者利用真空先固定晶圓。氣體或真空會由空心軸流至載體。氣體可促使晶圓推向拋光墊以獲得所需之外形。真空可先將晶圓固定於晶圓載體中的適當位置。當晶圓放置於拋光墊上

五、發明說明(19)

方的同時，真空會釋放出來，氣壓會使晶圓推向拋光墊。接著將去除過多或不需要的銅。壓板與晶圓載體可獨立地旋轉。因此，晶圓的旋轉方向可能與相同或不同速度的拋光墊一樣，也可能不一樣。

因此，本發明提供一種利用化學機械平坦化製程，自半導體晶圓中去除多餘物質，該製程包含：使半導體晶圓與旋轉拋光墊接觸，以去除半導體晶圓中多餘物質；其中，半導體晶圓所含的晶種層已依據上述方法先進行強化。

本發明所提供之另一種方法是利用化學機械平坦化製程，自半導體晶圓中去除多餘物質，而該半導體晶圓具有一或多個大小 $\leq 1\mu\text{m}$ 的孔徑，其中，該平坦化製程包含：使半導體晶圓與旋轉拋光墊接觸，以自半導體晶圓中去除多餘的物質；晶種層所含之孔徑已依據上述方法先進行強化。

雖然本發明係針對銅電鍍浴說明，但熟悉該項技藝者應了解本發明實質上連續的晶種層可藉由多種不同的電鍍浴來進行電鍍，諸如錫、錫合金、鎳、鎳合金等。

第 1 實例

依據美國專利 4,681,630(Brasch)的實例 4，加入氯化鉍以製備銅膠電鍍溶液。矽晶圓基板具有非連續物理蒸氣沉積("PVD")銅晶種層，該晶種層覆蓋於氮化鉍("TaN")阻障層；於 30°C 使該矽晶圓基板與銅膠電鍍溶液接觸 10 分鐘。之後再以去離子水將晶圓基板洗淨，再與活化溶液(諸如稀釋的氟硼酸電鍍溶液)接觸 30 秒，前項處理完成

五、發明說明 (20)

後，再將該基板洗淨，並與電鍍銅溶液接觸，該溶液係 Shipley 公司(馬博羅，麻州)以 U_{LTRAFILL} 2001 商標銷售。經銅沉積與空隙填塞(void-free gap-fill)完成之後，再將基板洗淨，並做下一步之處理。

實例 2

依據美國專利 4,681,630(Brasch)的實例 4，加入氯化銨鈹以製備銅膠電鍍溶液。矽晶圓基板具有非連續物理蒸氣沉積(“PVD”)銅晶種層，該晶種層覆蓋於 TaN 阻障層；於 30℃ 使該矽晶圓基板與銅膠電鍍溶液接觸 10 分鐘。之後再的去離子水將晶圓基板洗淨，再與活化溶液(諸如稀釋的氟硼酸電鍍溶液)接觸 30 秒，前項處理完成後，再將該基板洗淨，並以標準的緩慢速度與電鍍銅溶液接觸。25℃ 電鍍 10 分鐘後，在晶圓基板上則形成 100% 的銅。在洗淨處理後，將晶圓置於熱平板，在含氧量低的環境下放置 60 秒的時間，以便做鍛鍊處理。熱平板的溫度為 200℃。之後，將晶圓基板由熱平板移開並冷卻。每次冷卻，要將晶圓基板做金屬化處理，方式是將晶圓基板與電鍍銅溶液接觸，該溶液係 Shipley 公司(馬博羅，麻州)以商標 U_{LTRAFILL} 2001 銷售。將晶圓基板置於電鍍溶液達一段充份的時間，以形成所需之銅層。再將該晶圓基板由電鍍溶液中移開，以去離子水洗淨，並著手下一步處理。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：晶種層)

本發明所提供於電子裝置製造期間之金屬化前，先修補或強化非連續的金屬晶種層的方法。該修補方法不需再使用第二種的電鍍液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱：SEED LAYER)

Disclosed are methods for repairing or enhancing discontinuous metal seed layers prior to subsequent metallization during the manufacture of electronic devices. Such repair methods do not require the use of a second electroplating bath.

六、申請專利範圍

1. 一種強化沉積於基板上的非連續金屬晶種層之方法，該方法包括下列步驟：將沉積於基板上的金屬晶種層與銅膠組成物接觸，以形成實質上連續的晶種層，其中，該銅膠組成物包括少量的可離子化鈹化合物及大量的銅膠粒子。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，金屬晶種層係銅晶種層。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，鈹化合物之含量係充份地提供自約 50 至約 80ppm 的鈹金屬。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，銅膠組成物包括銅金屬之量係自膠溶液之 1 至 8g/L。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，金屬晶種層係利用浸漬，噴霧與旋轉塗敷方式與銅膠組成物接觸。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，銅膠的 pH 值為約 7 至約 8。
7. 一種將金屬層電沉積至晶種層表面之方法，該方法包括下列步驟：將沉積於基板上的金屬晶種層與銅膠組成物接觸，以形成實質上連續的晶種層，其中，該銅膠組成物包括少量的可離子化鈹化合物及大量的銅膠粒子；以及將基板與電鍍溶液接觸，該溶液包括一種或一種以上的金屬離子與電解質。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，金屬晶種層係銅晶種層。
9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，鈹化合物之含量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

係充份地提供自約 5 至約 80ppm 的鈰金屬。

10. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，銅膠組成物包括銅金屬之量係自膠溶液之 1 至 8g/L。
11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，銅膠的 pH 值為約 7 至約 8。
12. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，一種或一種以上的金屬離子係選自硫酸銅、醋酸銅、氟硼酸銅、葡糖酸銅、甲酸銅、烷磺酸銅、芳基磺酸銅、磺酸銅、或硝酸銅。
13. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，電解質為酸性。
14. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，電鍍溶液復包括一種或一種以上的添加劑，該添加劑係選自鹵化物，光亮劑、抑制劑、均化劑、晶粒細化劑、潤濕劑、或表面活性劑。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，光亮劑的含量為 1.5mg/L 或以上。
16. 一種製造電子裝置之方法，該方法包括下列步驟：將沉積於電子裝置基板上的金屬晶種層與銅膠組成物接觸，以形成銅膠表面，其中，該銅膠組成物包括少量的可離子化鈰化合物及大量的銅膠粒子；以及將基板與電鍍溶液接觸，該溶液包括一種或一種以上的金屬離子及電解質。
17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，金屬晶種層係銅晶種層。

六、申請專利範圍

- 18.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，鈰化合物之含量係充份地提供自約 5 至約 80ppm 的鈰金屬。
- 19.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，銅膠組成物包括銅金屬之量係自膠溶液之 1 至 8g/L。
- 20.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，銅膠的 pH 值為約 7 至約 8。
- 21.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，一種或一種以上的金屬離子係選自硫酸銅、醋酸銅、氟硼酸銅、葡糖酸銅、甲酸銅、烷磺酸銅、芳基磺酸銅、磺酸銅、或硝酸銅。
- 22.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，電解質為酸性。
- 23.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，電鍍溶液復包括一種或一種以上的添加劑，該添加劑係選自鹵化物、光亮劑、抑制劑、均化劑、晶粒細化劑、潤濕劑、或表面活性劑。
- 24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中，光亮劑的含量為 1.5mg/L 或以上。
- 25.如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，電子裝置係積體電路。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線