發明專利說明書

200113566

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 92115897

※ 申請日期： 92.6.11 ※IPC 分類： C23C 18/54 H01L 21/44

壹、發明名稱：（中文/英文）

連續溫度控制之無電鍍槽的無電鍍方法

TEMPERATURE CONTROL SEQUENCE OF ELECTROLESS PLATING BATHS

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商 • 瑪森科技公司

MATTSON TECHNOLOGY INC.

代表人：（中文/英文）麥可 • J • 墨菲 Michael J. Murphy

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國加州 94538 佛里孟特市貝爾街 2800 號

2800 Bayview Drive, Fremont, California 94538, U.S.A.

國　籍：（中文/英文） 美國 USA

參、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 蕭賀 • 李 Nanhai Li
2. 尼可拉 • 派翠維 Nicolai Petrov
3. 亞特 • 可利克斯 Artur Kolics

住居所地址：（中文/英文）

1. 美國加州 95131 聖荷西市 San Jose, California 95131
2. 美國加州 95117 聖荷西市 San Jose, California 95117

3. 美國加州 95127 聖荷西市 San Jose, California 95127

國　籍：（中文/英文） 1~3 美國 USA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：　年　月　日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1. 美國；西元 2002 年 6 月 21 日；10/178,053
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數　順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

3. 美國加州 95127 聖荷西市 San Jose, California 95127

國　籍：（中文/英文） 1~3 美國 USA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：　年　月　日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☑ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1. 美國；西元 2002 年 6 月 21 日；10/178,053
2.
3.
4.
5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數　順序註記】

1.
2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

無電鍍槽電鍍提及爲自動催化反應或化學降解在基質上使水狀金屬離子成爲金屬原子而沒使用電流。無電鍍過程及成份發現於大範圍的商業行爲中且在多樣基質上使用來電鍍大量的金屬或合金。

【先前技術】

用此電鍍過程的材料例子包含銅，鎳，金，鈷，錫合金，等。基質表面可爲任何表面，其催化活化本身或可由催化劑活化。之前常見的可能基質包含，舉例，金屬，鑽石及多樣聚合物。電鍍過程可選擇如僅一部份基質表面催化性活化至精準控制金屬沈澱將發生，或替換的可被使用覆蓋全部的基質表面。

無電鍍廣範圍使用於微電子工業以沈澱在半導體晶圓層。舉例，在過去使用無電鍍以形成基質上的黏著，阻擋及覆蓋層。此揭示的目的，阻擋層定義如一層形成於基質表面至少一部份，其防止位在阻擋層兩邊的材料接觸。舉例，一阻擋層防止氧化或阻擋層覆蓋的材料提供防腐蝕，或替換的可避免在阻擋層一邊的層所包含之材料滲透到另外一邊。舉例，在微電子工業，Co(W)P 及 NiP 微過去從使用的兩個例子以避免銅離子滲透入基質中和使銅鈍化一樣。

過去已知的無電鍍槽電鍍過程一般包含加熱一池溶液至某一個沈澱溫度，其一般相當於最小沈澱溫度（如從溶液至基質沈澱作用可發生的最小溫度）。加熱後，此一池溶液以幫浦打進電鍍槽空間中。在電鍍槽空間中，有活性表面的基質存在，且無電鍍開始於在或接近熱溶液接觸基質的時間。

電鍍過程本身包含穩定狀態沈澱期間後的誘導狀態。誘導期間爲穩定狀態沈澱作用發生需要達到混合的時間。沈澱一般設計在某些 pH 及溫度範圍下發生。在某些範圍中，沈澱率與溶液溫度成比例。就其言，無電鍍過程加熱浴槽溫度至最高沈澱溫度可取其較高沈澱率及增加過程生產力

的優點。浴槽溫度是影響層沈澱率重要的因素之一。除了沈澱率外，然而，浴槽溫度亦會影響沈澱物的一致性及組成，及其特性。就其言，在此過程中無電鍍浴槽連續溫度控制是很重要。

除了高產出外，形成於基質上一致的沈澱物也是令人滿意的。在之前，浴槽溶液經由循環蓮蓬頭引入電鍍空間中，其有一個裂開的口或洞。因爲浴槽溫度高，引入時間短且沈澱始於溶液接觸基質表面。此噴霧方式可顯著的在基質上產生一致的沈澱物，然而，由於，其他因素，如其餵入空加的浴槽流動圖案。另外，當沈澱物形成時，沈澱物的一致性受晶圓表面溫度分布的影響。

無電鍍的先前技術方法被證明在許多觀點中有問題。舉例，一個合適的蓮蓬頭設計被證實包含高品質產品。頭部開口形狀及大小，頭部旋轉速度，及流速的多樣化可產生不同橫過基質表面的流動圖案且影響沈澱物的一致性。舉例，基質一區可更暴露於高溫度浴槽中且隨後更多材料沈澱在此區。蓮蓬頭設計因此更重要企圖包含溶液分配。

另外，浴槽高溫度在此過程一般沒益處。舉例，因爲水蒸汽所以水從浴槽散失，其可能改變組成濃度且導致沈澱率的改變。爲了避免如此，浴槽溶液組成備有監視器且水要常補滿。此外，降低使用於浴槽中的試劑將體驗在高溫下加速分解，因此浴槽溶液的壽命會因爲高的浴槽溫度而縮短。然而，之前的過程大量溶液一般保持於高溫且循環通過系統供應電鍍進行。每一個系統可要求高能量輸入且形成高運轉浪費。

先前技術的過程亦在沈澱前需要一段長的準備時間。一般浴槽溶液的浴槽大小爲 10 加侖或更大供商業使用。此浴槽大小需要一段長時間來將溶液從室溫加熱至沈澱溫度。另外，在此過程完成後加熱器關掉，溶液將循環一段時間直到適當冷卻以避免浴槽過量分解。

因此，其需要一種在高輸出下提供高品質，一致沈澱物於基質上的改良無電鍍槽電鍍方法，以增加浴槽壽命及降低系統能量需求。

【發明內容】

通常，本發明使用無電鍍槽電鍍方法，其包含使用於電鍍過程的浴槽

溶液連續溫度控制。更特別的，本發明一個具體實施例包含一組無電鍍浴槽溶液從支托池至電鍍空間，其中無電鍍電鍍槽溶液爲溫度小於接近最小浴槽溶液沈澱溫度。在電鍍空間中，浴槽溫度加熱至沈澱溫度且無電鍍沈澱發生。

任何適合的無電鍍槽溶液可在本發明使用。一般無電鍍槽溶液包含一種或多種金屬離子來源，一種還原劑，及一種複合劑。舉例，金屬離子來源的具體實施例中可爲硫化鈷及鎢化鈉。在替換的具體實施例中，氯化鎳及硫化鎳可爲金屬離子來源。一種在無電鍍浴槽中的可能還原劑例子爲檸檬酸鈉。在填滿支托池後，至少一部份的浴槽溶液接著從支托池移動，隨意預先加熱且移進電鍍槽空間此時溫度小於浴槽中最低沈澱溫度。

在電鍍空間中，溶液接觸基質的一部份，浴槽溶液可進一步加熱至沈澱溫度，同時無電鍍沈澱發生，且令人滿意的沈澱形成於基質上。在一具體實施例中，沈澱溫度在 60℃至 90℃間。更特別的，沈澱溫度可在 70℃至 75℃間。在最低的沈澱溫度，浴槽溶液先加熱是不需要的。若需要，浴槽溶液可在無電鍍沈澱後回到支托池且溶液可冷卻及循環使用。

當溶液需要先加熱時，浴槽溫度可預先加熱至一個溫度，此填滿電鍍空間的溶液溫度可小於浴槽溶液最小的沈澱溫度。舉例，浴槽溶液可預先加熱至一個低於浴槽溶液最小沈澱溫度 10℃的溫度。更特別的，浴槽溶液可預先加熱至一個低於浴槽溶液最小沈澱溫度 5℃至 10℃的溫度。在一個具體實施例中，浴槽溫度可在其進入電鍍空間前預先加熱至 50℃至 55℃。

一個具體實施例，浴槽溶液的全部支托池在溶液轉送至電鍍空間前其本身可在支托池預先加熱。替換的，只有一部份的浴槽溶液可從較大的支托池移動且接著在部份浴槽溶液進入電鍍空間前預先加熱。舉例，少於 25%總體積的浴槽溶液可從支托池移動及預先加熱，且特別的少於 15%總體積的浴槽溶液可從支托池移動及預先加熱。在一具體實施例中，少於 10%總體積的浴槽溶液可從支托池移動及預先加熱。

浴槽溶液可在進入電鍍空間前由任何適合的方法預先加熱。舉例，浴槽溶液可在分離式預先加熱池或替換的在加熱線像其從支托池流到電鍍空間一樣加熱。

使用本發明過程形成於基質上的層爲任何形式的層。舉例，層可覆蓋全部基質表面或替換的覆蓋一部份基質，以一種圖案。層亦可有任何需要的厚度。特別的層可小於200Å厚。更好的，層的厚度在50Å至100Å。

在一具體實施例中，基質可由無電鍍層沈澱在其上形成一半導體晶圓。舉例，晶圓上的沈澱可爲一阻擋層其作用如銅層上的鈍態層塗抹於晶圓上。本發明其他特徵與觀點更詳細描述於下。

【實施方式】

本發明將詳細描述特殊的具體實施例。這些具體實施例經由發明解釋提供，並不是指限制本發明。舉例，進一步的描述或說明如具體實施例部份可以產生進一步實施例。在發明的範圍及精神內，本發明存在傾向於包括這些及其他變更及變動。

無電鍍提供一種在至少部份基質表面形成層但沒有使用電鍍的方法。本發明提供改善均勻沈澱的無電鍍方法，同時降低系統能量需求及增加無電鍍浴槽溶液壽命。

一般，本發明方法包含在任何無電鍍沈澱過程引入連續溫度控制於無電鍍浴槽中，其發生在較高於周遭環境溫度的溫度中。更特別的，本發明包含在溫度低於最小沈澱溫度時將無電鍍浴槽溶液引入電鍍空間中，且接著僅在電鍍空間填滿後，加熱電鍍空間中浴槽溶液至沈澱溫度，同時無電鍍沈澱發生且沈澱物可在基質上形成。若需要，本發明過程亦可包含在導入電鍍空間前將浴槽溶液預先加熱。舉例，浴槽溶液在導入電鍍空間前可加熱至稍微低於最小沈澱溫度。

本發明一具體實施例，不是將所有浴槽溶液從支托池導入電鍍空間，而是僅一部份的浴槽溶液由較大的支托池導入較小的電鍍空間。在此具體實施例中，少部份的浴槽溶液在填充入電鍍空間前可加熱至低於溶液最小沈澱溫度。

電鍍空間先前已包含基質當浴槽溶液導入時被處理，在浴槽溶液導入電鍍空間後，溶液接著加熱至沈澱溫度其至少與溶液的最小沈澱溫度相同，且可能較高。溶液保持在或接近沈澱溫度一段適合的時間，因此無電

鍍沈澱發生且一令人滿意的層在基質表面形成。在滿意的沈澱時間後，浴槽溶液可從電鍍空間移除且回到支托池。

本發明的過程可提供許多已改進的過去加熱式無電鍍過程。舉例，發現於過去一致的沈澱問題，由於充滿電鍍空間的浴槽溶液在或高於沈澱溫度會被忽略。另外，在本發明一些具體實施例中，只有少部份的總浴槽溶液在任何時候被加熱，因此系統的能量需求降低。然而，僅在沈澱過程加熱浴槽溶液，且由將其循環回較大，較冷的支托池立即冷卻溶液，浴槽溶液的有效壽命延長此後浴槽複合物熱沈澱作用會減到最小。本發明其他的優點很多，其揭示將顯而易見。

本發明的方法適合與任何滿意的無電鍍過程使用，其可以使用於在提高溫度實在基質上沈澱一層。舉例，本發明適合酸性或鹼性的無電鍍浴槽溶液。一般，無電鍍溶液包含一種或多種金屬離子，一種還原劑，一種複合劑，及/或任何其他需要的成份，如，舉例，穩定劑，pH 調節劑，鹽，等，其可使用來包含浴槽需要的電鍍特性。此溶液可爲已知且在過去許多不同工業中利用，包含，舉例，微電子工業。

在一具體實施例中，無電鍍溶液在增加溫度後可使用於本發明過程沈澱層，如在半導體晶圓上的黏附，阻擋及攜帶層用。舉例，無電鍍溶液升高溫度後可形成來沈澱金屬磷化物阻擋至基質上，如半導體晶圓。舉例，金屬磷化物阻擋層可電鍍在在基質上先前形成的銅層上以避免銅的氧化。替換的，金屬磷化物阻擋層可電鍍於基質上以避免離子從一層，如形成層，向下滲透到他層或基質材料本身下面的阻擋層。

適合使用於本發明過程的無電鍍浴槽溶液的具體實施例爲一種可以沈澱晶圓上鈷-鎢-磷合金阻擋層的溶液。此具體實施例可能的一種無電鍍浴槽溶液包含，舉例，0.03M 至 0.1M 的硫化鈷，約 0.01M 至 0.1M 的鎢化鈉，0.1M 至 0.5M 的還原劑如次磷酸鈉，0.1M 至 1M 間的複合劑如檸檬酸鈉，及任何其他需要的添加劑如，舉例，一硼酸，氫氧化鉀結合物，及界面活性劑如購自 Rhodia Corporation 的 RE610。舉例，無電鍍溶液可包含 0.1M 至 1.0M 硼酸及 0.01 克/升至 0.05 克/升的表面活性劑。在一具體實施例中，浴槽溶液可在 pH 9 至 9.5 間形成。

在一替換的具體實施例中，無電鍍溶液可形成以使用於本發明過程中以在基質上沈澱磷化鎳。在此具體實施例中，電鍍浴槽溶液可與上述溶液相似，但金屬離子來源爲氯化鎳或硫酸鎳。

根據本發明無電鍍浴槽溶液在溫度低於溶液最小沈澱溫度可導入電鍍空間中。一般，無電鍍溶液可在溫度低於需要沈澱溫度10℃內的溫度進入電鍍空間。在充滿電鍍空間後，浴槽溫度可加熱至沈澱溫度，因此沈澱發生，且沈澱形成於基質上。浴槽溶液可移出電鍍空間，且過程可重複。

浴槽溶液可在室溫下導入電鍍空間。在一替換之具體實施例中，然而，浴槽溶液可預先加熱。一般，不論浴槽溫度大部分依據需要的沈澱溫度加熱。舉例，若沈澱溫度在室溫10℃內，不需要預先加熱。換言之，大部分申請書中，無電鍍溶液在導入電鍍空間前皆預先加熱。

本發明無電鍍浴槽溶液連續流動的具體實施例如第一圖所示。在此具體實施例中，本發明過程包含浴槽溶液導入支托池（100）。溶液導入支托池（100）的量可爲任何需要的量且可以根據獨立的過程情況。舉例，在一具體實施例中，10加侖的浴槽溶液可形成且導入支托池（100），雖然本發明其他具體實施例可包含支托池其能容納較小或較他體積的浴槽溶液。若需要，支托池（100）可被密封以避免溶液污染如通過氮氣清洗（未顯示）。支托池（100）可包含，若需要，一個攪拌器（108），來保持溶液在池中良好混合。在一特別的具體實施例中，支托池（100）中的浴槽溶液一般在室溫下或可冷卻以致於延長浴槽溶液壽命。

說明於第一圖的具體實施例，沒有使用全部浴槽成份於電鍍空間中，一部份的浴槽溶液從支托池（100）移開且傳送至電鍍空間（120）。部份浴槽溶液從支托池（100）移開，一般，少於總溶液的25%。特別的，部份浴槽溶液從從支托池移開少於總溶液的15%。更特別的，少於總溶液的10%的浴槽溶液從支托池（100）移開。

在從支托池（100）移開後，浴槽溶液可預先加熱至一個溫度，因此浴槽溶液可在此溫度下導入電鍍空間中，此溫度僅稍微低於溶液最小沈澱溫度。舉例，一個具體實施例，浴槽溶液可在溫度低於溶液最小沈澱溫度10℃下導入電鍍空間。更特別，浴槽溶液可在低於溶液最小沈澱溫度5℃

至10℃間下導入電鍍空間。

一具體實施例，說明於第一圖，部份浴槽溶液可從池（100）經由線（105）移動至預先加熱池（110）。預先加熱池（110），若需要，可包含攪拌器（104）且可以密封，如通過氮氣清潔，以避免污染。浴槽溶液可由任何適合的方法在預先加熱池（110）中預先加熱。舉例，在一具體實施例中，預先加熱池（110）包含一加熱板其可以浸入溶液中且用以加熱溶液。替換的，溶液可由使用加熱池從池底加熱。任何適合的加熱方法可被利用來預先加熱浴槽溫度。在預先加熱後，浴槽溶液可從預先加熱池(110)經由線（102）移動至電鍍空間（120）。

在本發明替換的具體實施例中，如第三圖所示，而沒有在預先加熱池（110）預先加熱溶液，浴槽溶液可在加熱線（107）預先加熱。在此具體實施例中，加熱線（107）可由任何適合的方法加熱，且可攜帶溶液從支托池（100）至電鍍空間（120）。當溶液移動通過加熱線（107），其可以在到達電鍍空間（120）的時間加熱至需要的預先加熱溫度。

其必須知道第一至三圖說明本發明具體實施例，其中電鍍空間小於支托池且僅一部份溶液內容物從支托池移動至電鍍空間，描述這些方法的具體實施例相當於可使用這些具體實施例，其中支托池的全部內容物移動至電鍍空間以處理一個或多個在電鍍空間中大約相當於支托池大小的晶圓。

本發明另一個具體實施例，浴槽溶液可沒預先加熱溶液而導入電鍍空間，如當其顯示將浴槽溶液加熱至沈澱溫度時兩個分別的加熱步驟比在電鍍空間中一次加熱花費多。舉例，本發明具體實施例中，浴槽溶液最小沈澱溫度可相當低，如，舉例，高於室溫5℃至10℃間。在此具體實施例中，從其立即達到最小沈澱溫度來看，其更好爲不須預先加熱溶液。在此例子中，溶液可直接從支托池（100）流入電鍍空間（120）中而沒預先加熱。

浴槽溶液預先加熱，若需要，其可以轉換至電鍍空間中（120）。電鍍空間（120）可能的具體實施例說明於第二A圖。一般電鍍空間（120）的大小與預先加熱池（110）一樣。電鍍空間（120）包含基質支架（206），以手臂（204）握住支撐基質（210），如半導體晶圓。電鍍空間（120）亦可包含一氣體入口（220），其允許鈍氣如氮或氬浸入電鍍空間，以密封保

護晶圓避免污染。雖然說明僅爲單一基質（210），基質支架（206）亦可設計來支持多個基質。

在電鍍空間充滿溶液前基質（210）一般放置於電鍍空間（210）。第二B圖說明一種負載基質（210）浸入電鍍空間（120）的方法。在此具體實施例中，手臂（204）以活塞活動收縮，降低基質支架（206）至空間（120）底下，因此基質（210）可負載於基質支架（206）。負載時，手臂（204）可上移進入關閉位置，密封基質支架（206）於空間（120）邊緣對邊，且關閉空間。空間可在經由線（102）沖入溶液前清除任何可能的污染物。

電鍍空間一個替換的具體實施例，如第四A及四B所示，基質（210）有一個稍微大於空間（120）直徑的直徑。在此具體實施例中，當空間打開時，基質可負載在基質支架（206）上，如第四B圖及相似的第二B圖之具體實施例所示。在此具體實施例中當手臂（204）上移至關閉的空間位置，基質（210）本身接觸空間（120）邊緣，且與空間壁形成密封，因此關閉空間，如第四A圖所示。此具體實施例被利用最小接觸可到晶圓背邊至電鍍槽溶液間。

基質（210）可爲任何需要的基質，且有任何合適材質表面。舉例，基質（210）包含金屬，鑽石，或聚合材料於基質表面，其可由本發明任何方法覆蓋。在一個具體實施例中，基質（210）可爲矽基質，如期使用於形成半導體設備。另外，基質在提供於本發明過程前可事先覆蓋一種或多種材料。

基質表面可爲天然催化反應或替換由催化劑，爲了在浴槽溶液中的金屬離子可在需要的沈澱溫度沈澱於基質表面。一個具體實施例，鈀可當一種表面催化劑使用，其他已知的催化劑亦可被使用。另外，無電鍍過程可有選擇性，如僅一部份基質表面催化反應至精準控制，在此金屬沈澱發生，或替換可被使用覆蓋全部基質表面。

浴槽溶液可導入電鍍空間的數量取決於電鍍空間大小，其，依次可取決於基質在單一時間可處理的大小及數量。在一個具體實施例中，電鍍空間可較大，且全部支托池（100）內容物可導入電鍍空間（120）。替換的，電鍍空間可相當小，且僅一部份的溶液可以從支托池移出且導入電鍍空

間。舉例，在一具體實施例中，一個 200mm 晶圓可在電鍍空間中處理，如第二 A 圖說明一樣使用 1.5 公升的浴槽溶液。另一個具體實施例，一種 300mm 晶圓可在一個較大的電鍍空間以 3.5 公升的溶液處理。當預先加熱溶液通過線（102）進入電鍍空間（120），其可充滿電鍍空間（120）至頂端，晶圓（210）上表面位置淹沒且在溶液表面底下。

浴槽溶液可由任何適合的方法導入電鍍空間。舉例，線（102）可沒有特殊壓力或流動需要下簡單充滿電鍍空間（120）。當電鍍空間在本發明中充滿時沒沈澱發生，此因爲溶液當導入電鍍空間及第一次接觸基質時未達到最低沈澱溫度。因此，溶液流過基質的流動樣式，當空間充滿可有較小或沒影響隨後無電鍍沈澱，且由本發明的方法獲得更均勻的沈澱物。

在溶液充滿電鍍空間（120）後，溶液可加熱至沈澱溫度。舉例，在一個具體實施例中，加熱板（208）可置於溶液底部以加熱溶液。當浴槽溶液加熱，加熱板（208）亦可在溶液中轉動，因此溶液保持良好混合且改善溶液熱分布。一般，浴槽溶液深度超過基質需要足夠使加熱板（208）接觸，且加熱溶液沒有接觸基質（210）。

溶液可在電鍍空間加熱，如由加熱板（208）至沈澱溫度，其至少相當於浴槽溶液的最小沈澱溫度。若需要，然而，爲了增加過程的沈澱速度，溶液可加熱至高於最小沈澱溫度的溫度。在任何情況下，溶液的沈澱溫度不需要超過使溶液不穩定及分解的溫度。

達到需要的沈澱溫度，加熱板（208）可從溶液中移除。若需要，加熱板（208）當在溶液底部時可轉動，以允許溶液黏附至加熱板（208）拉進浴槽中。在或接近溶液沈澱溫度，無電鍍沈澱發生。因爲溶液在無電鍍沈澱前分散於基質表面，本發明的方法大大增加形成於基質上沈澱物的一致性。

溫度控制過程可使用來監控在電鍍空間中溶液的溫度，因此若溶液溫度低於預先調整的最低溫度，則加熱板（208）可再次置於溶液中使溶液再加熱至沈澱溫度。

在本發明一個具體實施例中，磷化金屬阻擋層可使用如上所述溶液鍍於基質上。在此具體實施例中，溶液的最小沈澱溫度爲 60℃，且溶液的沈

澱溫度可在 60℃至 90℃間，在頂端溫度時溶液會變得不穩定。當沈澱發生在最小沈澱溫度，過程會較緩慢，又導致達到穩定狀態金屬沈澱前需要超過 5 分鐘的時間。因此，其需要加熱溶液溫度至一個較高的沈澱溫度，舉例，在 70℃至 75℃間。在此溫度範圍，誘導時間相當短，且溶液達沈澱溫度時可立即沈澱。

基質支持於加熱浴槽溶液的時間取決於許多因素，包含，舉例，滿意的薄膜厚度。一般，任何滿意的薄膜厚度可由本方法形成。舉例，本發明形成的薄膜厚度小於 200Å。更特別的，本發明形成的薄膜層可爲 50Å 至 100Å 間。一般，本發明穩定狀態沈澱過程時間可小於 10 分鐘。特別的，穩定狀態沈澱過程時間可小於 5 分鐘。更特別的，穩定狀態沈澱過程時間可小於 3 分鐘。

本發明一個具體實施例，磷化金屬層可形成於基質表面，且浴槽溶液可加熱至 70℃至 75℃間的沈澱溫度。在此具體實施例中，50Å 至 100Å 的沈澱層可形成至少一部份基質表面且穩定狀態沈澱過程時間可小於 2 分鐘。更特別的，在此具體實施例中，50Å 至 100Å 的沈澱層可形成至少一部份基質表面且穩定狀態沈澱過程時間可小於 1 分鐘。

再次提及第一圖在沈澱發生後，溶液可從電鍍空間(120)經由線(115)移開回到支托池（100）。支托池一般溫度低於從電鍍空間（120）回來的溶液溫度。因此，當溶液回到支托池（100），溶液溫度會下降。舉例，當僅一部份浴槽溶液使用於店空間（120）時，回來的溶液可與較大體積較冷的溶液在支托池中混合，且快速降低溫度。相同的，若全部浴槽溶液在過程中移至電鍍空間，浴槽溶液當回到空的支托池會降低溫度。儘可能以許多過程維持溶液在低溫度，可避免高溫分解溶液成份。其可以延長溶液壽命。另外，由在電鍍空間快速降低溶液溫度，系統的水散失會是最少，且大大降低添加水回溶液中的需求，在一些具體實施例中，完全消除。

若需要，本發明過程可爲一連續過程，其可快速處理多數基質。舉例，在一個具體實施例中，僅一部份支托池中的浴槽溶液可導入電鍍空間。在此具體實施例中，電鍍空間充滿溶液後，第二部份溶液可從支托池移開。若需要，第二部份可在第一部份溶液加熱至沈澱溫度，無電鍍沈澱發生於

電鍍空間同時預先加熱。因此很快的第一沈澱步驟完成，電鍍空間沒有溶液，處理過的基質從電鍍空間移開且第二，萬處理基質進入。當第二基質就定位，第二部份溶液充滿電鍍空間且第二基質被電鍍。因此，一個快速，連續無電鍍過程形成。

本發明這些與其他修飾及改變可由這些常見的技術技能反覆施行，而沒背離本發明精神及目的，其更特別附加於申請專利範圍中。另外，其必須知道踱種具體實施例的觀點可全部或部份互換。再者，這些技術技能將察覺先前描述僅爲例子，但不限制本發明因此進一步描述於附加的申請專利範圍中。

圖示元件簡要說明

100	holding tank	支托池
102	line	線
104	agitator	攪拌器
105	line	線
107	heated line	加熱線
108	agitator	攪拌器
110	pre-heat tank	預先加熱池
115	line	線
120	plating chamber	電鍍空間
204	arm	手臂
206	substrate holder	基質支架
208	heating plate	加熱板
210	substrate	基質
220	gas inlet	氣體入口

【圖式簡單說明】

第一圖爲本發明無電鍍浴槽溶液連續流動的具體實施例；

第二A圖爲當空間關閉時本發明電鍍空間的具體實施例；

第二B圖爲第二A圖打開時的電鍍空間；

第三圖爲本發明另一個無電鍍浴槽溶液連續流動的具體實施例；

第四A圖爲當空間關閉時本發明電鍍空間的具體實施例；且

第四B圖爲第四A圖打開時的電鍍空間，同時基質裝入空間中。

伍、中文發明摘要：

連續溫度控制之無電鍍槽的無電鍍方法

本發明揭示一種微電子過程的無電鍍槽之連續溫度控制。此連續提供一致的沈澱物，且增加電鍍槽壽命及有效花費。電鍍槽於電鍍空間外的設備加熱至一個低於最小沈澱溫度的溫度。接著溶液引入電鍍槽而沒發生沈澱。在空間充滿後，溶液加熱至需要的沈澱溫度。沈澱開始。在沈澱後，溶液回到原來的槽中。

陸、英文發明摘要：

TEMPERTURE CONTROL SEQUENCE OF ELECTROLESS PLATING BATHS

A sequence of temperature control in electroless plating for microelectronics processing is disclosed in this invention. This sequence improves the uniformity of the deposit, increases the lifetime of the plating bath and is cost effective. The plating bath is heated to a temperature, which is lower than the minimum deposition temperature, in an apparatus outside the plating chamber. Then the solution is introduced into the plating chamber without the occurrence of the deposition. After the chamber is filled, the solution is heated up to the desired deposition temperature. The deposition is initialized. After the deposition, the solution is returned back to the original tank.

拾、申請專利範圍：

1. 一種連續溫度控制之無電鍍槽的無電鍍方法，其中一種無電鍍槽電鍍方法包含：

   在支托池中提供一種無電鍍浴槽溶液；

   從支托池中移開一部份無電鍍浴槽溶液；

   將從支托池移開的浴槽溶液導入電鍍空間中，此浴槽溶液包含至少一部份的基質導入電鍍空間，其中浴槽溶液在小於浴槽溶液最小沈澱溫度的第一溫度下導入電鍍空間；

   在電鍍空間加熱浴槽溶液至沈澱溫度，其至少與浴槽溶液的最低沈澱溫度相同；且

   由無電鍍沈澱形成沈澱於部份基質上。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包含在沈澱形成後從電鍍空間回收浴槽溶液至支托池。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包含在支托池預先加熱浴槽溶液至第一溫度。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包含從支托池移開的浴槽溶液在浴槽溶液導入電鍍空間前預先加熱至第一溫度。

5. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液在預先加熱池加熱至第一溫度。

6. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液在加熱線上加熱至第一溫度。

7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度 10℃。

8. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度 5℃至 10℃間。

9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液小於浴槽溶液總量的 25%。

10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液小於浴槽溶液總量的 15%。

11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液小於浴槽溶液總量的 10%。
12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中基質爲半導體晶圓。
13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中沈澱物以一樣式形成於基質上。
14. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中基質全部表面被沈澱物覆蓋。
15. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中沈澱物厚度小於 200Å。
16. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中沈澱溫度在 60℃至 90℃間。
17. 一種連續溫度控制之無電鍍槽的無電鍍方法，其中一種在基質上形成阻擋層的方法包含：

    在支托池中提供一種無電鍍浴槽溶液；

    從支托池中移開一部份無電鍍浴槽溶液；

    將浴槽溶液加熱至第一溫度，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度；

    將浴槽溶液導入電鍍空間，因此浴槽溶液在導入中接觸一部份的基質；

    在電鍍空間加熱浴槽溶液至沈澱溫度，其至少與浴槽溶液的最低沈澱溫度相同；

    由無電鍍沈澱沈澱阻擋層於部份基質上；且

    在阻擋層形成後回收浴槽溶液至支托池。
18. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中浴槽溶液在預先加熱池加熱至第一溫度。
19. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中浴槽溶液在加熱線上加熱至第一溫度。
20. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度 10℃。
21. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度 5℃至 10℃間。
22. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液小於浴槽溶液總量的 15%。
23. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中從支托池移開的浴槽溶液小於浴

槽溶液總量的 10%。

24. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中基質爲半導體晶圓。

25. 如申請專利範圍第 24 項的方法，其中半導體晶圓含有銅層。

26. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中阻擋層厚度小於 200Å。

27. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中阻擋層厚度小於 50Å 至 100Å 間。

28. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中沈澱溫度在 60℃至 90℃間。

29. 如申請專利範圍第 17 項的方法，其中沈澱溫度在 70℃至 75℃間。

30. 一種連續溫度控制之無電鍍槽的無電鍍方法，其中一種在半導體晶圓上形成磷化金屬阻擋層的方法包含：

在支托池中提供一種無電鍍浴槽溶液，其中無電鍍浴槽溶液包含一種金屬離子來源，一種還原劑，及一種複合劑；

從支托池移開至少 15%的無電鍍浴槽溶液；

將從支托池移開的浴槽溶液加熱至第一溫度，其中第一溫度小於浴槽溶液最小沈澱溫度；

將浴槽溶液導入電鍍空間，因此浴槽溶液在導入中接觸一部份的半導體晶圓；

加熱在電鍍空間的浴槽溶液至 60℃至 90℃間的沈澱溫度；

由無電鍍沈澱沈澱阻擋層於部份基質上；且

回收浴槽溶液從電鍍空間至支托池，其中離開電鍍空間的浴槽溶液溫度在回收回支托池上降低。

31. 如申請專利範圍第 30 項的方法，其中無電鍍浴槽溶液包含：

a） 從硫化鈷，鎢化鈉及混合物中選擇金屬離子來源；

b） 一種還原劑包含次磷酸鈉；且

c） 複合劑包含檸檬酸鈉。

32. 如申請專利範圍第 30 項的方法，其中無電鍍浴槽溶液包含：

a） 從氯化鎳，硫化鎳及混合物中選擇金屬離子來源；

b） 一種還原劑包含次磷酸鈉；且

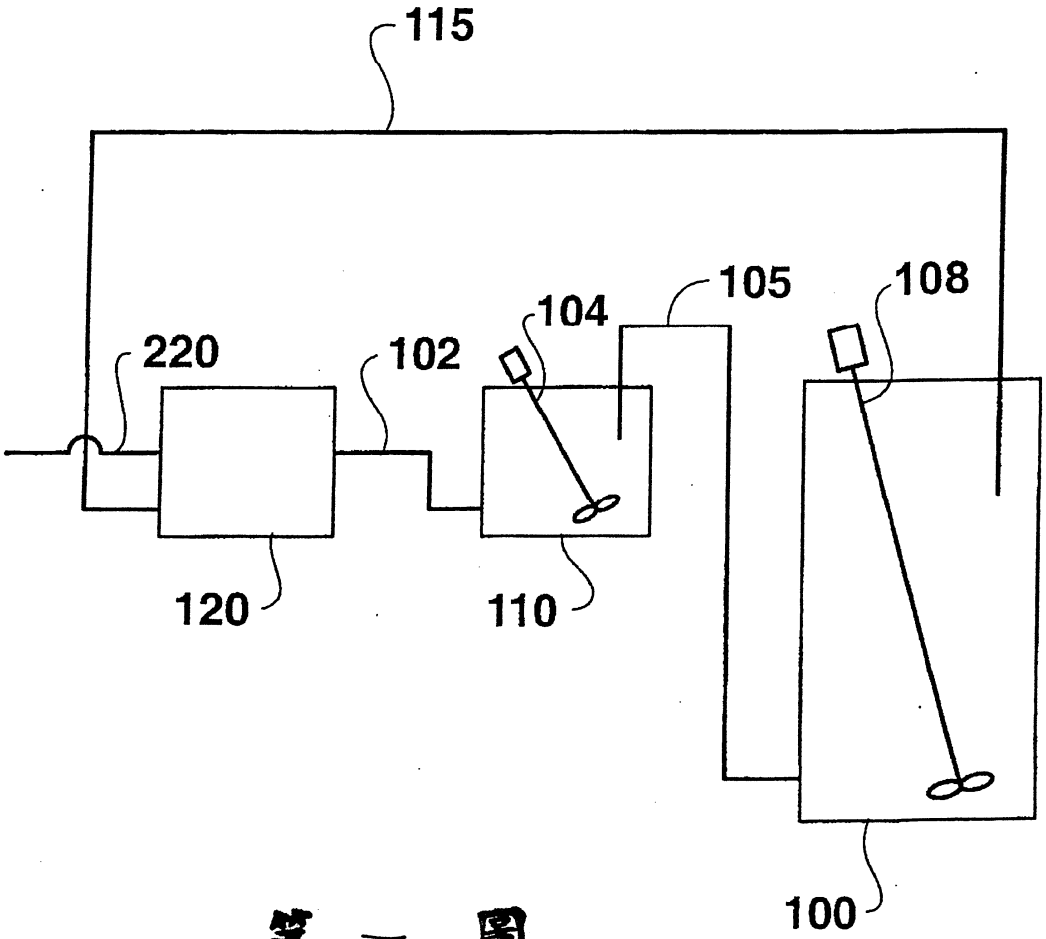
c） 複合劑包含檸檬酸鈉。

33. 如申請專利範圍第 30 項的方法，其中沈澱溫度在 70℃至 75℃間。

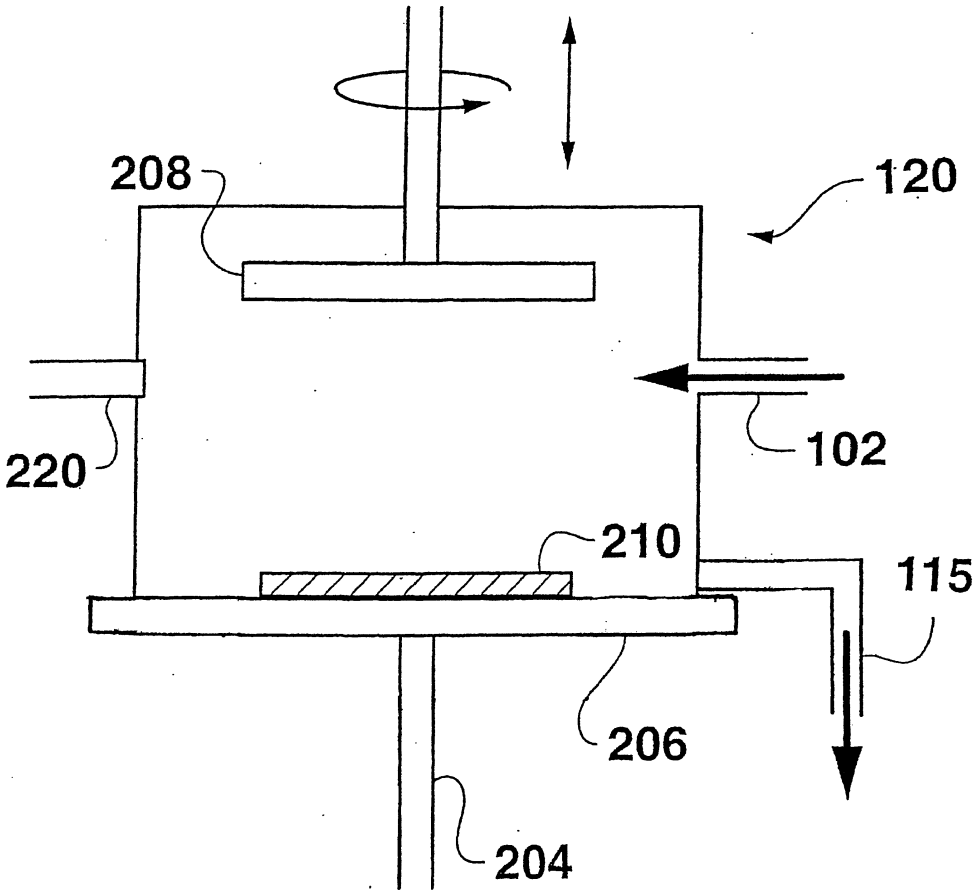
34. 如申請專利範圍第 30 項的方法，其中第一溫度在 50℃至 55℃間。

9211589 7

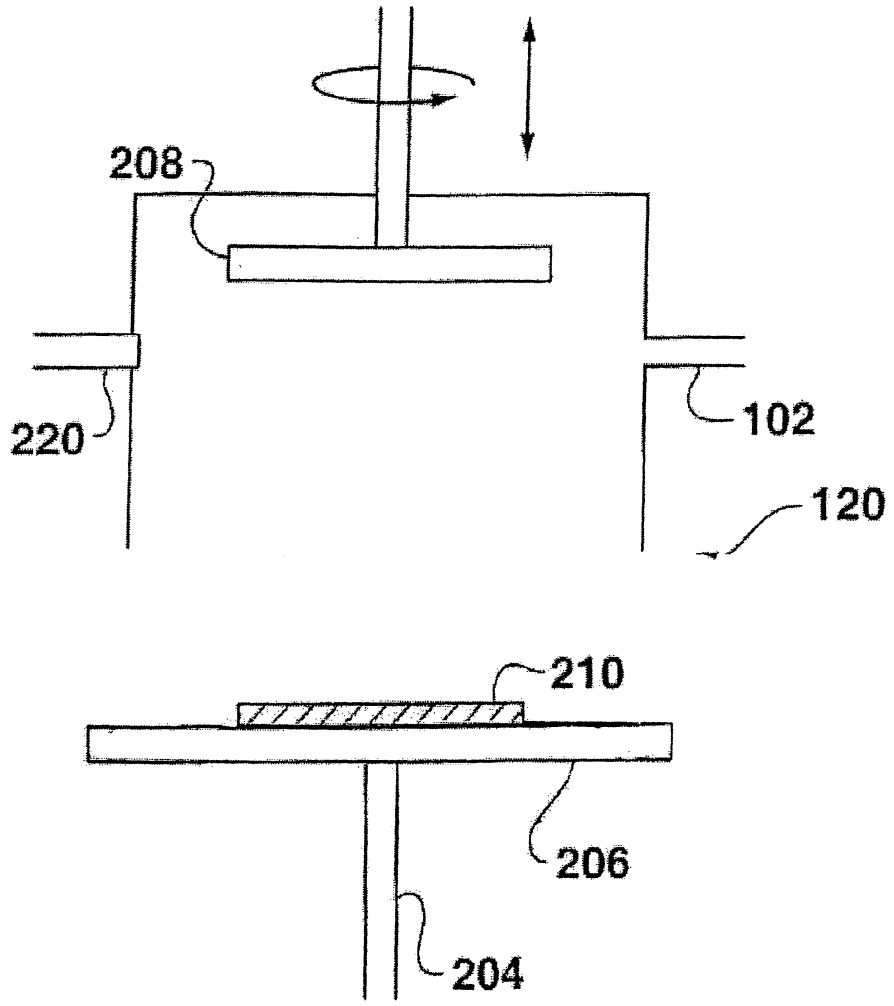
PU-0628/004



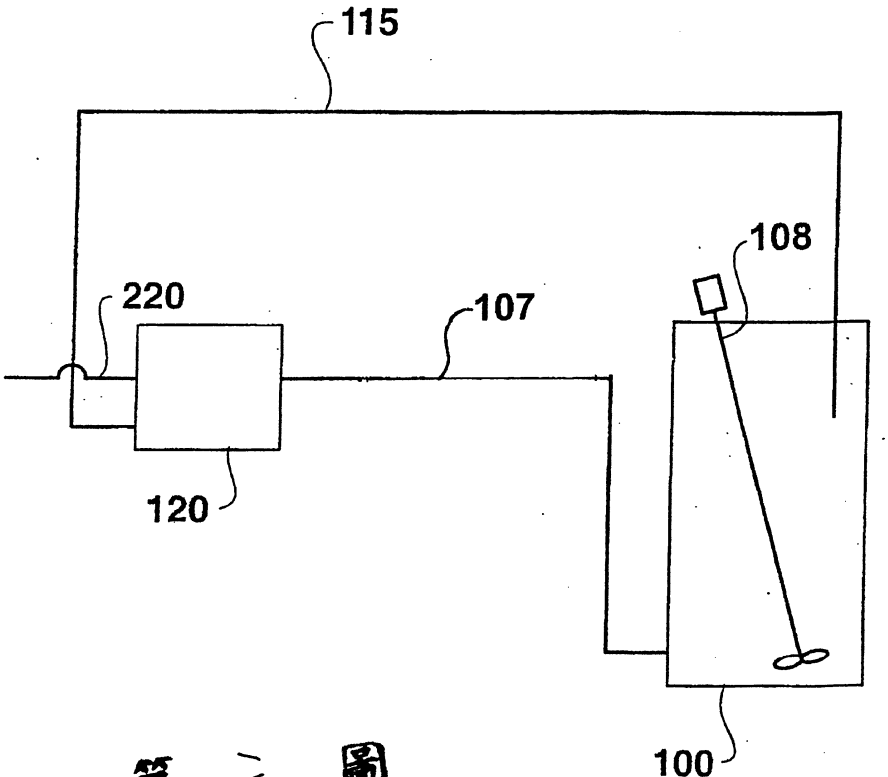
第 一 圖



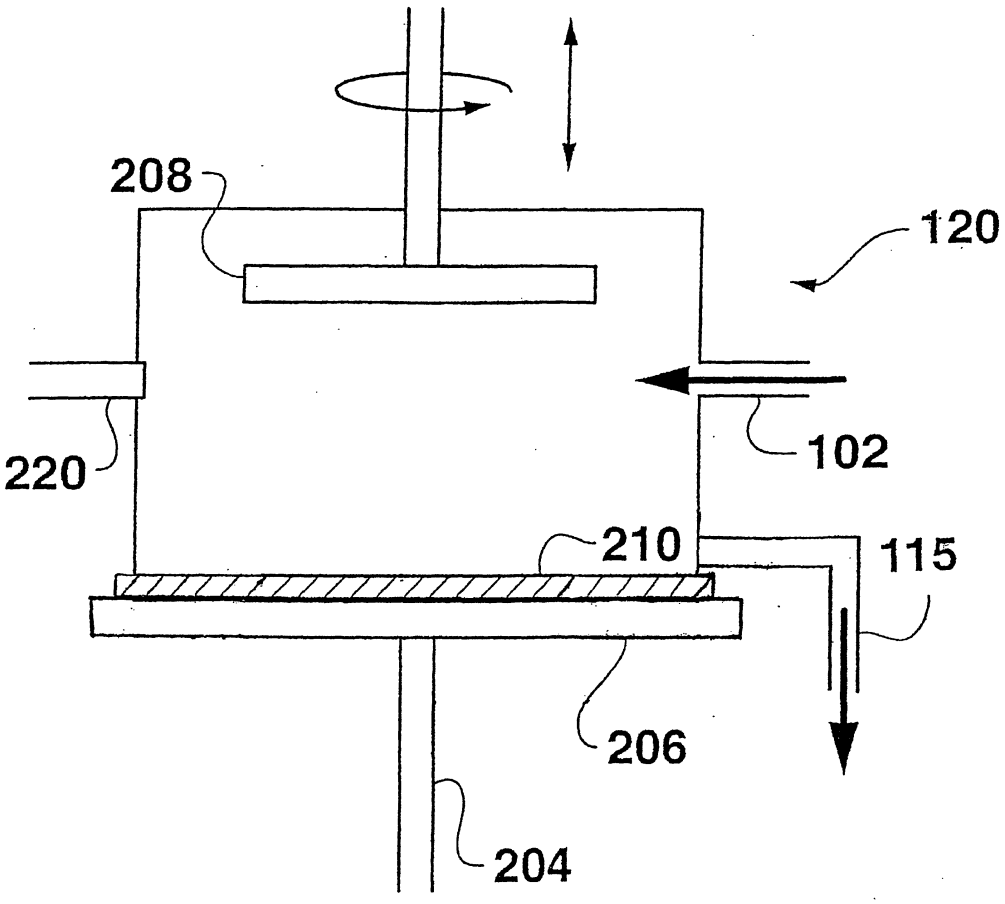
第二A圖



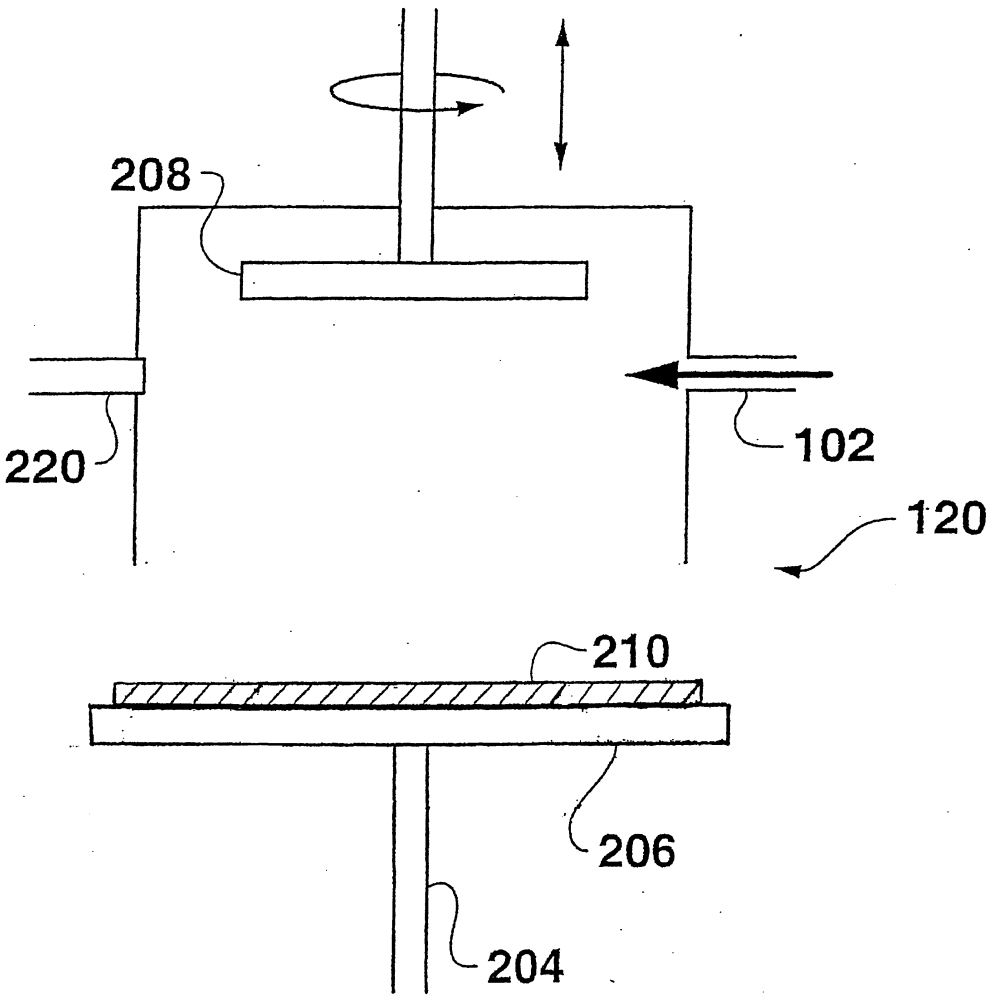
第二B圖



第 三 圖



第 10A 圖



第 10B 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖爲：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明:

100	holding tank	支托池
102	line	線
104	agitator	攪拌器
105	line	線
108	agitator	攪拌器
110	pre-heat tank	預先加熱池
115	line	線
120	plating chamber	電鍍空間
220	gas inlet	氣體入口

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：