



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03804707.1

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1639840A

[22] 申请日 2003.1.21 [21] 申请号 03804707.1

[30] 优先权

[32] 2002.1.28 [33] US [31] 10/059,572

[86] 国际申请 PCT/US2003/001753 2003.1.21

[87] 国际公布 WO2003/065423 英 2003.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.26

[71] 申请人 应用材料有限公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 J·J·史蒂文斯

D·卢博米尔斯卡 I·班沙姆

D·J·奥尔加多

H·E·格鲁内斯

Y-F·E·莫克

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

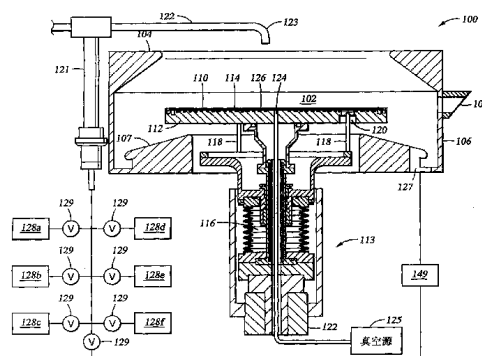
代理人 赵蓉民

权利要求书 4 页 说明书 35 页 附图 15 页

[54] 发明名称 无电淀积设备和方法

[57] 摘要

一种向形成于衬底上的亚微米结构中淀积催化层的设备和方法，该催化层包括选自贵金属、半贵金属和其合金/组合。典型的金属包括钯、铂、钴、镍和钨。催化层可通过无电淀积、电镀或化学汽相淀积技术来淀积。在一个实施方式中，催化层可淀积在结构中，从而用作后续淀积的导电材料的阻挡层。在另一实施方式中，催化层可淀积在阻挡层上。在又一实施方式中，催化层可以淀积在籽晶层上，而籽晶层淀积在阻挡层上，从而用作籽晶层中的任何不连续处的“补丁”。一旦催化层已经淀积，可以在催化层上通过例如无电淀积工艺淀积导电材料。在另一实施方式中，导电材料是通过无电淀积技术然后进行电镀或化学汽相淀积而淀积在催化层上的。在另一实施方式中，通过电镀或通过化学汽相淀积技术在催化层上淀积导电材料。



1. 一种衬底处理设备，包括：
具有衬底接收表面的衬底支架；
设置在衬底支架的周边部分上的弹性流体密封垫，它适于防止流体流到设置在衬底支架的衬底接收表面上的衬底的背面；和
沿流体密封垫的径向向外形成于衬底支架的周边部分上的流体排放管。
2. 根据权利要求 1 所述的设备，还包括在流体排放管之内和流体密封垫之外形成于衬底支架的周边部分上的气体出口。
3. 根据权利要求 2 所述的设备，其中气体出口被构造为向设置在衬底支架的衬底接收表面上的衬底的背面提供清洗气体。
4. 根据权利要求 2 所述的设备，还包括形成位于衬底支架中并与气体出口和流体排放管连通的通道。
5. 根据权利要求 1 所述的设备，还包括设置成与衬底接收表面相对并与处于其平行方向上的蒸发防护罩。
6. 一种衬底处理室，包括：
衬底接收表面；
真空端口；
与真空端口连通的真空槽；和
位于衬底支架的周边部分的流体密封垫；
流体源；
耦合到流体源的流体输入端，它适于向设置在衬底接收表面上的衬底输送处理流体；和
适于除去处理流体的排放管。
7. 根据权利要求 6 所述的衬底处理室，还包括耦合到排放管和耦合到流体输入端的再生元件，该再生元件适于向流体输入端再循环从

排放管接收的处理流体，使其再用于衬底处理室中。

8. 根据权利要求 6 所述的衬底处理室，还包括蒸发防护罩，其尺寸基本上可以覆盖设置在衬底接收表面上的衬底，并适于设置在衬底上以在蒸发防护罩和衬底之间形成间隙，该间隙适于用流体层填充。

9. 根据权利要求 8 所述的衬底处理室，其中流体输入端和排放管各包括设置在蒸发防护罩中的至少一个流体端口。

10. 根据权利要求 8 所述的衬底处理室，其中蒸发防护罩适于旋转。

11. 根据权利要求 8 所述的衬底处理室，还包括位于蒸发防护罩和衬底支架之间的密封垫。

12. 根据权利要求 8 所述的衬底处理室，其中蒸发防护罩包括除气薄膜。

13. 根据权利要求 12 所述的衬底处理室，其中蒸发防护罩还包括与除气薄膜连通的增压室。

14. 一种在形成于衬底的衬底结构上的亚微米结构中淀积导电材料的方法，包括：

通过无电淀积法淀积催化层，该催化层包括选自贵金属、半贵金属和其组合的金属并包括 IV 族金属；和

利用无电淀积在催化层上淀积厚度小于大约 500 埃的导电材料层。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中淀积导电材料层包括淀积厚度小于大约 300 埃的导电材料层。

16. 根据权利要求 14 所述的方法，其中 IV 族金属包括锡。

17. 根据权利要求 14 所述的方法，其中贵金属包括选自钯和铂的金属。

18. 根据权利要求 14 所述的方法，其中半贵金属包括选自钴、镍和钨的金属。

19. 根据权利要求 14 所述的方法，其中淀积催化层包括使衬底结构与无电淀积溶液接触，所述无电淀积溶液包括 IV 族金属离子和包括选自贵金属离子、半贵金属离子和其组合的金属离子。

20. 根据权利要求 14 所述的方法，其中催化层淀积至厚度大约为 5 埃到大约 100 埃之间。

21. 根据权利要求 14 所述的方法，其中淀积催化层包括使衬底结构与包括 IV 族金属离子的第一无电淀积溶液接触，并使衬底结构与包括贵金属离子、半贵金属离子和其组合的第二无电淀积溶液接触。

22. 根据权利要求 14 所述的方法，其中淀积导电材料层包括通过使衬底结构与含有铜离子的铜无电淀积溶液接触而进行铜层的无电淀积。

23. 根据权利要求 14 所述的方法，其中淀积催化层还包括在大约 20°C 到大约 150°C 的反应温度下，在大约 30 秒到大约 120 秒之间的时间内使衬底结构与无电淀积溶液接触，所述无电淀积溶液包括 IV 族金属离子并包括选自贵金属、半贵金属和其组合的金属离子。

24. 根据权利要求 14 所述的方法，其中半贵金属包括选自钴、镍和钨的金属。

25. 根据权利要求 14 所述的方法，其中用于进行无电处理的无电淀积溶液是酸性的。

26. 根据权利要求 14 所述的方法，其中无电淀积处于小于或等于大约 1 的初始 PH 值。

27. 根据权利要求 14 所述的方法，其中无电淀积溶液包括大约 0.3 g/L 到大约 1.4 g/L 的钨；在大约 15 g/L

28. 根据权利要求 14 所述的方法，还包括在大约 100°C 到大约 400°C 之间的温度下对催化层进行退火。

29. 根据权利要求 14 所述的方法，其中催化层包括钴、钨、铂、镍、钨和其合金中的至少一种。

30. 根据权利要求 14 所述的方法，其中催化层包括选自钴、钨、铂、镍和钨中的两种或两种以上金属的金属间化合物。

31. 一种在形成于衬底上的亚微米结构中淀积导电材料的方法，包括：

淀积阻挡层；

通过选自无电淀积、电镀和化学汽相淀积的淀积技术在阻挡层上淀积催化层，该催化层包括选自贵金属、半贵金属、其合金和其组合的金属；和

通过选自无电淀积、电镀、化学汽相淀积、无电淀积之后进行电镀的组合法、无电淀积之后进行化学汽相淀积的组合法的淀积技术，在催化层上淀积厚度小于 500 埃的导电材料层。

32. 根据权利要求 31 所述的方法，其中催化层包括选自钴、钨、铂、镍和钨的两种或两种以上金属的金属间化合物。

33. 根据权利要求 31 所述的方法，其中催化层是通过电镀淀积的，催化层包括选自钴-镍、钴-钨、钴-钨及其组合的钴合金。

34. 根据权利要求 31 所述的方法，其中催化层是通过无电淀积技术淀积的，催化层包括选自锡-钴、锡-钨、锡-铂和锡-镍的合金。

无电淀积设备和方法

发明背景

技术领域

一般地说，本发明涉及在形成于衬底上的亚微米孔上淀积导电材料的设备和方法。

背景技术

可靠地制造亚微米及更小的结构是下一代超大规模集成（VLSI）和特大规模集成（ULSI）半导体器件的关键技术之一。然而，由于电路边缘技术（the fringes of circuit technology）紧迫，VLSI 和 ULSI 技术中缩减的互连尺寸对处理能力提出了附加的要求。处于这项技术核心地位的多级互连需要精确地处理高纵横比结构，如通孔和其它互连。可靠地形成这些互连对于 VLSI 和 ULSI 获得成功和为提高电路密度和单独衬底的质量而所作的继续努力都是非常重要的。

随着电路密度增加，通孔、接触件和其它结构以及处于它们之间的材料的宽度降低到亚微米尺寸，而介电层的厚度基本保持不变，结果导致结构的纵横比即它们的高度与宽度的比增加。很多传统的淀积工艺对于在纵横比超过 2:1 的地方填充亚微米结构是有难度的，特别是在纵横比超过 4:1 的地方。因此，人们在形成基本无空隙、具有高纵横比的亚微米结构方面正在继续努力着。

目前，铜及其合金已经被选择用于亚微米互连技术，因为铜具有比铝低的电阻率，（相比之下，铝为 $3.1 \mu \Omega\text{-cm}$ ，铜为 $1.7 \mu \Omega\text{-cm}$ ），并且具有较高的电流承载能力和相当高的耐电迁移性。这些特性对于支持经历高集成水平和增加的器件速度的较高电流密度是很重要的。此外，铜具有良好的导热性并且可以以高纯度状态获得。

电镀是用于在衬底上填充高纵横比结构的一项工艺。电镀工艺通常需要在衬底上淀积薄的导电籽晶层。电镀是通过给籽晶层施加电流和将衬底暴露于含有被镀在籽晶层上的金属离子的电解液来实现的。

籽晶层通常包括导电金属，如铜，并且传统地使用物理汽相淀积(PVD)或化学汽相淀积(CVD)技术淀积在衬底上。连续的金属籽晶层对于传导电镀期间所需的电流是必须的。随着结构尺寸减小，可能会损害淀积保形籽晶层的能力。衬底上的不连续的籽晶层在电镀期间可能产生大量问题。

例如，当在金属籽晶层中存在不连续性时，没有电连接到偏压电源的一部分籽晶层在电镀工艺期间不接受淀积。特别是利用籽晶层的物理汽相淀积在高纵横比的亚微米结构内淀积连续的均匀籽晶层是非常困难的。因为难以穿过结构的细（即亚微米）孔淀积材料，籽晶层趋于变为不连续，尤其在结构的底表面处。金属籽晶层的不连续性可能在高纵横比互连结构中形成空隙。在电镀工艺期间，在电连接到偏压电源的所有表面上淀积金属。由于电镀的金属在所有方向生长，因此籽晶层中的不连续区域周围的淀积物通常在不连续部分上形成桥，在结构内的不连续部分附近形成空隙。空隙改变了互连结构的特性并可能导致器件的不正常工作和过早击穿。标题为“Apparatus and Method For Electrolytically Depositing a Metal on a Microelectronic Workpiece”的美国专利 6,197,181 公开了通过利用碱性电镀液电镀铜层来修补 PVD 或 CVD 铜籽晶层以形成“增强的籽晶层”。然后通过利用酸性电镀液电镀铜而进行体淀积，利用酸性电镀液电镀比使用碱性液具有更高的淀积速度。上面公开的工艺存在的一个问题是提供“增强的籽晶层”取决于可能会出现上述问题的铜籽晶层上的电镀工艺。

无电淀积是用于淀积导电材料的另一项工艺。尽管无电淀积技术已经普遍地用于在非导电印刷电路板上淀积导电金属，但是无电淀积技术还没有广泛地用于形成 VLSI 和 ULSI 半导体中的互连。无电淀积涉及自动催化的化学淀积工艺，该工艺不需要对发生的反应施加电流。无电淀积通常包括通过将衬底浸在电镀槽中或通过衬底上喷射溶液而将衬底暴露于溶液。在制造印刷电路板领域的技术人员都承认利用无电淀积技术在高纵横比结构如具有 0.028 英寸或 0.018 英寸直径的印刷电路板的通孔中淀积金属有问题。例如，标题为“Electroless Plating Process For The Manufacture Of Printed Circuit Boards”的美国专利 5,648,125 公开了无电镍淀积工艺，并陈述了在适当地电镀通孔这一困

难任务方面，倾向于较小的较高-纵横比孔如 0.18 英寸直径的通孔对制造印刷电路板的方法增加了压力。（参见 col.4, Ins. 25-46）

标题为“Interconnect Structure In a Semiconductor Device and Method of Formation”的美国专利 6,197,688 提出了用于无电淀积的材料。然而，该专利没有公开用于在亚微米结构上无电淀积材料的工艺条件。相应地，尚未表明有在具有亚微米几何结构的衬底的处理中使用无电淀积的满意方法。

通过无电或电镀技术淀积微米技术的导电材料需要能够发生电子转移的表面，以使导电材料在该表面上进行成核。非金属表面和氧化表面是不参与电子转移的表面的例子。包括钛、氮化钛、钽和氮化钽的阻挡层是不适于随后淀积的导电材料层进行成核的表面，原因是很容易形成这些阻挡层材料的自身氧化物。籽晶层如铜籽晶层可用作能进行电子转移的表面。然而，在籽晶层中存在不连续性的地方，随后淀积的导电材料层成核不完全并且可能是不均匀地形成于籽晶层上。

因此，需要一种在形成于衬底中的亚微米结构中淀积导电金属的改进的设备和方法。

发明内容

一个实施方式提供了在形成于衬底中的亚微米结构中淀积催化层的设备和方法，该催化层包括选自贵金属、半贵金属、其合金及其组合的至少一种金属。催化层提供了能够发生电子转移的表面，用于随后的淀积和导电材料成核。贵金属和半贵金属不容易氧化，因此提供了能发生电子转移的表面。贵金属的例子包括金、银、铂、钯、铱、铑、汞、钨和钼。在一个实施方式中，使用的贵金属包括钯或铂，最优选地，贵金属包括钯。半贵金属的例子包括铁、钴、镍、铜、碳、铝和钨。在另一实施方式中，使用的半贵金属包括钴、镍或钨。催化层可通过无电淀积、电镀，或化学汽相淀积来淀积。在一个实施方式中，催化层可淀积在结构中，以便用作随后淀积的导电材料的阻挡层。在一个方案中，催化 / 阻挡层包括钴、钨或其组合。在另一实施方式中，催化层可淀积在阻挡层上。在又一实施方式中，催化层可淀积在籽晶层上，以便用作籽晶层中的任何不连续处的“补丁”，其中籽晶层

淀积在阻挡层上。

一旦已经淀积了催化层，导电材料如铜可淀积在催化层上。在一个实施方式中，通过无电淀积将导电材料淀积在催化层上。在另一实施方式中，通过进行无电淀积后再进行电镀或化学汽相淀积而在催化层上淀积导电材料。在又一实施方式中，通过电镀在催化层上淀积导电材料。在再一实施方式中，通过化学汽相淀积在催化层上淀积导电材料。

附图说明

为了实现和详细理解本发明的上述特征、优点和目的，通过参照附图中所示的实施方式对以上简要概括的本发明进行更具体的说明。

然而，应该注意的是附图只是示出了本发明的典型实施方式，因此不应认为是对本发明范围进行限制，原因是本发明可能有其它等效的有效实施方式。

图 1A-1D 表示由本方法的实施方式所填充的结构示意剖面图。

图 2 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的一个实施方式的示意剖面图。

图 3A-3D 表示图 2 的衬底支架周边部分的一个实施方式的示意剖面图。

图 4 表示连接到衬底的导电部分的电源的示意图。

图 5 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的另一实施方式的示意剖面图。

图 6 表示图 5 的衬底支架的周边部分的一个实施方式的示意剖面图。

图 7 表示图 5 的衬底支架的周边部分的另一个实施方式的示意剖面图。

图 8 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的再一个实施方式的示意剖面图。

图 9 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的又一个实施方式的示意剖面图。

图 10 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的多级腔室的一个实

施方式的示意剖面图。

图 11 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的另一实施方式的示意剖面图。

图 12 表示用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室的另一实施方式的示意剖面图。

图 13 表示快速加温退火室的一个实施方式的示意剖面图。

图 14 表示在催化层和导电材料层的无电淀积中使用的示例无电淀积系统平台的一个实施方式的示意俯视图。

图 15 表示在催化层和导电材料层的淀积中使用的示例无电淀积系统平台的一个实施方式的示意俯视图。

具体实施方式

图 1A 示出了形成在衬底 14 上并通过本发明的一种方法填充的衬底结构 10 的示意剖面图。衬底 14 指的是在其上进行膜处理的任何工件。例如，衬底 14 可以是硅半导体晶片，或者已经在晶片上形成的其它材料层。介电层 12 淀积在衬底上。介电层 12 可以是氧化物、氧化硅、氧化碳硅、氟化硅 (fluoro-silicon)、多孔电介质或其它合适电介质材料。介电层 12 被构图以提供结构 16，如通路、沟槽、接触孔或延伸到衬底 14 的露出表面的线路。本领域技术人员还应该理解本发明可用于双镶嵌工艺流程中。衬底结构 10 用于表示衬底 14 以及在衬底 14 上形成的其它材料层，如介电层 12 和其它随后淀积的材料层。

图 1A 示出了填充结构 16 的一种方法，包括在衬底结构 10 上淀积阻挡层 20，在阻挡层 20 上淀积籽晶层 22、在籽晶层 22 上淀积催化层 24，并通过淀积导电材料层 26 填充其余的孔穴。图 1B 示出了通过另一个实施方式填充结构 16 的示意剖面图，包括在衬底结构 10 上淀积阻挡层 20、在阻挡层 20 上淀积催化层 24，并通过淀积导电材料层 26 填充其余的孔穴。图 1C 示出了通过再一个实施方式填充结构 16 的示意剖面图，包括在衬底结构 10 上淀积催化层 24 和通过淀积导电材料层 26 填充其余的孔穴。对于图 1A-1C，可以通过无电淀积、电镀、化学汽相淀积，或者在无电淀积之后进行电镀或化学汽相淀积的组合技术来淀积导电材料层 26。图 1A-1C 所示的方法可进一步包括采用如化

学机械抛光之类的方法使填充的结构顶部变平。图 1D 示出了变平的图 1A 的填充结构的剖面图。已经发现本方法适合于填充亚半微米结构、亚四分之一微米结构和亚 0.13 微米结构。

阻挡层的淀积

可以淀积阻挡层 20 以防止或禁止随后淀积在阻挡层上的材料扩散到下部衬底或介电层中。阻挡层的例子包括难熔金属或难熔金属氮化物，如钽 (Ta)、氮化钽 (TaN_x)、钛 (Ti)、氮化钛 (TiN_x)、钨 (W)、氮化钨 (WN_x) 及其组合。阻挡层材料的其它例子包括用氮填充的 PVD 钛、掺杂硅、铝、氧化铝、氮化钛硅、氮化钨硅和其组合。在一个实施方式中，可使用包括 CoWP 的阻挡层，关于这一点在 2000 年 2 月 16 日申请的、标题为“Chemical Vapor Deposition of Barriers From Novel Precursors”的美国专利申请序号 09/599,125 中和在 2000 年 3 月 10 日申请的、标题为“MOCVD Approach To Deposit Tantalum Nitride”的美国专利申请序号 09/522,726 中有更详细的描述，将其列于此以参考与本发明一致的内容。

可采用 CVD, PVD, 无电淀积技术或分子束取向生长法淀积阻挡层。阻挡层也可采用同样的技术或采用技术组合单独或相继淀积的多层膜。

适于淀积阻挡层的物理汽相淀积技术包括例如高密度等离子体物理汽相淀积法 (HDP PVD) 或准直溅射或长距离抛镀等技术。一种 HDP PVD 为电离金属等离子体物理汽相淀积法 (IMP PVD)。能进行阻挡层 IMP PVD 的腔室的例子是 IMP VECTRATM 腔室。这一腔室和处理方式可从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得。通常，IMP PVD 包括电离从金属靶溅射的材料的重要部分，以将溅射的材料淀积在衬底上。向腔内线圈供电的电源提高了溅射材料的电离程度。电离使溅射的材料被吸引到基本垂直于偏压衬底表面的方向上并积淀一层很好地阶梯覆盖于高纵横比结构上的材料。该腔室也可包括用于淀积金属氮化物的活性处理气体，例如氮气。一种利用物理汽相淀积法淀积阻挡层的典型工艺在 2000 年 8 月 29 日申请的、标题为“Method For Achieving Copper Fill Of High Aspect Ratio Interconnect Features”的、处

于共同审查(co-pending)中的美国专利申请序列号 09/650,108 中有更详细的描述, 将其列于此以参考与本发明一致的内容。

能进行阻挡层化学汽相淀积的腔室的例子是 CVD TxZTM 腔室。这一腔室和处理方式也可从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得。通常, 化学汽相积淀法包括使金属前体流入腔室中。该金属前体发生化学反应, 从而在衬底表面上淀积金属膜。化学汽相淀积可进一步包括利用等离子体以帮助在衬底表面上淀积金属膜。由金属前体淀积阻挡层的典型工艺在 2000 年 2 月 16 日申请的、标题为“Chemical Vapor Deposition of Barriers From Novel Precursors”的、处于共同审查中的美国专利申请序列号 09/650,108 中, 以及在 2000 年 3 月 10 日申请的、标题为“MOCVD Approach To Deposit Tantalum Nitride Layers”的、处于共同审查中的美国专利申请序列号 09/522,726 中有更详细的描述, 将两者都列于此以参考与本发明一致的内容。

籽晶层的淀积

籽晶层 22 包括有助于随后在其上淀积材料的导电金属。籽晶层优选包括铜籽晶层或其合金。其它金属、特别是贵金属也可以用于籽晶层。籽晶层可通过包括物理汽相淀积技术和化学汽相淀积技术之类的本领域公知的常规技术淀积在阻挡层上。。

适于淀积籽晶层的物理汽相淀积技术包括如高密度等离子体物理汽相淀积(HDP PVD)或准直溅射或长距离抛镀等技术。一种 HDP PVD 是电离金属等离子体物理汽相淀积 (IMP PVD)。能进行籽晶层的电离金属等离子体物理汽相淀积的腔室的例子是 IMP Vectra™ 腔室。该腔室和处理方式可从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得。利用 PVD 技术淀积籽晶层的典型工艺在于 2000 年 8 月 29 日申请的、题目为“Method For Achieving Copper Fill of High Aspect Ratio Interconnect Features”的共同审查中的美国专利申请序号 09/650108 中有更全面的描述, 将其列于此以参考与本发明一致的内容。能进行籽晶层的化学汽相淀积的腔室的例子是 CVD TxZTM 腔室。该腔室和处理方式也可从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得。利

用 CVD 技术淀积籽晶层的典型工艺在于 2001 年 1 月 9 日授权公布的标题为“Deposition of Copper With Increased Adhesion”的美国专利号 6,171,661 中有更全面的描述。

由于 PVD 籽晶层与阻挡层有更好的粘接性和 PVD 籽晶层具有低电阻，因此利用物理汽相淀积技术淀积籽晶层是优于化学汽相淀积技术。也确信 PVD 籽晶层促进了催化层在其上的粘接性。

用于无电淀积催化层和 / 或导电材料层的设备

催化层 24 可淀积在籽晶层 22 上，可以淀积在阻挡层 20 上，或者在不使用阻挡层时可以淀积在衬底结构 10 上。在一个实施方式中，催化层可通过无电淀积法来淀积。在一个实施方式中，催化层的无电淀积包括使衬底结构与包含下列物质的水溶液接触：1) 贵金属离子、半贵金属离子或其组合；和 2) IV 族金属离子，如锡 (Sn) 离子。在另一实施方式中，催化层的无电淀积包括使衬底结构与包含 IV 族金属离子如锡离子的水溶液接触，然后使衬底结构与含有贵金属离子、半贵金属离子或其组合的水溶液接触。

在一个实施方式中，通过使衬底结构与含有导电金属离子如铜离子和还原剂的水溶液接触，可以在催化层 24 上淀积导电材料层 26，如铜层。

催化层的无电淀积法和导电材料层的无电淀积法可在适于使衬底与处理液接触的任何腔室中进行，如无电淀积室、电镀室等。在一个实施方式中，催化层和导电材料层可在同一腔室中淀积。在另一实施方式中，催化层和导电材料层可在分开的腔室中淀积。一方面，在分开的腔室中淀积催化层和导电材料层减少了由于催化层溶液和导电材料层溶液的反应产生的可能形成和淀积在腔室部件上的颗粒。

图 2 示出了用于淀积此处所述的催化层和 / 或导电材料层的腔室 100 的一个实施方式的示意剖面图。当然，还可构造腔室 100 用于淀积催化层和导电材料层以外的其它类型的层。

腔室 100 包括处理分隔间 102，它包括顶部 104、侧壁 106 和底部 107。衬底支架 112 设置在腔室 100 中的大概中心位置上。衬底支架 112 包括用于在“面朝上”的位置接收衬底 110 的衬底接收表面 114。在一

个方案中，衬底 110 以“面朝上”的位置设置在衬底支架 112 上减少了在给衬底 110 施加的流体中产生气泡的可能性，防止对衬底 110 的处理造成影响。例如，气泡可能在流体中就地产生，在流体控制设备中产生，或者在传送湿衬底时产生。如果在处理期间衬底以“面朝下位置”设置，则由于气泡的浮力而使流体中的气泡将被捕获在衬底表面上。衬底以“面朝上”位置设置减少了由于气泡浮力使气泡在流体中上升而引起流体中的气泡附着于衬底表面上。衬底以面朝上位置设置还降低了衬底传送机构的复杂性，提高了在处理期间清洗衬底的能力，并允许在湿状态下传送衬底，从而使衬底的污染和 / 或氧化最小化。

衬底支架 112 可包括陶瓷材料（如氧化铝 Al_2O_3 碳化硅 (SiC)）、TEFLON™ 涂敷金属（如铝或不锈钢）、聚合物材料或其它合适材料。这里使用的 TEFLON™ 是氟化聚合物的通用名，如 Tefzel (ETFE)、Halar (ECTFE)、PFA、PTFE、FEP、PVDF 等。优选地，衬底支架 112 包括氧化铝。衬底支架 112 还可包括尤其是用于衬底支架的掩埋加热元件，该加热元件包括陶瓷材料或聚合物材料。

腔室 100 还包括穿过其壁形成的槽 108 或开口，以便为机械手（未示出）提供通路，向腔室 100 运送和从腔室 100 收回衬底 110。或者，衬底支架 112 可穿过处理分隔间的顶部 104 提升衬底 110，以便向和从腔室 100 提供通路。

提升组件 116 可设置在衬底支架 112 下面并耦合到起模顶杆 118，以便穿过衬底支架 112 中的孔 120 升高和降低起模顶杆 118。起模顶杆 118 向和从衬底支架 112 的衬底接收表面 114 升高和降低衬底 110。

电机 122 可耦合到衬底支架 112 使衬底支架 112 旋转，从而旋转衬底 110。在一个实施方式中，起模顶杆 118 可设置在衬底支架 112 下面的较低位置上，从而允许衬底支架 112 独立于起模顶杆 118 而旋转。在另一实施方式中，起模顶杆 118 可与衬底支架 112 一起旋转。

衬底支架 112 可被加热，从而将衬底 110 加热到所希望的温度。衬底支架 112 的衬底接收表面 114 的尺寸使得基本上可接收衬底 110 的背面，以使衬底 110 均匀受热。为了实现衬底的一致处理，尤其是对于淀积速度为温度函数的淀积处理，衬底的均匀受热是非常重要的。

流体输入端如喷嘴 123 可设置在腔室 100 中，从而向衬底 110 的表面输送流体，如化学处理液、去离子水和 / 或酸性溶液。喷嘴 123 可设置在衬底 110 的中心上，以便向衬底 110 的中心输送流体，或者可设置在任何位置上。喷嘴 123 可设置在位于顶部 104 上或穿过处理分隔间 102 的侧壁 116 的分配臂 122 上。分配臂 122 可围绕可旋转支撑部件 121 移动，而可旋转支撑部件 121 适于向和从衬底 110 的中心旋转(pivot)和转动(swivel)分配臂 122 和喷嘴 123。附加地或任选地，喷嘴（未示出）可设置在腔室 100 的顶部 104 或侧壁 106，并适于在衬底 110 上以任何所希望的图形喷射流体。

一个或多个流体源 128a-f（总称为“流体源”）可耦合到喷嘴 123。阀门 129 可耦合在流体源 128 和喷嘴 123 之间，以便提供多种不同类型的流体。流体源 128 可示例性地或根据特定处理而提供去离子水、酸或碱溶液、盐溶液、贵金属 / IV 族金属溶液（即钯和锡溶液）、半贵金属/IV 族金属溶液（即钴和锡溶液）、贵金属溶液、半贵金属溶液、IV 族金属溶液、铜溶液、还原剂溶液及其组合。优选地，按照需要为被处理的每个衬底 110 混合化学处理液。由于化学处理液可能是不稳定的，这种用点输送可防止溶液损失它们的活性。这种用点输送还防止溶液过早地淀积在腔室部件上和流体输送系统部件上。例如，为了从流体源 128a 分配含有锡和钯的溶液，可以恰好在从流体源 128a 分配之前将锡和钯混合在一起。

阀门 129 还可适于允许配量流体分配到衬底 110 上，从而使化学废物最少化，原因是有些化学处理液的购买和处理可能非常昂贵。在一个实施方式中，为了在某一温度下向衬底表面输送流体，可以加热流体源 128 和喷嘴 123 之间的流体通路。

腔室 100 还包括排放管 127，用于收集和排放在腔室 100 中使用的流体。处理分隔间 102 的底部 107 可包括倾斜表面，以便帮助在腔室 100 中使用的流体流向与排放管 127 连通的环形通道并保护衬底支架组件 113 不与流体接触。在一个实施方式中，排放管 127 可构成用于回收在腔室中使用的流体。例如，排放管 127 可耦合到再生元件 149 上，以便流体如无电淀积液可再循环、保存和 / 或化学地更新，以便被再用于处理衬底。

从流体源 128、排放管 127 和 / 或到和从再生元件 149 耦合的流体线路可用流体清洁和清洗，从而减少在流体线路中形成的颗粒。例如，可以在每个晶片之后、每隔一个晶片之后等情况下清洗流体线路。

在一个实施方式中，衬底支架 112 可适于旋转。衬底支架 112 的旋转速度可根据要进行的特定处理（例如淀积、漂洗、干燥）而改变。在淀积的情况下，衬底支架 112 可适于以相对慢的速度旋转，如转速在大约 10RPM 至大约 500RPM 之间，这取决于流体的粘度，从而借助流体惯性在衬底 110 的整个表面上喷撒流体。在漂洗的情况下，衬底支架 112 可适于以相对中等速度旋转，如在大约 100RPM 至大约 500RPM 之间。在干燥的情况下，衬底支架可适于以相对快的速度旋转，如在大约 500RPM 和大约 2000RPM 之间，以便旋转干燥衬底 110。衬底支架 112 可适于在交变方向上以往返运动方式旋转，从而有助于均匀地在衬底 110 的整个表面上喷撒流体。在一个实施方式中，分配臂 122 适于在流体分配期间移动，从而提高衬底 110 的流体覆盖率。优选地，在从喷嘴 123 喷撒流体期间使衬底支架 112 旋转，以便提高系统的处理量。

衬底支架 112 可包括耦合到真空源 125 的真空端口 124，从而向衬底的背面提供真空，并将衬底 110 用真空吸附在衬底支架 112 上。真空沟槽 126 可形成在衬底支架 112 上并与真空端口 124 连通，以便在衬底 110 的背面提供更均匀的真空压力。在一个方案中，真空吸盘提高了衬底 110 和衬底支架 112 之间的热传递。此外，在衬底支架 112 旋转期间，真空吸盘固定衬底 110。

图 3A 示出了图 2 的衬底支架 112 的周边部分的一个实施方式的示意剖面图。衬底支架 112 可包括形成在衬底接收表面 114 的周边部分的流体排放管 132，从而提供将流体从衬底 110 的顶部排放出去的通路。流体排放管 132 可耦合到废物口 50，从而允许流体从衬底支架 112 排放出去。在一个实施方式中，流体排放管 132 形成在衬底支架 112 中，以便衬底边缘定位于流体排放管 132 上方。至少一个弹性密封垫 134a-b 可沿着衬底支架 112 的周边设置，从而防止从真空沟槽损失真空压力和 / 或防止流体流到衬底 110 的背面上。在一个实施方式中，弹性密封垫 134a 是环形吸盘形状的，它具有适于被衬底 110 压缩的翼片 136。

或者，弹性密封垫 134b 可以是类似于 O 形环的环形管形状的。例如，如果使用两个弹性密封垫 134，弹性密封垫之一 134a 可相对于另一弹性密封垫 134b 沿径向向内设置在衬底支架 112 上。另一弹性密封垫 135 还可设置在衬底支架 112 中的孔 120 周围，从而防止真空压力从真空沟槽 126 穿过孔 120 损失掉。

图 3B 示出了图 2 的衬底支架 112 的周边部分的一个实施方式的另一示意剖面图。衬底支架 112 可包括相对于流体排放管 132 沿径向向内形成的气体出口 130，以便向衬底 110 的周边部分的背面提供净化气体，如氮气或任何其它气体。气体源或气体入口（未示出）耦合到净化气体的气体出口 130。通道 133 可以形成在衬底支架 112 中，以便将气体出口 130 与流体排放管 132 连通和将净化气体从气体出口 130 径向地引导到流体排放管 132，如由箭头 131 所示。净化气体防止流体在衬底 110 的背面流动和帮助流体流到流体排放管 132 中。衬底支架 112 还可包括至少一个弹性密封垫 134c，该密封垫 134c 相对于气体出口 130 径向向内地设置在衬底支架 112 上，从而防止真空压力从真空沟槽损失和 / 或防止流体在流到衬底 100 的背面。

图 3C 示出了图 2 的衬底支架 112 的周边部分的一个实施方式的另一示意剖面图。代替或者与通道 133 结合，至少一个弹性密封垫 134d 可设置在气体出口 130 和流体排放管 132 之间的衬底支架 112 上。气体出口 130 可输送正压力，以便防止流体在弹性密封垫 134d 周围渗漏。气体出口 130 在从衬底支架传送衬底 110 期间可向衬底 110 的周边部分的背面提供喷除气体，从而防止流体流在衬底 110 的背面上。此外，气体出口 130 在处理期间还可提供真空压力，以便更好地用真空吸附衬底 110 的周边部分。

图 3D 示出了图 2 的衬底支架 112 的周边部分的一个实施方式的另一示意剖面图。衬底支架 112 可包括形成在衬底接收表面 114 的周边部分的至少一个弹性密封垫 134e，从而防止真空压力从真空沟槽损失和 / 或防止流体流到衬底 110 的背面上。衬底支架 112 还可包括凸缘 52，以便处理流体 54 可收集在衬底 110 和衬底支架 112 上。在一个实施方式中，衬底支架 112 可适于旋转以通过处理流体 54 的惯性除去被收集在衬底 110 和衬底支架 112 上的处理流体 54。

图 3A-3D 中所示和所述的这些“流体密封垫”防止了化学处理液淀积在衬底 110 的背面。此外，如果通过真空沟槽 126 拉动并进入真空端口 124，流体和化学处理液可能损伤或阻挡真空源。

腔室还可包括耦合到衬底以给其提供偏压的电源。图 4 示出了连接到衬底 110 的导电部分以便给衬底提供偏压的电源 60 的一个实施方式的示意图。电源 60 的一个接线柱通过电接触件 62 耦合到衬底（即耦合到导电铜籽晶层 22）。电接触件 62 可以是接触环，如在于 1999 年 4 月 8 日申请的、标题为“Electro-Chemical Deposition System”的美国专利申请 09/289074 中有更详细的描述，将其列与此以参考其全部内容。电源 60 的另一接线柱耦合到适于与衬底 110 上的流体 66 接触的电极 64 上。流体密封垫 68 可设置成与衬底 110 接触，从而将电接触件 62 与电极 64 隔离。

图 5 示出了图 2 的腔室 100 的另一实施方式，它还包括蒸发护罩 138，该蒸发防护罩 138 适于设置在衬底接收表面 114 上的衬底 110 上，并且其尺寸可覆盖衬底 110，以便防止分散在衬底 110 上的流体如化学处理液蒸发。在一个实施方式中，如果催化层和导电材料层在分开的腔室中淀积，则用于无电淀积催化层的腔室可以没有蒸发防护罩，而用于无电淀积导电材料层的腔室则具有蒸发防护罩。对于有些催化层的无电淀积，由于淀积发生在较低的温度下且发生的时间相对较短，以及由于淀积的层可以相对较薄，因此流体层的蒸发不会不利地影响催化层的淀积。然而，在另一实施方式中，如果催化层和导电材料层在分开的腔室中淀积，则用于无电淀积催化层的腔室和用于无电淀积导电材料层的腔室都具有蒸发防护罩。

在一个实施方式中，蒸发防护罩 138 和 / 或衬底支架 112 可适于上下移动，以便允许向和从衬底接收表面 114 传送衬底 110。在一个实施方式中，蒸发防护罩中的流体输入端如流体端口 144 可耦合到一个或多个流体源 128，以便提供多种不同类型的流体。阀门 129 可耦合在流体源 128 和流体端口 144 之间，以便提供多种不同类型的流体。优选地，按照需要为被处理的每个衬底 110 混合或制备化学处理液。由于化学处理液可能是不稳定的，因此这种用点输送防止溶液损失它们的活性。用点输送还防止溶液过早地淀积在腔室部件上和流体输送系

统部件上。阀门 129 还可适于将配量流体分配给衬底 110，从而使化学废物最少化，原因是有些化学处理液的购买和处理是非常昂贵的。在一个实施方式中，流体源 128 和流体端口 144 之间的流体通路可以被加热，以便在某一温度下将流体输送到衬底表面。

在一个实施方式中，蒸发防护罩 138 可被加热，从而单独地或与受热的衬底支架 112 一起加热衬底 110 上的流体。蒸发防护罩 138 可以用蒸发防护罩 138 中的埋置加热元件加热。或者，可通过循环与蒸发屏蔽件接触的加热流体来加热蒸发防护罩。或者，可以用加热灯加热蒸发防护罩 138。

在一个实施方式中，蒸发防护罩 138 可包括选自聚合物（如聚乙烯或聚偏二氟乙烯）、陶瓷（如氧化铝）、石英和涂敷金属（如 TEFLON™ 涂敷金属）的材料。当蒸发防护罩 138 包括下述除气薄膜时，蒸发防护罩 138 优选包括聚合物。

图 6 示出了在衬底支架 112 的周边部分的蒸发防护罩 138 的一个实施方式。蒸发防护罩 138 可从衬底 110 设置，以便在蒸发防护罩 138 底部和衬底 110 之间存在间隙 137。在一个实施方式中，流体可分配到衬底 110 上，以便在间隙 137 中形成流体层 140，流体层 140 的底部与衬底 110 接触，流体层 140 的顶部与蒸发防护罩 138 接触。如果蒸发防护罩 138 距离衬底接收表面 114 太远，则流体层 140 不能与蒸发防护罩 138 的底部接触，并且可能在蒸发防护罩 138 上发生流体的凝结。此外，如果蒸发防护罩 138 距离衬底接收表面 114 太远，则流体位置在衬底 110 和蒸发防护罩 138 之间是不可控制的。蒸发防护罩 138 上的凝结可能导致流体从蒸发屏蔽件 138 滴下，这可能导致流体在衬底 110 上飞溅并可能影响衬底 110 的表面处理的均匀性。在一个实施方式中，蒸发防护罩 138 设置在衬底 110 上，以便间隙的尺寸在大约 0.5 毫米到大约 4 毫米之间。因此，对于直径为 300 mm 的衬底 110，流体层 140 的体积（衬底的面积乘以间隙的厚度）为大约 35 ml 到大约 285 ml。同样，对于直径为 200 mm 的衬底 110，流体层 140 的体积大约为 15 ml 和大约 130 ml。在另一实施方式中，蒸发防护罩 138 的底部设置成基本上平行于设置在衬底接收表面 114 上的衬底 110，从而在衬底 110 上提供厚度基本均匀的流体层 140。在一个实施方式中，蒸发防护罩 138

和 / 或衬底支架 112 可以适于上下移动, 以便调节蒸发防护罩 138 和衬底支架 112 之间的间隙 137 的尺寸。在一个实施方式中, 流体端口 144 或排放管可适于除去或收回衬底 110 上的流体, 以便再利用该流体处理其它衬底或处理流体。例如, 流体端口 144 可耦合到再生元件 149 上, 以便流体如无电淀积溶液可以再循环、保存和 / 或化学更新, 以便再用于处理衬底。

蒸发防护罩 138 还可包括作为蒸发防护罩 138 的底表面的除气薄膜 141, 它适于与流体层 140 接触。该除气薄膜包括允许空气通过但不允许流体流过的可吸气材料。可吸气材料的一个例子是疏水性可吸气聚合物膜。因而, 可通过经除气薄膜 141 进行气体交换而除去流体层 140 中的气体 (如在铜的无电淀积期间产生的溶解的氢气或捕获的空气气泡)。在一个实施方式中, 除气薄膜设置在蒸发防护罩 138 的底部上的薄膜支架 143 上。薄膜支架 143 可包括多孔聚合物支架。在一个方案中, 不需要对催化层和 / 或无电淀积导电层进行退火 (如下面要说明的), 因为蒸发防护罩的除气薄膜 141 充分除去了流体层 140 中的气体。蒸发防护罩 138 还可包括形成在其中的增压室 146 (如图 5 所示), 从而允许气体从流体层 140 经除气薄膜 141 进入蒸发防护罩 138。在一个方案中, 真空压力或限定气体的受控低分压可通过蒸发防护罩 138 的增压端口 148 (图 5 所示) 提供给增压室 146, 从而促进通过除气薄膜 141 进行的流体层 140 中的气体交换。

图 7 示出了与密封垫 142 一起使用的蒸发防护罩 138 的另一实施方式。密封垫 142 可耦合到蒸发防护罩 138 的周边部分和 / 或可耦合到衬底支架 112 上的周边部分上。密封垫 142 的尺寸使得它保持蒸发防护罩 138 和衬底接收表面 114 上的衬底 110 之间的间隙 137。密封垫 142 还可防止分配到衬底 110 上的流体蒸发。

在一个实施方式中, 蒸发防护罩 138 可旋转干燥其自身。在另一实施方式中, 蒸发防护罩 138 和 / 或衬底支架 112 可旋转以便在蒸发防护罩 138 和衬底 112 之间混合流体层 140。例如, 为了混合流体层 140, 蒸发防护罩 138 可以是固定的, 而衬底支架 112 旋转; 蒸发防护罩 138 可旋转, 而衬底支架 112 是固定的; 和 / 或蒸发防护罩 138 和衬底支架 112 以相同方向或相反方向旋转。在一个实施方式中, 蒸发

防护罩 138 和衬底支架 112 在交替方向上以来回运动的方式一起旋转，其中动量的变化有助于流体层 140 的混合。如果蒸发防护罩 138 和衬底支架 112 还包括密封垫 142，则蒸发防护罩 138 和衬底支架 112 优选一起旋转以混合流体层 140，以便防止蒸发防护罩 138 和 / 或衬底支架 112 的表面与密封垫 142 摩擦并产生颗粒。

蒸发防护罩 138 的底表面还可包括流体搅拌部件 145，如通道、脉络或突起（图 6 和 7），以便帮助混合流体层 140。通道、脉络或突起可以以任何式样如径向或成阵列形式形成在蒸发防护罩 138 的底表面上。蒸发防护罩 138 还可包括适于向设置在衬底 110 上的流体层 140 提供声波如在低千赫频率直到高达兆声频率之间的声波的变换器 147（图 6 和 7），以便帮助搅拌流体层 140。变换器 147 可靠着蒸发防护罩 138 设置，从而使声波通过蒸发防护罩 138 耦合到流体层。或者，变换器 147（图 5）可包括适于与流体层接触以提供声波的棒 147b（图 5）。例如，变换器可包括设置在蒸发防护罩 138 的流体端口处的中空棒，该中空棒延伸到流体层 140 中，以便向流体层 140 提供声波。在一个实施方式中，使用提供低千赫频率的变换器，以便防止在流体层 140 中产生气泡空穴。流体层 140 中的气泡空穴对衬底的处理可能具有有害的影响，因此是不希望的。变换器（未示出）还可耦合到衬底支架 112 上。

图 8 示出了用于无电淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室 150 的一个实施方式的示意剖面图。腔室 150 的有些部件与前面关于腔室 100 所述的部件相同或相似。因而，在适当的地方使用相同的标记。腔室 150 包括衬底支架 152，该衬底支架 152 具有适于以面朝上方式接收衬底 151 的衬底接收表面 154。衬底支架还包括与波纹管 159 连通的真空端口 156，从而向衬底背面输送真空，以便将衬底 151 用真空卡在衬底支架 152 上。真空沟槽 158 可以形成在衬底支架 152 上并与真空端口 156 连通，以便穿过衬底 151 背面提供更均匀的真空压力。当波纹管 159 膨胀时，产生真空，从而将衬底 151 用真空卡在衬底支架 152 上。当波纹管 15 收缩时，释放真空并且可从衬底支架 152 移走衬底 151。在一个方案中，衬底支架 152 不需要气体出口和流体排放管，如图 3 中所示的那些，因为有些流体可能进入波纹管 159 而不会对波纹管 159

的简单机构造成损害和因为只有固定量的流体可进入波纹管 159。

图 9 示出了用于无电淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室 160 的另一实施方式的示意剖面图。腔室 160 包括衬底支架 162, 该衬底支架 162 具有适于以面朝上位置接收衬底 161 的衬底接收表面 164。腔室 160 还包括相对于衬底支架 162 固定衬底 161 的夹持环 166, 以将衬底 161 固定靠在衬底支架上。在一个方案中, 夹持环 166 提高了衬底 161 和受热的衬底支架 162 之间的热传递。在另一个方案中, 夹持环 166 在衬底支架 162 旋转期间固定衬底。在又一方案中, 夹持环 166 的厚度用于在处理期间在衬底 162 的表面上形成流体坑 168。腔室 160 还可包括可移动盖子 169, 它适于设置在夹持环的顶部, 以便使在衬底 161 上分配的流体的蒸发最小化。流体输入端 58 可耦合到可移动盖子 169 上, 以便向衬底 161 提供流体。流体输入端 58 适于具有小孔, 以便减少流体坑 168 的蒸发。

在一个实施方式中, 图 2—图 9 的无电淀积室可适于是多级腔室, 以便帮助回收在处理期间使用的流体。图 10 示出了多级腔室 2200 的一个实施方式的剖面图。通常, 多级腔室 2200 包括衬底支撑件 2204 和溶液入口 2240, 溶液入口 2240 在衬底 2202 上或在被处理衬底表面的方向向多级腔室 2200 输送溶液。多级腔室 2200 限定单元壳体 2100 并包括壳盖 2102、壳侧壁 2104 和壳底部 2106。壳侧壁 2104 包括用于将衬底送进和送出多级腔室 2200 的开口 2280 以及用于密封开口 2280 的门阀 2282。多级腔室 2200 可任选地包括设置在多级腔室 2200 顶部的蒸发防护罩或盖子 2230。蒸发防护罩 2230 可适于旋转。

在工作中, 衬底 2202 被自动叶片 1088 经缩回的衬底支撑件 2204 上的开口 2280 传送到多级腔室 2200。衬底 2202 设置在衬底支撑件 2204 的上方, 起模顶杆平台 2320 上升。衬底 2202 被起模顶杆平台 2320 上的起模顶杆 2272 升高到自动叶片 1088 上方。自动叶片 1088 则从多级腔室 2200 缩回并且门阀 2282 闭合, 从而密封处理环境。起模顶杆平台 2320 将起模顶杆 2272 降低, 从而将衬底 2202 放在衬底支撑表面 2206 上。真空吸盘将衬底 2202 固定在衬底支撑表面 2206 上, 并且流体密封垫 2298 密封衬底 2202 的背面使其与处理化学物质隔离。真空泵和 / 或气体泵/输送装置可耦合到衬底支撑件 2204。例如, 真空泵可

提供真空，以便将衬底 2202 用真空吸附在衬底支撑件 2204 上。此外，例如气体泵 / 输送装置可向衬底 2202 的周边部分输送清洗气体。

然后由电机将支撑件 2204 升高到处理位置，使衬底 2202 位于吸盘 2246 上。在一个实施方式中，衬底 2202 设置成靠近蒸发防护罩 / 盖子 2230。作为选择或附加地，蒸发防护罩/盖子 2230 可适于向和远离衬底移动。吸盘 2246 是从多级腔室 2200 的壳侧壁 2104 向内延伸的结构。在处理位置处，溶液通过在壳顶部 2102 的溶液入口 2240 泵送到衬底表面上。溶液流到衬底表面上之后，吸盘 2246 适于收集溶液。然后该溶液流过流体排放管 2244 并经出口 2258 从多级腔室 2200 排出。溶液可以被回收到电解槽 1094 中并再循环到溶液入口 2240。该溶液还可以被废弃。

处理之后，衬底 2202 可被降低到漂洗位置，该漂洗位置位于由一个或多个漂洗喷管 2260 限定的水平面以下但位于由漂洗吸盘 2264 的末端限定的水平面之上。漂洗喷管 2260 在衬底 2202 上喷射漂洗剂。漂洗剂通过漂洗排放管 2270 排放到单元 2200 的底部并经出口 2259 排出单元 2200 并进入漂洗剂槽 1096 中。任选地，衬底支撑件 2204 可旋转以便旋转干燥衬底 2202。清洁器 1194、1196 可耦合到出口 2258 和 2259，以便收集或回收昂贵的部件（例如 Pd、Sn 等）或不利于环境的部件（如金属、络合剂等）。

可设置闸板（未示出）以隔离多级腔室 2220 的某些区域。例如，闸板可设置在蒸发防护罩 / 盖子 2230 的下面，以便控制残余溶液从蒸发防护罩 / 盖子 2230 滴到衬底 2202 上。在另一示例中，闸板可设置在吸盘 2246 上以防止漂洗剂从漂洗喷管 2260 喷射到吸盘 2246 中。或者，蒸发防护罩 / 盖子 2230 可适于移出该路径以防止溶液从蒸发防护罩 / 盖子 2230 滴到衬底 2202 上。典型的多级腔室在于 1999 年 4 月 19 日申请的、标题为“Electro-Chemical Deposition Cell For Face-Up Processing Of Single Semiconductor Substrates”的美国专利申请序列号 09/294,240 中有更详细的说明，将其列与此以参考与本发明一致的内容。

图 11 示出了用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室 170 的另一实施方式的示意剖面图。腔室 170 包括衬底固定器 172，该衬底固定器

172 具有适于固定衬底 171 处于面朝下位置的衬底接收表面 174。衬底固定器 172 可被加热，从而将衬底 171 加热到预定温度。衬底固定器 172 的衬底接收表面 174 的尺寸使得可以基本上接收衬底 171 背面，以便均匀地加热衬底 171。衬底固定器 172 还包括耦合到真空源 183 的真空端口 173，从而给衬底 171 背面提供真空，将衬底 171 用真空吸附到衬底固定器 172 上。衬底固定器 172 可以还包括真空密封垫 181 和液体密封垫 182，从而防止流体流到衬底 171 的背面和流进真空端口 173。腔室 170 还包括具有流体输入端如流体端口 177 的碗状物 176。流体端口 177 可耦合到流体源 178a-c、流体回路 179a-b 和 / 或气体源 180。

衬底固定器 172 可进一步耦合到衬底固定器组件上，该衬底固定器组件适于升高和降低衬底固定器 172。在一个实施方式中，衬底固定器组件可适于将衬底 171 浸在坑或槽中。在另一实施方式中，衬底组件可适于提供衬底 171 和碗状物 176 之间的间隙。流体源 178 适于经流体端口 177 提供流体，以使用流体层填充衬底 171 和碗状物 176 之间的间隙。衬底组件可适于旋转衬底固定器 176，以便搅拌流体层。衬底固定器 172 和 / 或碗状物 176 可进一步包括向设置在衬底 171 上的流体层提供声波如处于超声频率和兆声频率的声波的变换器。衬底固定器 172 可进一步适于振动以助于搅拌流体层。在一个方案中，流体层的搅拌防止流体层捕获气泡或在处理中产生气泡从而影响处理和淀积。例如，流体层的搅拌可除去留在衬底 171 表面的气泡。碗状物可进一步包括将流体层加热到预定温度的加热器。完成流体层的处理之后，流体回路 179 适于经排放管或流体端口 177 将收回流体，以便回收流体使其再用于处理其它衬底。气体源 180 适于提供气体，如氮气，使气体流到衬底 171 的表面。衬底固定器组件可进一步适于旋转衬底固定器 172，以便旋转干燥衬底 171。腔室 170 可进一步包括可缩回箍 175，它适于固定衬底 171 以从和向腔室 170 传送衬底 171。例如，可缩回箍可包括两个分环（即每个形状为“C”形）。这些环可以一起移动用来接收衬底 171。这些环可分开移动，以便允许衬底固定器 172 下降靠近碗状物 176。

图 12 示出了用于淀积催化层和 / 或导电材料层的腔室 190 的另一实施方式的示意剖面图。腔室 190 包括下碗 191 和上碗 192。下碗 191

适于固定衬底 193 处于面朝上或面朝下位置。上碗 192 适于上下移动用于从和向腔室 190 传送衬底。上碗 192 还适于移动并与下碗 191 接触。密封垫 194 设置在上碗 192 和下碗 191 之间，以便在其间提供液体密封。下碗 191 还包括耦合到流体输送装置 196 和流体回路 197 的流体输入端，如流体端口 195。流体输送装置 196 适于给下碗 191 输送流体。在一个实施方式中，流体适于填充下碗 191 和上碗 192。下碗 191 和 / 或上碗 192 可以被加热。完成流体层的处理之外，流体回路 197 适于通过排放管或流体端口 195 收回流体，以便回收流体使其再用于处理其它衬底。在一个实施方式中，可以将腔室 190 设计成没有卡盘机构的形式。腔室 190 可有利地用于无电淀积铜导电层，原因是铜无电淀积主要是只发生在催化层或金属表面上。

图 2—图 12 的腔室可适于处理 200 mm 的衬底、300 mm 的衬底或任何尺寸的衬底。所示的腔室是用于处理一个衬底的。然而，该腔室可以适于批量处理。该腔室可适于一次使用流体或可适于再循环再用于大量衬底然后废弃的流体。例如，在一个实施方式中，适于再循环流体的腔室包括在处理期间选择地转移被再利用的某些流体的排放管。如果腔室适于再循环流体，则流体线路应该被漂洗，以便防止在流体线路中淀积和阻塞。尽管已经利用某些元件和特征介绍了腔室的实施方式，应该理解腔室可具有来自于不同实施方式的这些元件和特征的组合。

淀积催化层和 / 或导电材料层的工艺可包括在热退火室中对衬底进行退火。加温退火处理室一般在本领域是公知的，并且通常在衬底处理系统中使用快速热退火室，以便增强淀积材料的性能。本发明试图利用各种热退火室设计，包括扩热板设计、热灯设计和炉子设计，以便提高无电淀积的结果。一种特殊的炉子设计包括在炉子室的加热区使用加热气体，以便对衬底进行退火。炉子室还包括冷却区。通过将衬底放在炉子室的冷却区中的起模顶杆上而将衬底传送到炉子室。然后衬底被起模顶杆升高到加热区并对其进行退火。然后，衬底下降回到冷却区，使衬底冷却。

用于本发明的一种特殊的热退火室是可从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得的 xZTM 室。图 13 示出了快速热退火

室的一个实施方式的示意剖面图。RTA 900 腔室限定了壳体 902 并包括加热器板 904、加热器 907 和多个衬底支撑柱 906。壳体 902 由基座 908、侧壁 910 和顶部 921 限定。优选地，冷却板 913 设置在壳体的顶部 912 的下面。优选地，反射器绝缘盘 914 设置在基座 908 上的壳体 902 的内部。反射器绝缘盘 914 通常由可承受高温（即大于约 500°C）的材料制成，并用作加热器 907 和壳体 902 之间的热绝缘体。盘 914 还可用反射材料如金涂敷，从而将热量反射回到加热器板 904 上。

加热器板 904 优选具有比正在系统中处理的衬底大的质量，并优选由如碳化硅、石英或不与 RTA 室 900 中的任何环境气体反应或不与衬底材料反应的其它材料等材料制成。加热器 907 通常包括电阻加热元件或传导 / 辐射热源并设置在加热器板 904 和反射器绝缘盘 914 之间。加热器 907 连接到电源 916，电源 916 提供加热加热器 907 所需的能量。优选地，热电偶 920 设置在导管 922 中，穿过基座 908 和盘 914 设置，并延伸到加热器板 904 中。热电偶 920 连接到控制器（即下述系统控制器）并向控制器输送温度测量值。然后控制器根据温度测量值和所希望的退火温度增加或减少由加热器 907 提供的热量。

壳体 902 优选包括冷却室 918，该冷却室 918 设置在壳体 902 的外部并与侧壁 910 热接触以便冷却壳体 902。设置在顶部 912 的内表面上的冷却板 913 冷却靠近冷却板 913 设置的衬底。

RTA 室 900 包括设置在壳体 902 的侧壁 910 上的槽阀 922，以便于利用装载站传送机械手将衬底送进和送出 RTA 室。槽阀 922 选择性地密封壳体的侧壁 910 上的开口 924，该开口 924 与装载站连通。

衬底支撑柱 906 优选包括由耐高温材料制成的远端锥形部件。每个衬底支撑柱 906 设置在管形导管 926 内，该管形导管优选由耐热和抗氧化材料制成，并且延伸穿过加热器板 904。衬底支撑柱 906 连接到用于以均匀方式移动衬底支撑柱 906 的提升板 928。提升板 928 通过提升轴 932 固定到激励器 930 如步进电机上，其中提升轴 932 移动提升板 928 以便于在 RTA 室内的各个垂直位置上定位衬底。提升轴 932 穿过壳体 902 的基座 908 延伸并由设置在提升轴周围的密封凸缘 934 来密封。

为将衬底传送到 RTA 室 900 中，槽阀 922 打开，并且装载站传送

机械手，使衬底设置在其上的自动叶片延伸穿过开口 924 并进入 RTA 室。装载站传送机械手的自动叶片将衬底定位于加热器板 904 上的 RTA 室中，并且衬底支撑柱 906 向上延伸，升高自动叶片上的衬底。然后自动叶片从 RTA 室缩回，槽阀 922 闭合该开口。然后衬底支撑柱 906 缩回，将衬底降低到距离加热器板 904 预定距离的位置。任选地，衬底支撑柱 906 可完全缩回，从而使衬底直接与加热器板接触。

优选地，气体入口 936 穿过壳体 902 的侧壁 910 设置，在退火处理工艺期间允许选择的气体流进 RTA 室 900 中。气体入口 936 通过用于控制流进 RTA 室 900 的气体的阀门 940 连接到气体源 938。气体出口 942 优选设置在壳体 902 的侧壁 910 的较低部分以排除 RTA 室的气体并优选连接到减压 / 检测阀 944，以便防止气体从腔室的外部回流。任选地，气体出口 942 连接到真空泵（未示出），以便在退火处理期间使 RTA 室排气到所希望的真空度。RTA 室在于 1999 年 3 月 5 日申请的、标题为“Apparatus for Electro Chemical Deposition of Copper Metallization with the Capability of In-Situ Thermal Annealing”的共同审查中美国专利申请 09/263126 中有进一步的说明，将其列于此以参考与本发明一致的内容。

图 14 示出了在淀积催化层和无电淀积导电材料层中使用的无电淀积系统平台 200 的一个实施方式的示意性俯视图。具有淀积单元的无电淀积系统平台 200 也在于 1999 年 4 月 8 日申请的、标题为“Electro-Chemical Deposition System”的共同审查中的美国专利申请 09/289,074、以及在于 1999 年 3 月 5 日申请的、标题为“Apparatus for Electro Chemical Deposition of Copper Metallization with the Capability of In-Situ Thermal Annealing”的共同审查中的美国专利申请 09/263,126 中有介绍，将两者都列于此以参考与本发明一致的内容。

无电淀积系统平台 200 一般包括装载站 210、热退火室 211、主机架 214 和电解液补充系统 220。主机架 214 一般包括主机架传送站 216、旋转漂洗干燥（SRD）站 212 和六个处理单元 240。主机架 214 包括基座 217，该基座 217 具有用于支撑完成淀积处理所需的各种站的断路器。电解液补充系统 220 与主机架 214 相邻设置并连接到处理单元 240，以便单独地循环用于无电淀积处理的电解液。无电淀积系统平台 200

还包括用于给该系统提供电力的电源站 221 和控制系统 222, 该控制系统 222 通常包括可编程微处理器。

装载站 210 优选包括一个或多个衬底盒接收区 224、一个或多个装载站传送机械手 228 和至少一个衬底定向器 230。包含在装载站 210 中的大量衬底盒接收区、装载站传送机械手 228 和衬底定向器可根据系统的所希望产量来构造。如一个实施方式所示, 装载站 210 包括两个衬底盒接收区 224、两个装载站传送机械手 228 和一个衬底定向器 230。含有衬底 234 的衬底盒 232 被装载到衬底盒接收区 224 上, 以便将衬底 234 引入到无电淀积系统平台中。装载站传送机械手 228 在衬底盒 232 和衬底定向器 230 之间传送衬底 234。装载站传送机械手 228 包括本领域公知的典型传送机械手。衬底定向器 230 将每个衬底 234 定位于所希望的方向, 以便保证适当地处理衬底。装载站传送机械手 228 还在装载站 210 和 SRD 站 212 之间以及装载站 210 和热退火室 211 之间传送衬底。装载站 210 优选还包括根据需要用于暂时储存衬底的衬底盒 231, 以便于穿过该系统有效地传送衬底。

主机架传送机械手 242 可设置在主机架 214 的中心。主机架传送机械手 242 用于在附着于主机架站上的不同站之间传送衬底, 这些不同站包括处理站和 SRD 站。主机架传送机械手 242 包括可彼此相对独立地移动的多个自动臂 2404。主传送机械手 242 能在附着于主机架上的不同站之间传送衬底。

快速热退火 (RTA) 室 211 优选连接到装载站 210, 利用装载站传送机械手 228 将衬底送进和送出 RTA 室 211。无电淀积系统优选包括设置在装载站 210 的相对侧的两个 RTA 室 211, 与装载站 210 的对称设计相对应。

SRD 站 212 包括一个或多个 SRD 模块 236 和一个或多个衬底穿过盒 238。优选地, SRD 站 212 包括对应大量与装载站传送机械手 228 的数目相应的两个 SRD 模块 236, 衬底穿过盒 238 设置在每个 SRD 模块 236 的上方。衬底穿过盒 238 便于在装载站 210 和主机架 214 之间传送衬底。衬底穿过盒 238 提供到和从主机架传送站 216 中的装载站传送机械手 228 和传送机械手 242 两者的访问。

在无电淀积系统的一个实施方式中, 六个处理单元 240 包括用于

淀积催化层的两个无电淀积室（如参照图 2—图 12 所述的室）和用于淀积导电材料层的四个无电淀积室（如参照图 2—图 12 所述的室）。在另一实施方式中，六个处理单元 240 包括六个两用无电淀积室，它们适于通过无电淀积法淀积催化层和导电材料层（如参照图 2—图 12 所述的室）。在又一实施方式中，六个处理单元 240 中的至少一个包括用于淀积导电材料层的电镀室。例如，该系统可包括用于淀积催化层的两个无电淀积室（如参照图 2—图 12 所述的室）、用于淀积导电材料层的两个无电淀积室（如参照图 2—图 12 所述的室）、以及用于淀积导电材料层的两个电镀室。或者，该系统可包括适于淀积催化层和导电材料层的四个两用无电淀积室以及用于淀积导电材料层的两个电镀室。

图 15 示出了在无电淀积催化层和无电淀积导电材料层时使用的无电淀积系统平台 300 的另一实施方式的示意性俯视图。无电淀积系统平台 300 一般包括盒 302、适于淀积催化层的无电淀积室 304（如参照图 2—图 12 所述的室）、适于淀积导电材料层的无电淀积室 306（如参照图 2—图 12 所述的室）、SRD 室 308 以及退火室 310（如参照图 13 所述的室）。一个或多个传送机械手 312 可设置在平台 300 的中心，用于在不同室之间传送衬底以及向和从盒 302 传送衬底。

在淀积催化层和无电淀积导电材料层时使用的无电淀积系统平台（未示出）的另一实施方式包括用于淀积催化层的两个无电淀积室、用于淀积导电材料层的四个无电淀积室以及用于淀积导电材料层的四个电镀室。

无电淀积催化层的方法

这里所述的室和平台可用于执行各种处理。下面介绍示例性的处理。在一个实施方式中，催化层的无电淀积包括使衬底结构与包括胶体的无电淀积水溶液接触，其中所述胶体包括：1) 贵金属离子、半贵金属离子或其组合；2) IV 族金属离子，如锡离子。在另一实施方式中，催化层的无电淀积包括使衬底结构与 IV 族金属离子如锡离子的无电淀积水溶液接触，然后使衬底结构与包括贵金属离子、半贵金属离子或其组合的无电淀积水溶液接触。贵金属的例子包括金、银、铂、钯、铱、镱、汞、钨和钼。优选地，本方法中使用的贵金属包括钯或铂，

贵金属最优选包括钯。半贵金属的例子包括铁、钴、镍、铜、碳、铝和钨。优选地，在本发明中使用的半贵金属包括钴、镍或钨。IV族金属的例子包括锡、钛和锆。优选地，本方法中使用的IV族金属包括锡。

贵金属 / 半贵金属（这里使用的“贵金属 / 半贵金属”指的是贵金属和 / 或半贵金属）和IV族金属可添加到作为无机和 / 或有机盐的无电淀积溶液中。可使用的盐的例子包括氯化物、溴化物、氟化物、氟硼酸盐、碘化物、硝酸盐和硫酸烟。优选地，金属盐是氯化物，如氯化钯（ PdCl_2 ）、氯铂酸（ H_2PtCl_6 ）以及氯化锡（ SnCl_2 ）。

在一个实施方式中，无论IV族金属和贵金属 / 半贵金属离子是分开淀积还是作为胶体一起淀积，在无电淀积中使用的IV族金属离子与贵金属 / 半贵金属离子的比例在大约1:1到大约40:1之间。优选地，用于淀积催化层的无电淀积溶液是酸性的。可使用的酸包括盐酸（ HCl ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、氟硼酸（ HBF_4 ）、碘酸（ HI ）以及乙酸（ CH_3COOH ）。优选地，使用盐酸。用于淀积催化层的无电淀积溶液还可包括其它添加剂，如表面活性剂和湿润剂。在一个实施方式中，用于淀积催化层的无电淀积溶液具有小于或等于大约1的初始PH值。在一个特殊实施方式中，用于淀积催化层的无电淀积溶液包括：在大约0.3 g/L到大约1.4 g/L之间的Pd；在大约15 g/L到大约60 g/L的Sn或优选在25到大约30 g/L的Sn；以及大约20%到大约60%体积的强酸，如盐酸，或优选30%到40%体积的强酸，如盐酸。用于淀积催化层的典型的无电淀积溶液可从位于West Haven, CT的Enthone-OMI公司获得。

催化层的无电淀积方法的一个实施方式包括在大约20°C和大约150°C之间的反应温度下使衬底结构与包括贵金属离子和 / 或半贵金属离子以及IV族金属离子的无电淀积溶液接触。对于淀积钯和锡，最佳反应温度在大约20°C和大约80°C之间，反应温度处于大约40°C和大约60°C之间是更优选的。在无电淀积期间使用的溶液量可根据使用的无电淀积设备以及被处理的衬底尺寸而改变。在一个实施方式中，对于200 mm晶片，使用大约3 ml至大约200 ml之间的无电淀积溶液。反应温度指的是溶液和 / 或衬底的温度，因为反应温度可通过加热溶液、加热衬底或加热溶液和衬底来提供。衬底与无电淀积溶液接触的

时间可改变。例如，包括高浓度贵金属 / 半贵金属离子和 IV 族金属离子的无电淀积溶液可以在较短时间内在高温下使用，以便淀积预定厚度的催化层。包括低浓度贵金属 / 半贵金属离子的无电淀积溶液可以在低温下在长时间内使用，以便淀积相同厚度的催化层。在一个实施方式中，使衬底结构与无电淀积溶液接触可以在至少 5 秒的时间内进行，优选在大约 30 秒到大约 120 秒之间进行。可以使衬底结构与无电淀积溶液接触以便淀积至少单层厚度的催化层。在一个实施方式中，淀积的催化层的厚度在大约 5 埃到大约 100 埃之间。

催化层的无电淀积的另一实施方式包括使衬底结构与贵金属 / 半贵金属离子和 IV 族金属离子的分开的无电淀积溶液接触。利用分开无电淀积溶液的催化层的无电淀积的一个实施方式包括首先使衬底结构与包括 IV 族金属离子如锡离子的无电淀积溶液接触，然后使衬底结构与包括贵金属离子、半贵金属离子或其组合的无电淀积溶液接触。可以在大约 20°C 到大约 150°C 之间、优选在大约 20°C 到约 50°C 之间、更优选在大约 20°C 到大约 40°C 之间的反应温度下，使衬底与包括 IV 族金属离子如锡的无电淀积溶液接触。在一个实施方式中，对于 200 mm 晶片，使用大约 3 ml 至大约 200 ml 之间的无电淀积溶液。衬底结构与包括 IV 族金属离子的无电淀积溶液的接触可以在至少 5 秒的时间、优选在大约 30 秒到大约 120 秒之间的时间内进行。然后可任选地用至少一种漂洗液漂洗衬底。漂洗液可包括去离子水、热去离子水、腐蚀性溶液（酸或碱溶液）、热腐蚀性溶液、盐溶液或热盐溶液。然后，在大约 20°C 到约 150°C 之间的反应温度下使衬底与包括贵金属离子、半贵金属离子或其组合的无电淀积溶液接触。对于钯的淀积，最佳反应温度在大约 20°C 和约 80°C 之间，更优选在大约 40°C 和约 60°C 之间。在一个实施方式中，对于 200 mm 的晶片，使用大约 3 ml 至大约 200 ml 之间的无电淀积溶液。衬底结构与包括贵金属离子、半贵金属离子或其组合的无电淀积溶液的接触可以在至少 5 秒时间内、优选在大约 30 秒到大约 120 秒之间的时间内进行。可使衬底结构与分开的无电淀积溶液接触，以便淀积具有至少单层厚度并包括贵金属和 / 或半贵金属和 IV 族金属的催化层。在一个实施方式中，贵金属 / 半贵金属和 IV 族金属组合后的厚度为大约 5 埃到大约 100 埃。

在催化层已经淀积之后，可用至少一种漂洗液漂洗催化层，所述漂洗液包括去离子水、热去离子水、腐蚀性溶液（酸或碱溶液）、热腐蚀性溶液、盐溶液或热盐溶液。优选地，使用热去离子水，并优选在从大约 40°C 或大约 70°C 的下限到大约 90°C 或大约 100°C 的上限之间的温度下使用，从任何下限到任何上限的范围都属于本发明的范围。一种优选的范围是在大约 40°C 到大约 90°C 的范围内。该方法还包括在用去离子水如热去离子水漂洗衬底之后用酸性溶液漂洗衬底。用于漂洗衬底的酸性溶液的一个例子包括具有大约 5% 到大约 20% 体积的强酸如 HCl 的溶液。该酸性溶液被认为是可用于形成更容易漂洗的氢氧化锡。在另一实施方式中，代替用去离子水漂洗和然后用酸性溶液漂洗，该方法可包括用酸性溶液漂洗之后，用去离子水如热去离子水漂洗。然后，可进一步用碱性溶液漂洗催化层，以便制备用于利用碱性无电淀积溶液淀积导电材料层的衬底。

淀积催化层的方法可包括在无电淀积催化层期间向衬底结构的导电部分（即籽晶层）施加偏压，如 DC 偏压。该偏压被认为是有助于除去在淀积处理期间形成在催化层中的被捕获的氢气。

该方法还包括在大约 100°C 到大约 400°C，优选为大约 100°C 到大约 300°C 的温度下对催化层进行退火（即加热）。该退火可以在真空下进行，优选在低于 1 毫米的压力下进行。或者，该退火可以在气体氛如一种或多种惰性气体（如氩气、氦气）、氮气、氢气和其混合气体的气体氛下进行。在一个实施方式中，退火在至少大约 1 分钟的时间内进行。在另一实施方式中，退火在大约 1 到大约 10 分钟的时间内进行。优选地，退火是通过快速热退火工艺进行的。对衬底进行退火被认为是促进了催化层在阻挡层上、在籽晶层上或在衬底结构上的粘接。该退火还被认为是有助于除去在淀积期间在催化层中形成的氢气。

淀积催化层的方法可以在上述无电淀积室（一个或多个）中进行。在一个实施方式中，催化层可以在无电淀积室中退火，或者可以在分开的退火室中退火。在另一实施方式中，催化层的漂洗可以在无电淀积室中进行，或者在分开的室中进行。

在不限于特殊理论的情况下，催化层催化后来的导电材料层如铜层的无电淀积的机理被认为是涉及形成贵金属 / 半贵金属和 IV 族金属

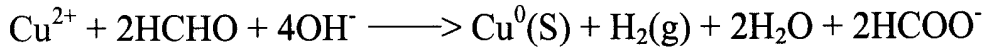
的金属络合物，如 Pd/Sn 络合物，而不管贵金属 / 半贵金属和 IV 族金属是一起淀积还是分开淀积。贵金属 / 半贵金属和 IV 族金属络合物被认为是在处理液中作为胶体形成，其中中心部分包括大部分的贵金属 / 半贵金属，外壳部分包括 IV 族层，如锡层。外壳的粘接性能使胶体附着于衬底上。外壳的电荷防止胶体聚集，允许胶体颗粒独立地附着于衬底。淀积催化层的反应温度被认为是有助于控制淀积速度。如果反应温度太低，则催化层的淀积速度太慢，并且将降低穿过该系统的衬底产量。如果反应温度太高，催化层的淀积速度太快，这将引起杂质在淀积期间结合到催化层中。

此外，还认为金属络合物芯必须暴露于后续的导电材料层的无电淀积。通过漂洗掉贵金属/半贵金属芯周围的一些 IV 族金属如 Sn，热去离子漂洗之后进行酸性漂洗被认为是对于暴露所述芯是有效的。作为选择或附加地，热去离子漂洗之后进行酸性漂洗被认为是可以漂洗掉再淀积在衬底上的 IV 族金属和贵金属/半贵金属，从而形成用于后续的导电材料层的无电淀积的活性表面。

导电材料层的无电淀积方法

可以通过使衬底结构与包含导电金属离子水溶液和还原剂的无电淀积溶液接触，将导电材料层 26（图 1A-1D）如铜层淀积在催化层 24（图 1A-D）上。在一个实施方式中，用于无电淀积铜的溶液包括作为要淀积的铜源的铜盐，如硫酸铜（ CuSO_4 ）、氯化铜、碘化铜。由于铜趋于在 pH3.5 以上沉淀，因此该溶液可包括络合剂或螯合剂，用以形成金属络合物并防止氢氧化铜沉淀。络合或螯合剂的例子包括酒石酸盐、EDTA、胺、氨基聚乙酸、内消旋赤藓醇、羟基乙酸和柠檬酸。该溶液还可包括还原金属离子的还原剂。还原剂的例子包括甲醛、羟基乙酸、乙醛酸、抗坏血酸和连二磷酸钠。该溶液还可包括 pH 调节剂。PH 调节剂包括氢氧化钠、钾和氢氧化铵。该溶液还可包括稳定剂，如巯基苯并噻唑、硫脲(thiourea)、氰化物(cyanide)、五氧化钒、甲基丁醇(methyl butynol)和硒化合物。该溶液可包括其它添加剂以提高淀积性能（如提高延展性）。添加剂的例子包括氰化钠、五氧化钒、砷酸钠(sodium arsenite)和聚乙二醇。基本成分之间的典型化学反应可表示如下：

在催化表面存在：



这种反应将两个电子传输个铜离子并在催化表面上淀积铜，反应产生了副产物氢气。

在一个方案中，可以在使用时混合无电淀积溶液。例如，无电淀积可分为两种溶液。第一种溶液可包括铜盐、络合剂、添加剂和稳定剂。第二种溶液可包括还原剂和 PH 调节剂。第一种溶液和第二种溶液恰好要在分散到衬底上之前混合，从而保持无电淀积溶液的活性。

一种典型的溶液包括 0.02 摩尔/升到大约 0.4 摩尔/升的铜盐、作为络合剂的 0.04 摩尔/升到大约 0.2 摩尔/升的乙二胺四乙酸 (EDTA)、用于输送 OH⁻ 以便实现优选在大约 11 以上的 PH 值的 0.45 摩尔/升到大约 0.6 摩尔/升的氢氧化钠、作为还原剂的 0.06 摩尔/升到大约 1.0 摩尔/升的甲醛 (HCHO)。在一个实施方式中，将溶液的 PH 值调节到大约 11 以上。在另一实施方式中，为了解决后来的酸性电镀槽的集成问题，将无电淀积溶液调节到酸性 PH 值，用于后续的在由无电淀积法淀积的导电材料上电镀导电材料。

在一个实施方式中，使衬底结构与无电铜溶液接触可以在大约 20°C 和大约 100°C 之间的反应温度下进行，优选在大约 40°C 到大约 80°C 之间的温度下进行。在无电淀积期间使用的溶液量可以根据使用的无电淀积设备和要处理的衬底的尺寸而改变。在一个实施方式中，对于 200 mm 的晶片，使用大约 10 ml 到大约 400 ml 之间的溶液。使衬底结构与无电铜溶液接触可以至少 5 秒种。如果用作籽晶层的话，可使衬底结构与无电铜溶液接触大约 45 秒到大约 120 秒的时间，以便淀积厚度小于 500 埃，并且优选在大约 50 埃到大约 300 埃之间的铜层。或者，可以进行无电铜淀积，从而淀积铜层以填充结构，如厚度高达 1 微米或以上。如果用于填充结构，则无电铜溶液还可包括添加剂如促进剂、抑制剂、以及匀平剂，用以帮助从下向上填充结构。淀积之后，可漂洗衬底的表面，如用去离子水漂洗，从而除去残留的无电淀积溶液，然后烘干。导电层的漂洗可以在无电淀积室中进行，或者可以在分开的腔室如 SRD 室中进行。

淀积导电层的方法可包括在淀积导电层期间给衬底结构施加偏

压，如 DC 偏压。该偏压被认为是有助于除去在淀积工艺期间形成在导电层中的被捕获氢气。在一个实施方式中，电源耦合到衬底的导电部分，如 PVD 铜籽晶层，从而给衬底结构施加偏压。在一个实施方式中，电源的正极可耦合到衬底，电源的负极可耦合到与衬底上的无电淀积铜溶液接触的电极。正极给衬底结构提供正向偏压而给电极提供负向偏压。这种偏压有助于从无电淀积铜层除去正的氢离子，原因是正衬底结构排斥正氢离子而电极的负偏压吸引正氢离子。在一个实施方式中，电源提供小于+0.337V 的电池电压，从而防止铜层发生除镀。在另一实施方式中，电源的极性可以相反，从而防止导电铜层发生除镀。

在另一实施方式中，电源的负极可耦合到衬底上，电源的正极可耦合到与无电铜溶液接触的电极。可向衬底结构施加偏压，帮助“跳跃启动”铜的无电淀积工艺。电源可提供小于或大于+0.337V 的电池电压，以便“跳跃启动”铜的无电淀积工艺。在一个实施方式中，在无电淀积工艺期间在较短时间内施加偏压，例如在大约一毫秒到小于大约 1 秒的时间之间。在另一实施方式中，可以在较长的时间内加偏压，例如在大于大约 1 秒到大约无电淀积工艺的持续时间之间的时间内施加偏压。

该方法还包括在大约 100°C 到大约 400°C 之间、优选在大约 100°C 到大约 300°C 之间的温度下对衬底进行退火（即加热）。该退火可以在真空下、优选在低于 1 毫米的压力下进行。作为选择，退火可以在气体氛下进行，如惰性气体、氮气、氢气和其混合气体的气体氛。在一个实施方式中，退火在至少大约 1 分钟的时间内进行。在另一实施方式中，退火是在大约 1 到大约 10 分钟之间的时间内进行的。优选地，退火是通过快速热退火工艺进行的。

在一个实施方式中，退火是在两步处理中进行的。第一，在没有氢气氛的情况下对衬底进行退火，从而除去在铜导电层中形成的氢。第二，在从腔室移走之前，在氢气氛中进行退火，以便减少从铜导电层上形成的氧化铜的量。

除了在淀积催化层之后的退火之外或作为选择，还可进行退火。优选地，进行导电层的退火而不是催化层的退火。对衬底进行退火被

认为是促进了导电层的粘接。退火还被认为是有助于除去在淀积期间在无电铜层中的被捕获的氢气。此外，通过除去导电材料层中的氢空隙除去捕获的氢气被认为是降低了导电材料层的电阻率。退火还被认为促进了铜导电层的再结晶。

催化层的电镀

催化层还可以通过电镀来淀积。能通过电镀工艺淀积催化层的设备的一个实施方式是从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得的 ELECTRA CUTM ECP 平台。该电镀设备在于 1999 年 4 月 8 日申请的、标题为“Electro-Chemical Deposition System”的美国专利申请序号 09/289,074 中有更详细的说明，将其列于此以参考与本申请一致的内容。电镀包括在阳极和作为阴极的衬底之间通电流，其中这些电极位于含有金属离子的电化学槽中，从而在衬底上淀积金属或合金层。

通过电镀淀积的催化层可包括贵金属、半贵金属、其合金或其组合。优选地，通过电镀淀积的催化层包括钴、钨、铂、镍、钨、其合金和其组合。包含合金的催化层的一个实施方式包括钴-镍、钴-钨和钴-钨。电镀溶液通常包括作为金属盐的希望电镀的金属的金属离子，如金属硫酸盐、金属氯化物、金属氨基磺酸盐及其组合。通常，电镀溶液还包括酸、盐、其它电解质和其它添加剂。催化层的电子淀积还包括对衬底进行退火。

催化层的化学汽相淀积

催化层还可通过化学汽相淀积法来淀积。能化学汽相淀积催化层的腔室的例子是从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得的 CVD TxZTM 腔室。一般情况下，化学汽相淀积包括使用载体气体将金属前体输送到腔室中。金属前体发生化学反应，从而在衬底表面上淀积金属膜。化学汽相淀积还可包括利用等离子体以助于在衬底表面淀积金属膜。通过化学汽相淀积法淀积的催化层可包括贵金属、半贵金属，其合金或其组合。催化层的化学汽相淀积还可包括对衬底进行退火。

导电材料层的电镀

在一个实施方式中，导电材料层 26 如铜层可以通过在催化层 24 上电镀来淀积。在另一实施方式中，可通过在催化层上进行导电材料的无电淀积之后进行导电材料的电镀来淀积导电材料层 26。

能通过电镀工艺淀积导电材料的设备是 ELECTRA CUTM ECP 平台。该电镀设备在于 1999 年 4 月 8 日申请的、标题为“Electro-Chemical Deposition System”的美国专利申请序号 09/289,074 中有更详细的说明，将其列于此以参考与本申请一致的内容。电镀包括通过在含有导电材料离子的电化学槽中给阳极和作为阴极的衬底之间施加电流，在衬底上淀积一层导电材料。

用于在含有可消耗阳极的系统中淀积铜层的典型电镀化学技术在于 1999 年 2 月 5 日申请的、标题为“Electrodeposition Chemistry For Improved Filling Of Apertures”的处于共同审查中的美国申请序号 09/245,780 中有更详细的说明，将其列于此以参考与本申请一致的内容。典型的电镀方法还在 2000 年 9 月 5 日授权公布的、标题为“Electro Deposition Chemistry”的美国专利号 6,113,771 中有介绍，将其列于此以参考与本申请一致的内容。

通常情况下，在衬底结构上电镀导电材料层的方法包括将衬底结构连接到电源的负极端，将衬底结构和阳极放在包含金属离子和支持电解质的溶液中，向衬底结构上电镀来源于溶液中的金属离子的金属。

导电材料层的化学汽相淀积

在一个实施方式中，导电材料层 26 如铜层可通过在催化层 24 上进行化学汽相淀积来淀积。在另一实施方式中，可通过在催化层上无电淀积导电材料之后化学汽相淀积导电材料来淀积导电材料层 26。

能通过化学汽相淀积工艺淀积导电材料层的设备是从加利福尼亚的 Santa Clara 的应用材料有限公司获得的 CVD Cu 腔室。用于淀积铜层的典型化学汽相淀积工艺在 2000 年 8 月 29 日授权公布的、标题为“CVD method of deposition copper films by using improved organocopper precursor blend”的美国专利 6,110,530 中有介绍，将其列于此以参考与本申请一致的内容。

一般情况下，导电材料层的化学汽相淀积包括利用载体气体如氩气将金属前体输送到腔室中。铜前体的例子包括铜+2(hfac)₂、Cu+2(fod)₂和络合物铜+1hfac, TMVS (fod是七氟二甲基辛二烯的缩写，hfac是六氟乙酰丙酮化物离子的缩写，TMVS是三甲基乙烯基硅烷的缩写)。金属前体发生化学反应，从而在衬底表面上淀积金属膜。化学汽相淀积还可包括利用等离子体以助于在衬底表面上淀积金属膜。

实施例

在淀积催化层和导电材料层时进行了各种试验。下面介绍一些实施例。

实施例A

在衬底结构上淀积700埃PVD铜籽晶层，其中衬底结构具有0.2微米特征结构，所述特征结构的纵横比为大约5比大约1。通过无电淀积法在大约40°C的反应温度下、在30秒、60秒、120秒或240秒的时间内在PVD铜籽晶层上淀积含有锡和钨的催化层。该催化层是利用含有0.7 g/L的Pd、25-30 g/L的Sn和30%-40%体积的HCl的无电淀积溶液淀积的。衬底的扫描电子显微照片表明，对于在120秒或240秒时间内淀积的催化层，催化层的酸性无电淀积溶液将开始溶解并在PVD铜籽晶层中产生孔。在30秒或60秒内淀积的催化层表现出良好的阶梯覆盖率，而没有在PVD铜籽晶层中产生孔。

实施例B

在具有大约5比大约1的纵横比的0.2微米特征结构的衬底结构上淀积薄PVD铜籽晶层。在30秒时间内、在室温、40°C、60°C或80°C的反应温度下在PVD铜籽晶层上通过无电淀积法淀积包含锡和钨的催化层。该催化层是利用含有0.7 g/L的Pd、25-30 g/L的Sn和30%-40%的HCl的无电淀积溶液淀积的。衬底的扫描电子显微照片表明，对于在室温下淀积的催化层，催化层具有非常粗糙的表面。

实施例C

在具有大约5比大约1的纵横比的0.2微米特征结构的衬底结构上

淀积薄 PVD 铜籽晶层。在 60°C 的反应温度下、在 30 秒时间内通过无电淀积法在薄 PVD 铜籽晶层上淀积包含锡和钯的催化层。该催化层是利用含有 0.7 g/L 的 Pd、25—30 g/L 的 Sn 和 30%—40% 体积 HCl 的 100 ml 无电淀积溶液淀积的。在有些实验中，向 100 ml 无电淀积溶液中添加额外的 5 ml、10 ml 或 20 ml 的浓 HCl。扫描电子显微照片表明，在不用额外的 HCl 淀积的催化层和利用额外的 5 ml、10 ml 或 20 ml HCl 淀积的催化层之间，对铜籽晶层没有太大影响。

实施例D

在具有大约 5 比大约 1 的纵横比的 0.2 微米特征结构的衬底结构上淀积薄 PVD 铜籽晶层。利用含有 0.7 g/L 的 Pd、25—30 g/L 的 Sn 和 30%—40% 体积 HCl 的无电淀积溶液、在大约 40°C 的反应温度下、在 30 秒时间内通过无电淀积法在薄 PVD 铜籽晶层上淀积包含锡和钯的催化层。利用包含铜离子的无电淀积溶液，在 30 秒、60 秒或 120 秒的时间内、在 60°C 的反应温度下在催化层上通过无电淀积法淀积导电材料层。扫描电子显微照片表明，对于在 30 秒或 60 秒内淀积的导电材料层，导电材料层是不连续的。对于在 120 秒内淀积的导电材料层是连续的。

实施例E

在衬底上淀积 TaN 阻挡层。在阻挡层上淀积薄 PVD 铜籽晶层。在 15 秒、30 秒、45 秒或 60 秒的时间内，在大约 60°C 的反应温度下在 PVD 铜籽晶层上通过无电淀积法淀积包含锡和钯的催化层。该催化层是利用含有 0.7 g/L 的 Pd、25—30 g/L 的 Sn 和 30%—40% 体积 HCl 的无电淀积溶液淀积的。在 60°C 下在 120 秒时间内利用无电淀积法在催化层上淀积铜导电材料层。利用俄歇电子光谱仪测量在淀积膜的一定深度下的元素的原子浓度。对于在 15 秒内淀积的催化层上淀积的铜导电材料层，Pd 和 Sn 的原子浓度在膜叠置体的表面上很高，表示催化层具有粗糙表面。对于在 30 秒、45 秒或 60 秒内淀积的催化层上淀积的铜导电材料层，Pd 和 Sn 的浓度在膜叠置体的表面上很低，表明催化层光滑。在不限制于任何特殊理论的情况下，认为淀积催化层需要一定的时间，以便允许 Pd/Sn 颗粒聚结形成平滑表面。

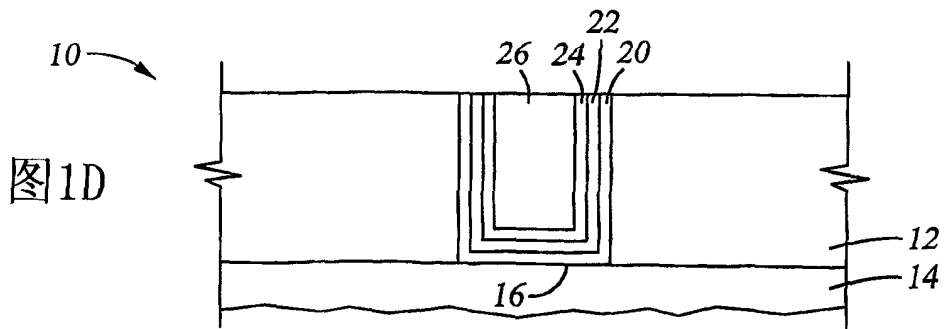
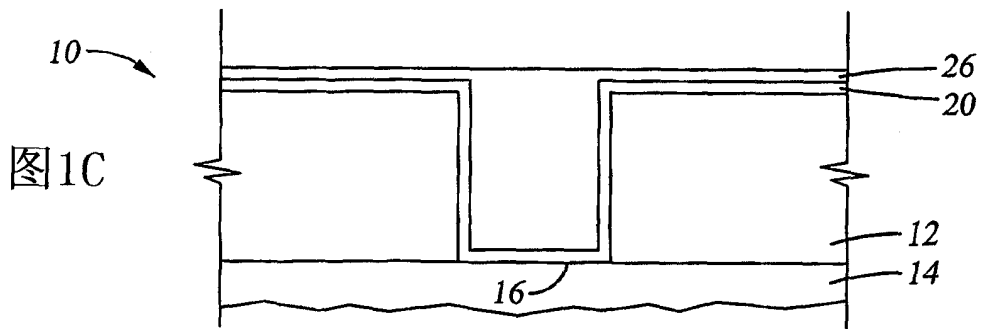
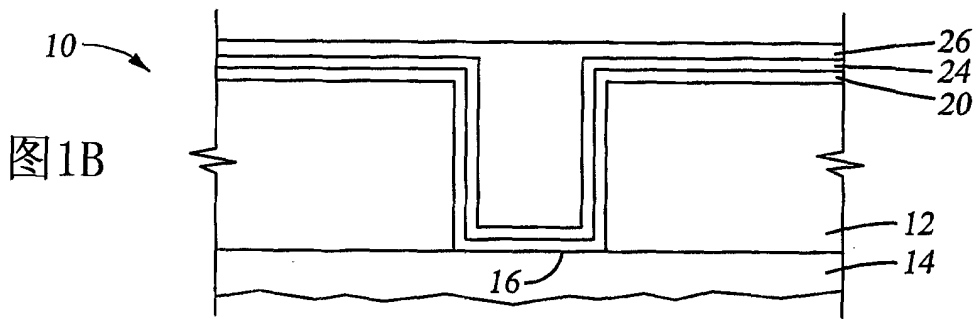
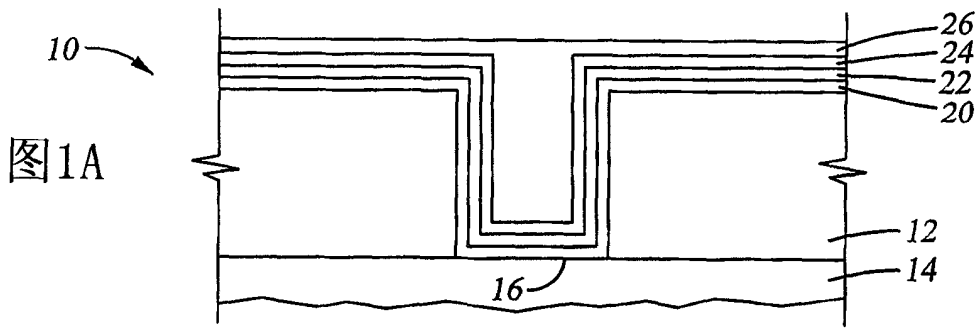
实施例F

在具有大于 6:1、8:1 或 10:1 的纵横比的亚 0.2 微米特征结构的衬底结构上淀积 250 埃 Ta 阻挡层。在阻挡层上淀积 400 埃的 PVD 铜籽晶层。在 40°C 下,在 30 秒内在 Cu 籽晶层上通过无电淀积法淀积 Pd/Sn 催化层。在 60°C 下在 120 秒内通过无电淀积法在催化层上淀积铜导电材料层。扫描电子显微照片表明在亚微米结构上的无电淀积的铜导电材料具有良好的阶梯覆盖率。

实施例G

在具有大于大约 6:1 的纵横比的亚 0.2 微米特征结构的衬底结构上淀积 Pd/Sn 催化层。在该催化层上通过无电淀积法淀积铜导电材料层。通过电镀在铜材料层上淀积第二铜导电材料层。扫描电子显微照片表明特征结构被铜导电材料填充而没有任何孔或缝隙。

前面已经介绍了本发明的实施方式,在不脱离其基本范围的情况下可以设计本发明的其它和进一步的实施方式,本发明的范围由所附权利要求书确定。



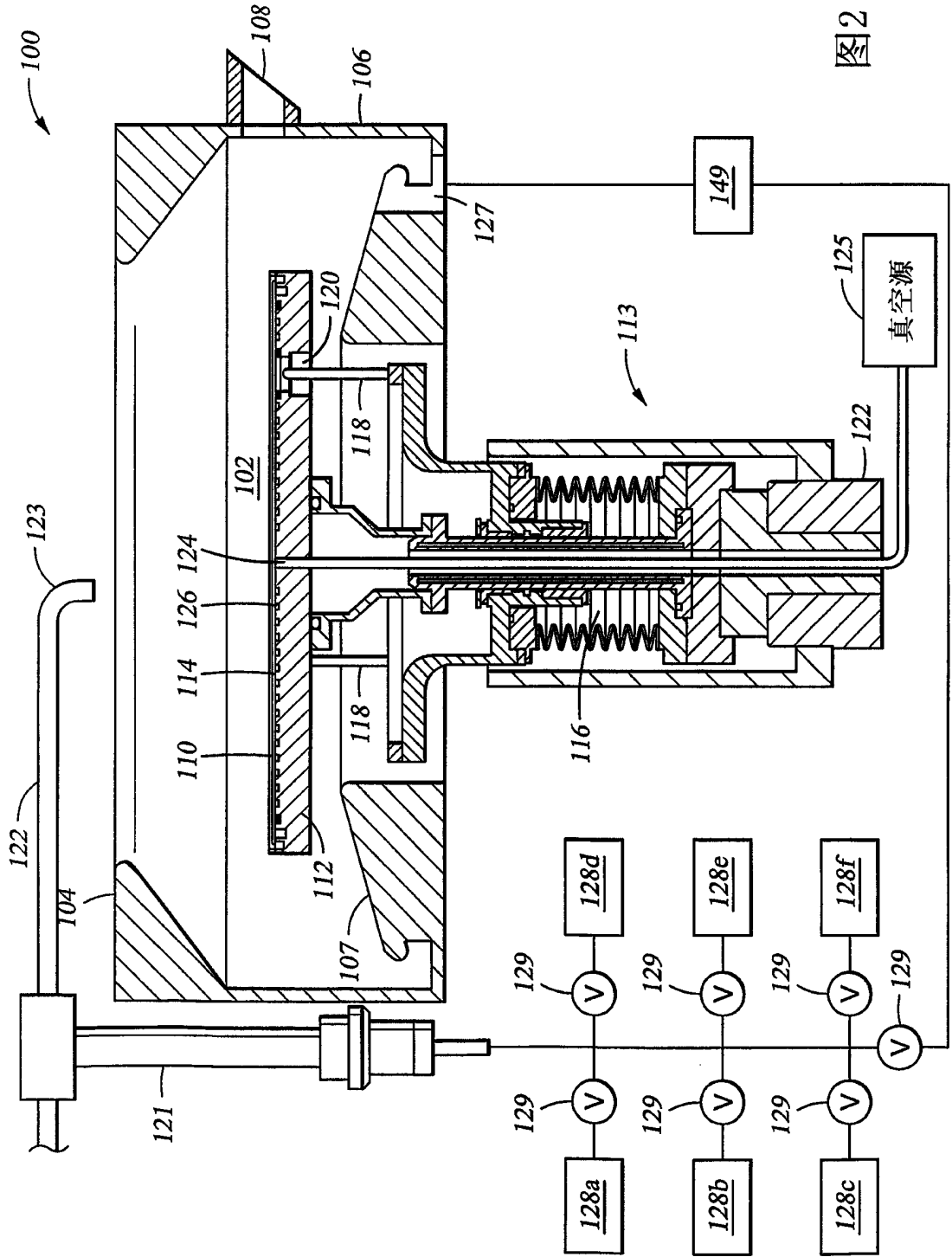


图2

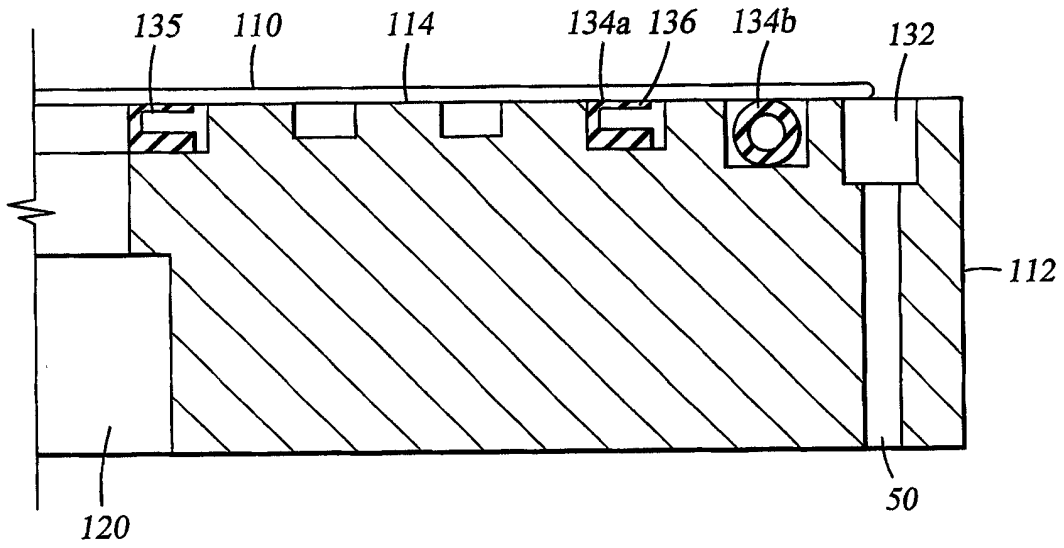


图3A

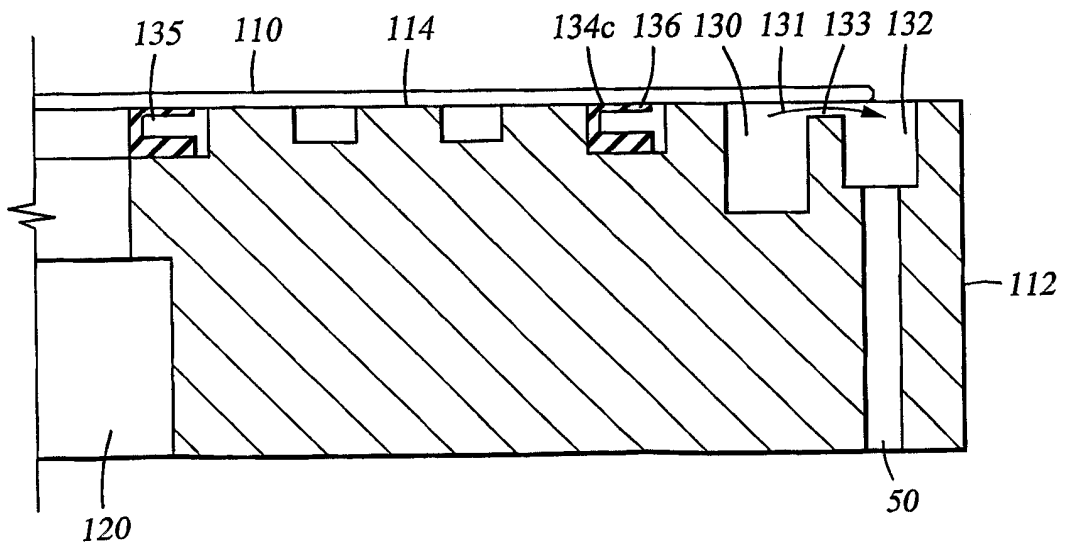


图3B

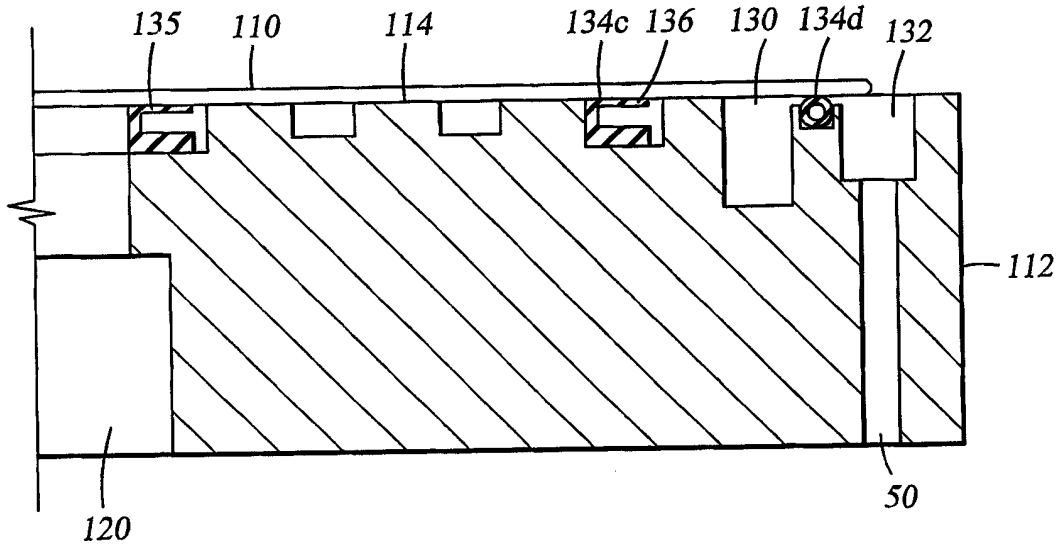


图3C

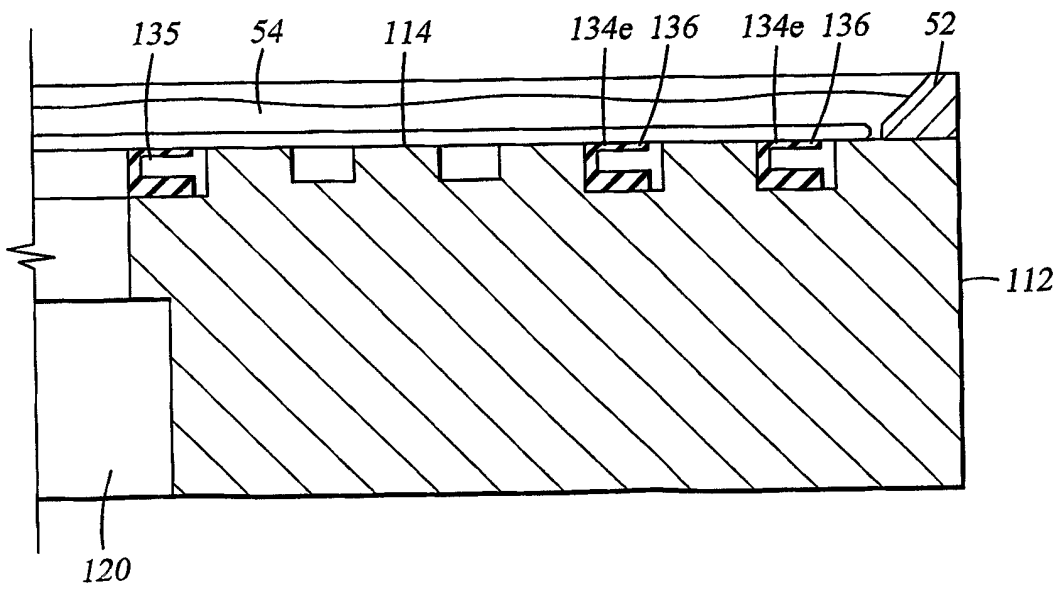


图3D

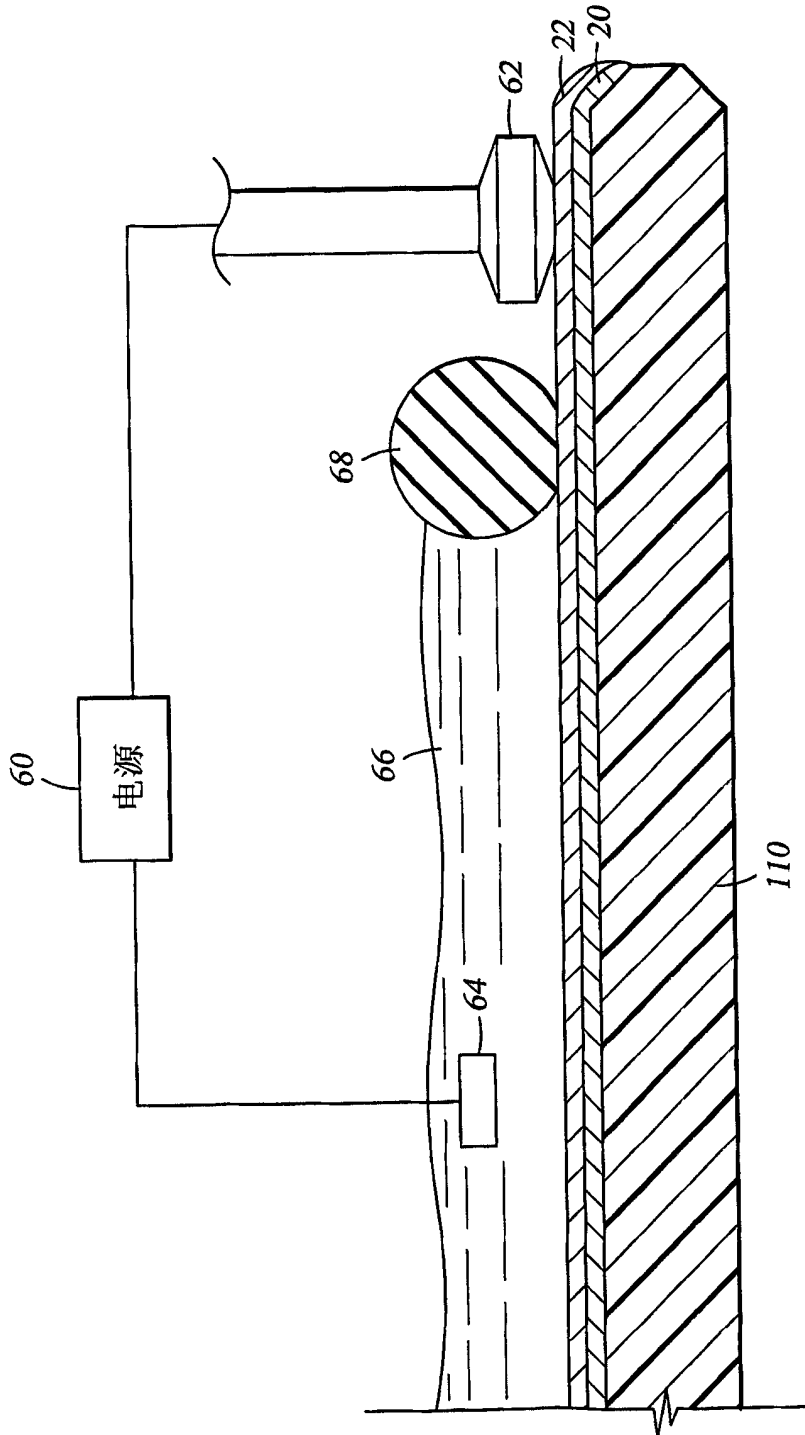
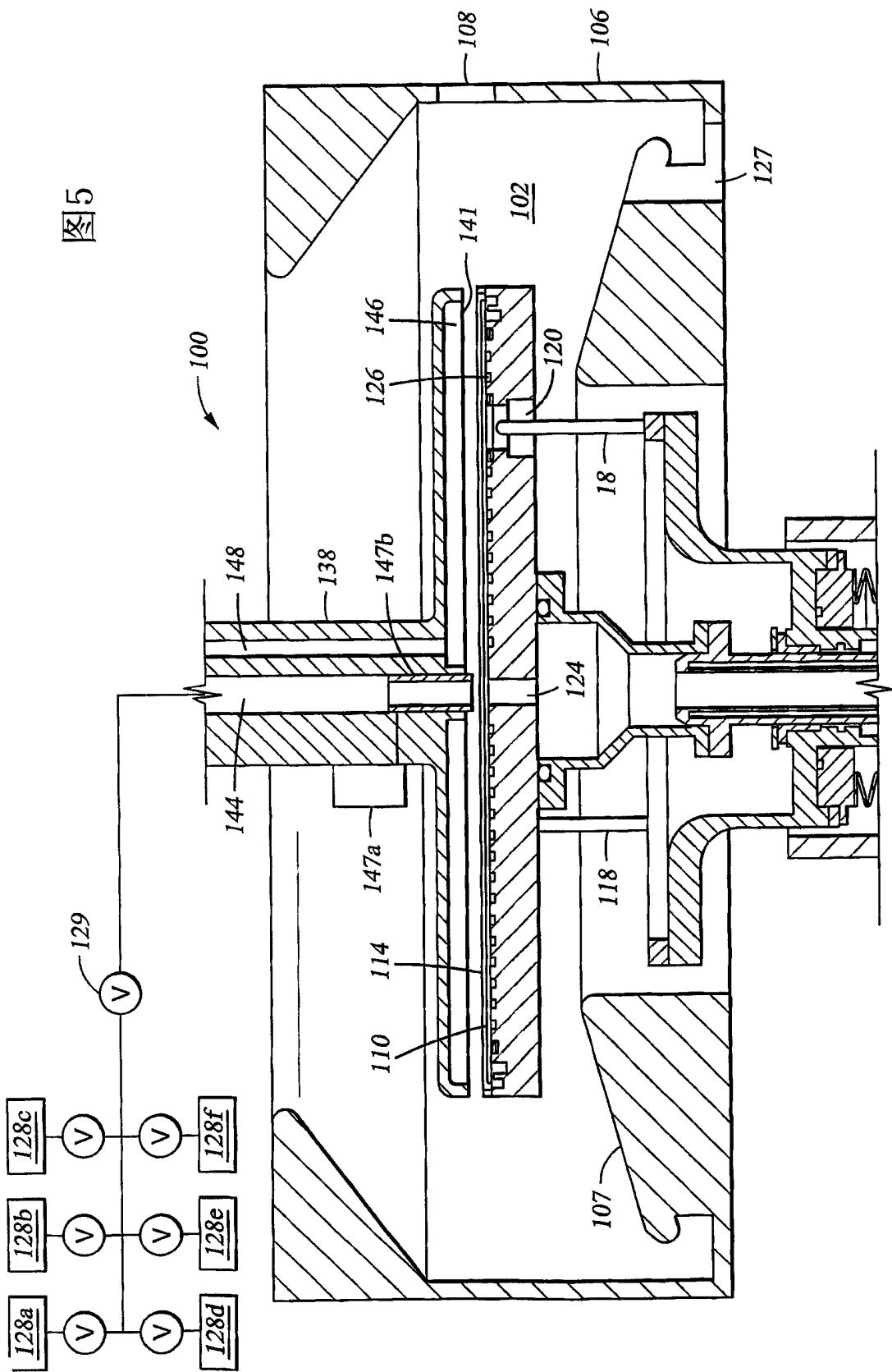


图4



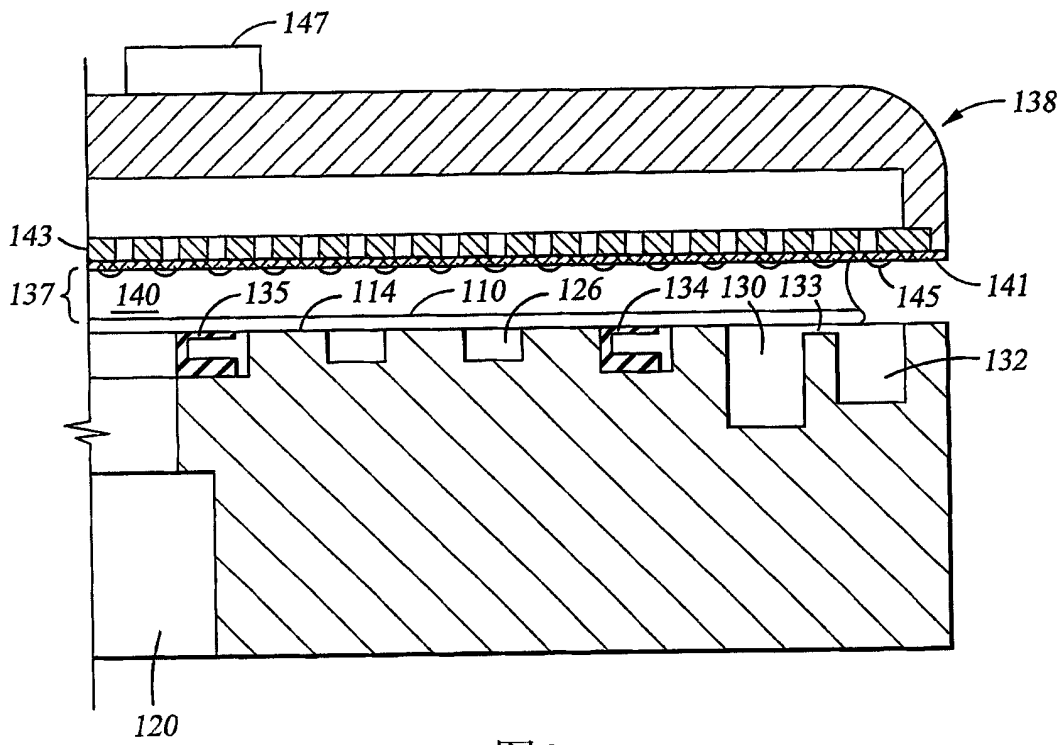


图6

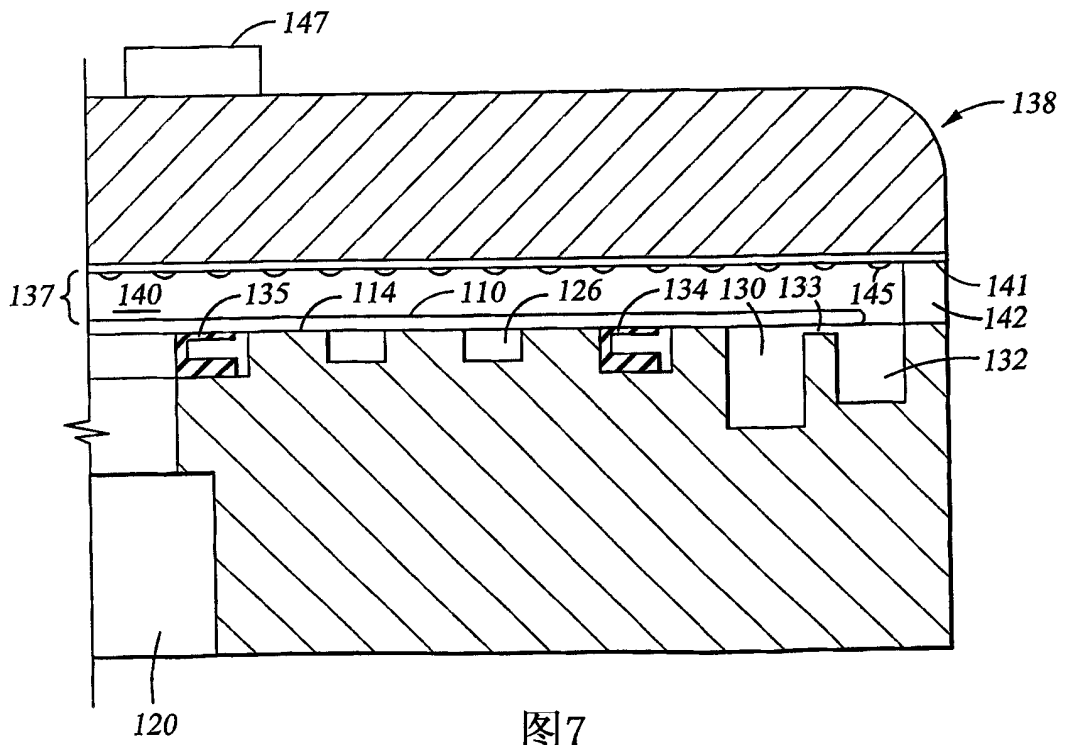


图7

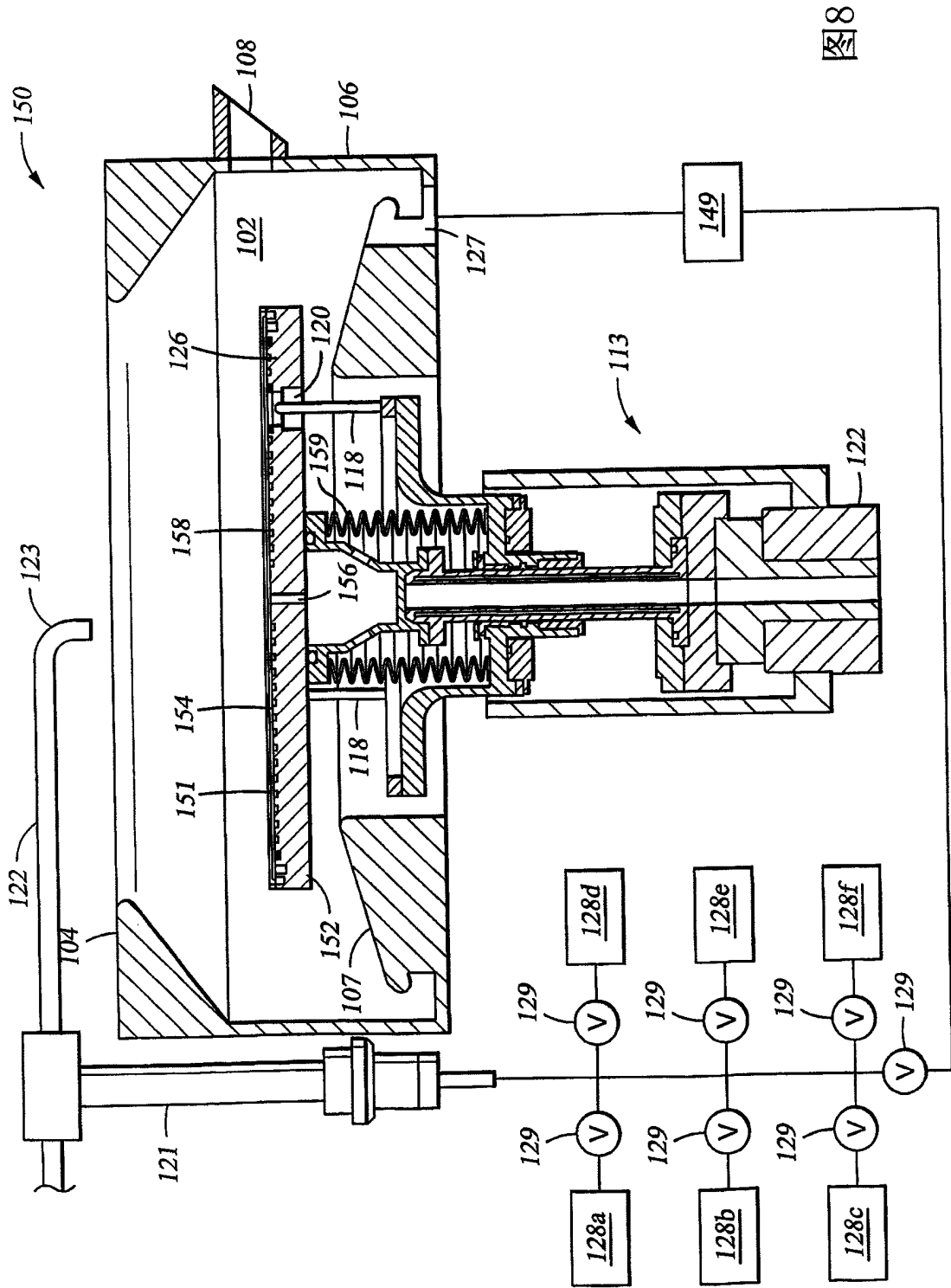


图 8

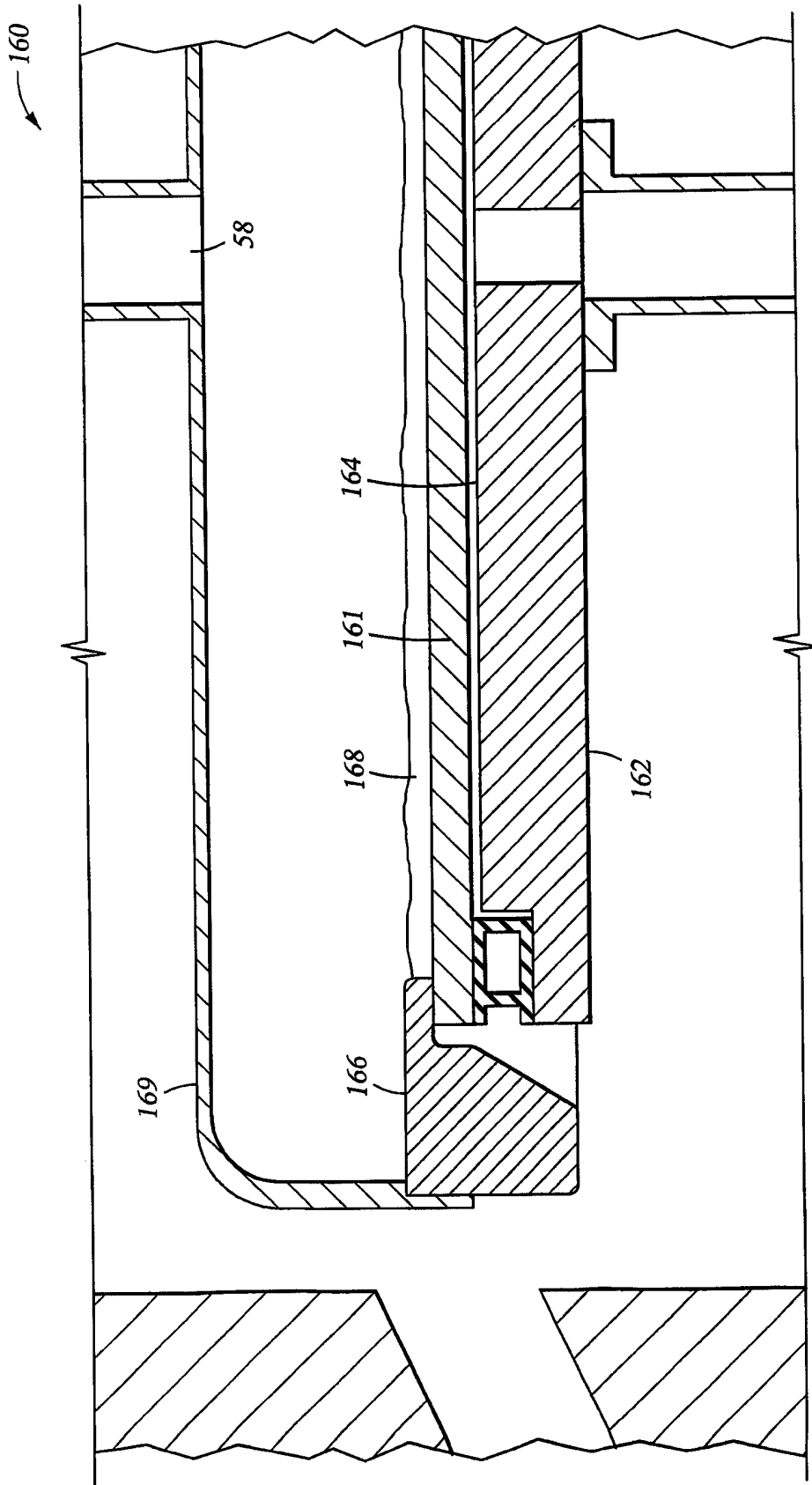


图9

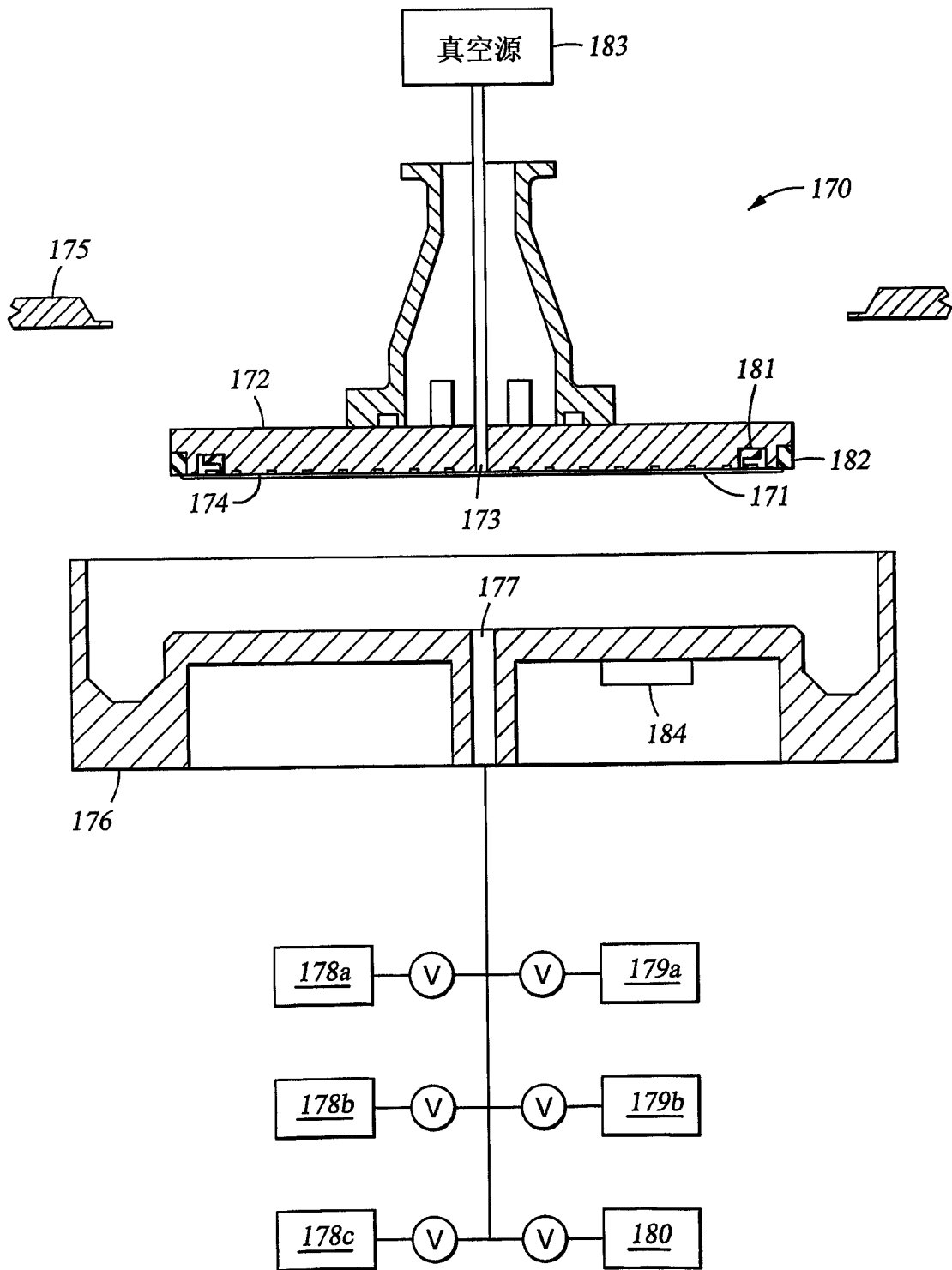


图11

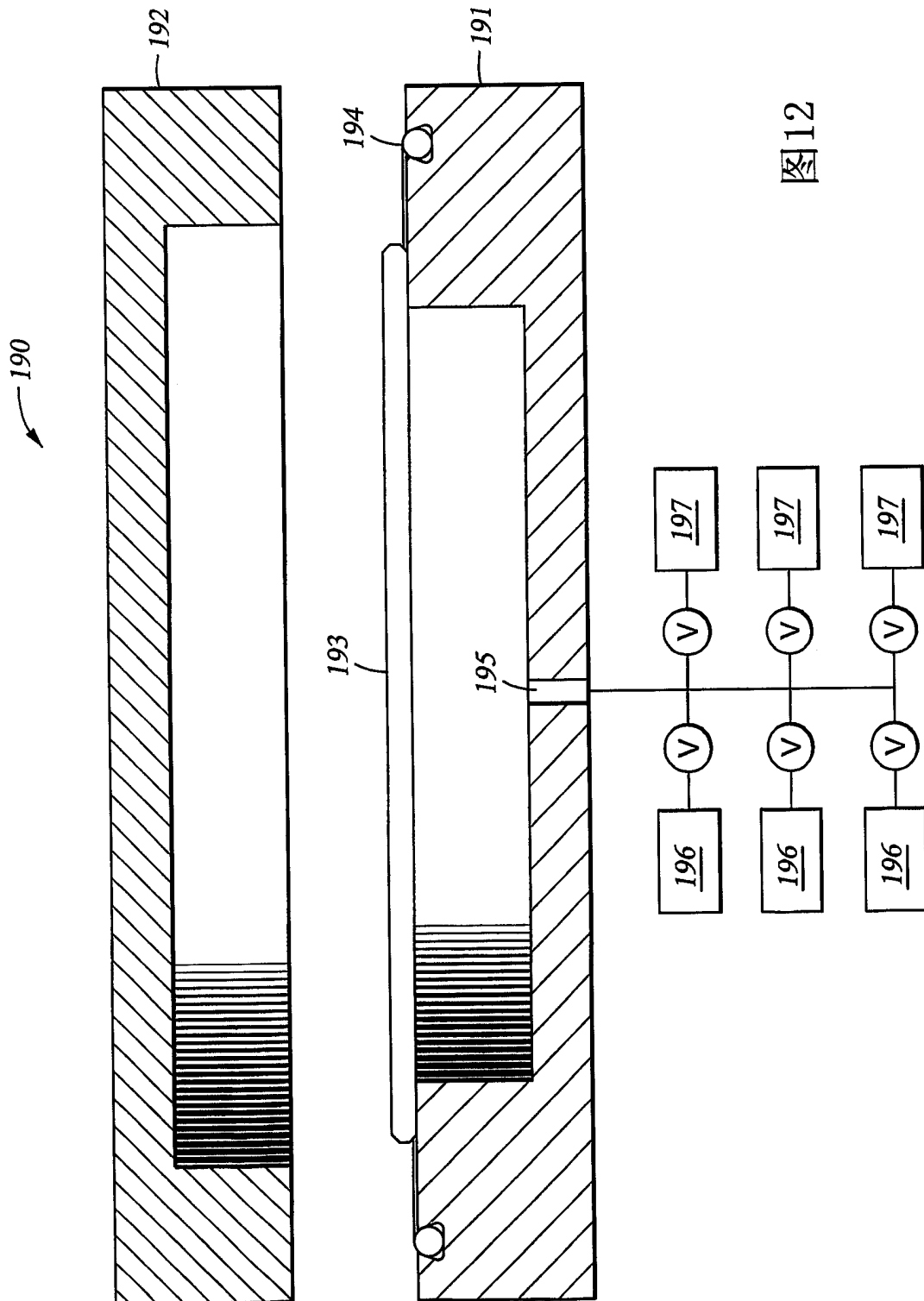


图12

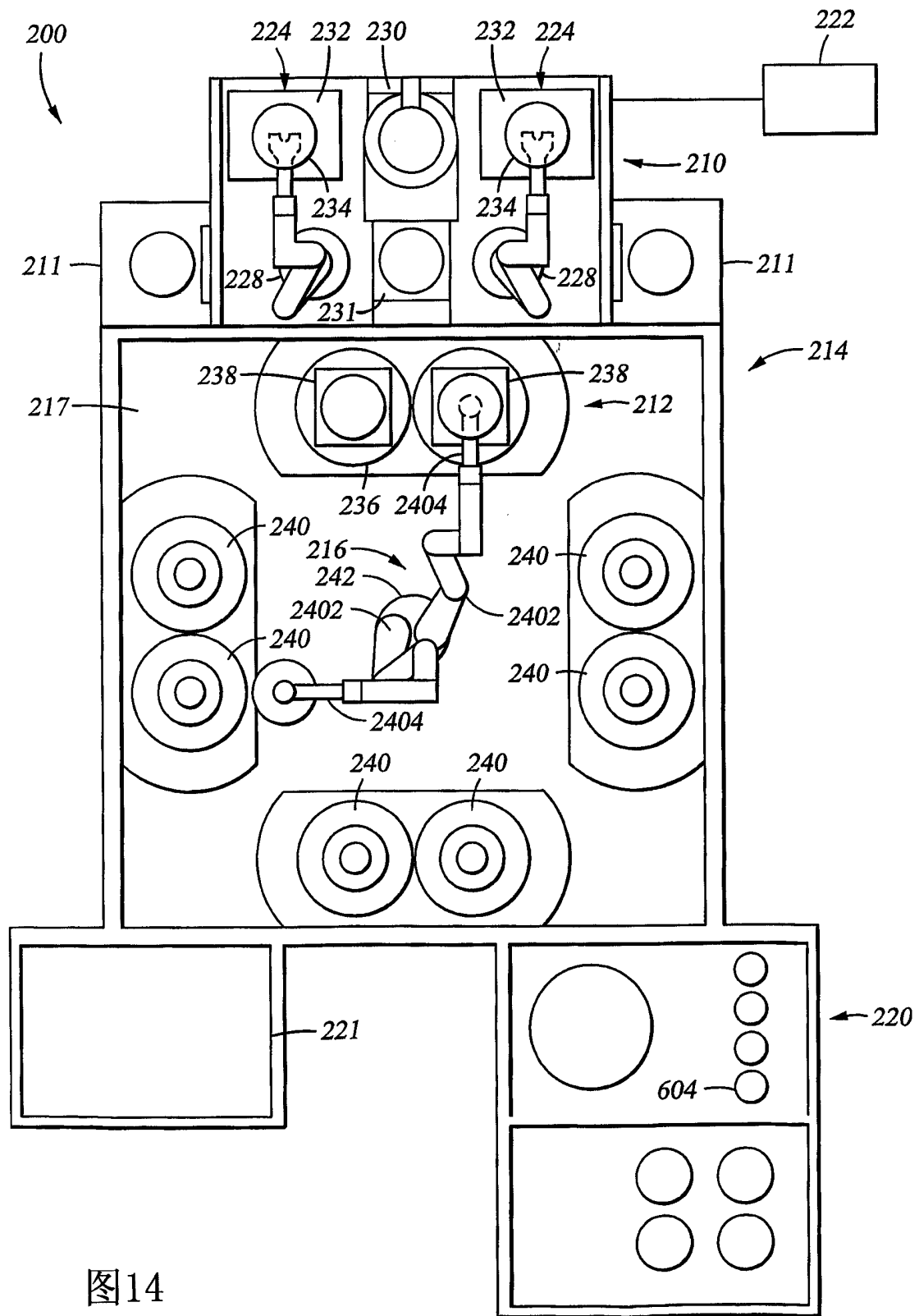


图14

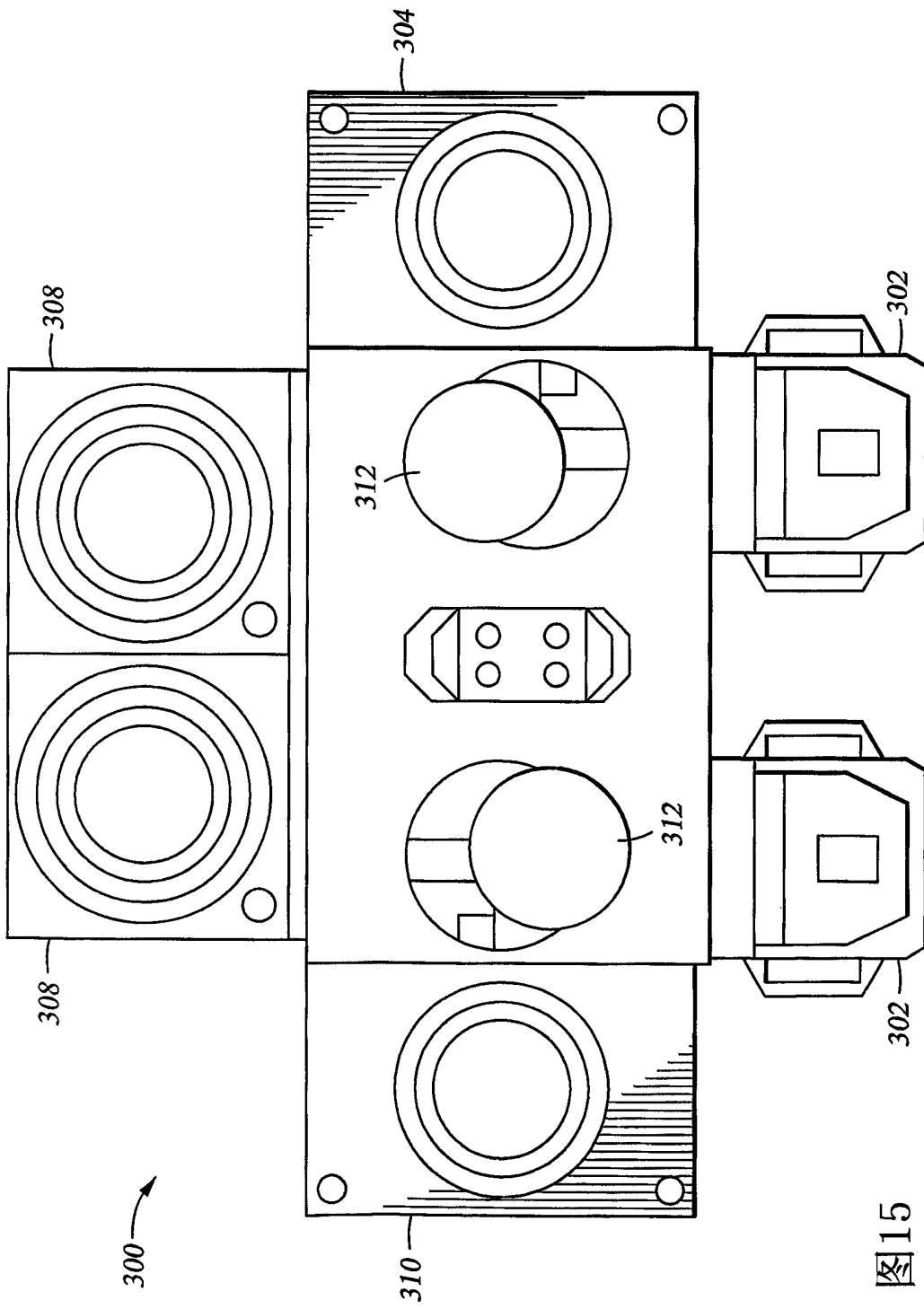


图15