



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I443223 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：098143687

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C23C18/38 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/18 美國 12/338,998

(71)申請人：蘭姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)
美國(72)發明人：諾卡斯 尤真尼加斯 NORKUS, EUGENIJUS (LT)；潔蔻絲凱妮 珍
JACIAUSKIENE, JANE (LT)；多迪 葉斯帝 DORDI, YEZDI (US)

(74)代理人：許峻榮

(56)參考文獻：

US 4301196

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

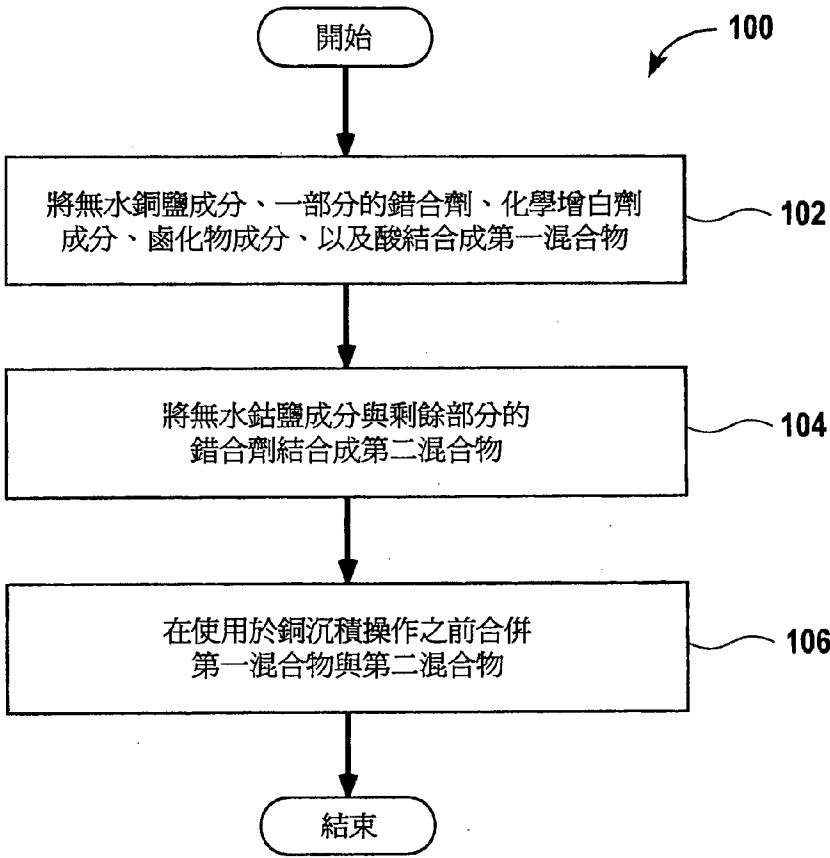
由非水溶液之無電沉積

ELECTROLESS DEPOSITION FROM NON-AQUEOUS SOLUTIONS

(57)摘要

提供一種非水(non-aqueous)無電銅電鍍液，其包含：無水(anhydrous)銅鹽成分、無水鈷鹽成分、非水錯合劑、以及非水溶劑。

A non-aqueous electroless copper plating solution that includes an anhydrous copper salt component, an anhydrous cobalt salt component, a non-aqueous complexing agent, and a non-aqueous solvent is provided.



- 100 . . . 方法
- 102 . . . 將無水銅鹽成分、一部分的錯合劑、化學增白劑成分、鹵化物成分、以及酸結合成第一混合物
- 104 . . . 將無水鈷鹽成分與剩餘部分的錯合劑結合成第二混合物
- 106 . . . 在使用於銅沉澱操作之前合併第一混合物與第二混合物

圖 1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98143687

※申請日：98.12.18

※IPC 分類：C23C 18/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由非水溶液之無電沉積

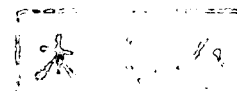
ELECTROLESS DEPOSITION FROM NON-AQUEOUS
SOLUTIONS

二、中文發明摘要：

提供一種非水(non-aqueous)無電銅電鍍液，其包含：無水(anhydrous)銅鹽成分、無水鈷鹽成分、非水錯合劑、以及非水溶劑。

三、英文發明摘要：

A non-aqueous electroless copper plating solution that includes an anhydrous copper salt component, an anhydrous cobalt salt component, a non-aqueous complexing agent, and a non-aqueous solvent is provided.



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 方法

100 00003

102 將無水銅鹽成分、一部分的錯合劑、化學增白劑成分、鹵化物成分、以及酸結合成第一混合物

104 將無水鈷鹽成分與剩餘部分的錯合劑結合成第二混合物

106 在使用於銅沉積操作之前合併第一混合物與第二混合物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)



六、發明說明：

101 5 24

年 月 日修正替換頁

【優先權的主張】

本申請案為部分連續申請案並主張美國專利申請案第 11/611,316 號(申請日為 2006 年 12 月 15 日，其標題為「Apparatus for Applying a Plating Solution for Electroless Deposition」)的優先權，該優先權母案為美國專利第 7,306,662 號(申請日為 2006 年 5 月 11 日，其標題為「Plating Solution for Electroless Deposition of Copper」)以及美國專利第 7,297,190 號(申請日為 2006 年 6 月 28 日，其標題為「Plating Solutions for Electroless Deposition of Copper」)的部分連續申請案。為所有目的，將上述各申請案的整體揭露內容藉由參考文獻方式合併於此。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種非水無電銅電鍍液。

【先前技術】

在例如積體電路、記憶單元等等之半導體裝置的製造過程中，會包含一系列被執行以在半導體晶圓(「晶圓」)上界定特徵部的製造操作。這些晶圓包含具有界定在矽基板上之多層結構形式的積體電路裝置。在基板層，形成具有擴散區域的電晶體裝置。在後續層中，互連金屬化線路被圖案化並且被電性連接至電晶體裝置，以界定期望的積體電路裝置。又，經過圖案化的導電層可藉由介電材料而與其他導電層絕緣。

為了建立積體電路，會先在晶圓的表面上產生電晶體。然後透過一系列的製造程序步驟而加入配線與絕緣結構，以作為多重薄膜層。一般而言，第一介電(絕緣)材料層被沉積在已形成之電晶體的頂部上。後續金屬層(例如銅、鋁等等)被形成在此基層的頂部上，被蝕刻而產生可攜帶電的導電線路，然後被填充介電材料而在線路之間產生必要絕緣體。用於產生銅線路的製程被稱為雙鑲

嵌(dual Damascene)製程，於其中溝渠被形成在平坦的保角介電層內，介層孔(vias)被形成在這些溝渠內，而打開通往事先形成之下層金屬層的接觸窗(contact)，以及銅被沉積在各處。然後對銅進行平坦化(移除覆蓋層)，而僅留下位於介層孔以及溝渠內的銅。

雖然銅線路典型上係由電漿氣相沉積(PVD, plasma vapor deposition)晶種層(即, PVD Cu)以及後續的電鍍(ECP, electroplated)層(即, ECP Cu)所構成，但無電化學品可被考慮使用作為 PVD Cu 的替代品，甚至係作為 ECP Cu 的替代品。因此，無電銅沉積製程可用以建立銅導線。在無電銅沉積期間，電子從還原劑轉移至銅離子，而在晶圓表面上造成還原銅的沉積。將無電銅電鍍液的配方進行最佳化，以使涉及銅離子的電子轉移作用最大化。

習知配方需要將無電電鍍液維持在強鹼性 pH(即, $\text{pH} > 9$)，以增強整體的沉積速率。隨著將強鹼性銅電鍍液用於無電銅沉積所產生的限制為與晶圓表面上之正型光阻具有不相容性、更長的誘發時間、以及由於銅界面之羥化反應(hydroxylation)的抑制作用(此會在中性到鹼性的環境中發生)而降低成核密度。若溶液被維持在酸性 pH 環境(即, $\text{pH} < 7$)，則可消除上述限制。一個隨著使用酸性無電銅電鍍液所發現到的顯著限制為例如氮化鉭(TaN)的某些基板表面會傾向容易在鹼性環境中被氧化，而導致還原銅的附著性問題，並在晶圓的 TaN 表面上造成斑漬(blotchy)電鍍。

此外，許多典型的無電沉積液係使用水基溶液。然而，對於某些金屬層而言，水的添加可能會導致此層的氧化，此係不被期望的。

在此種背景關係下產生實施例。

【發明內容】

概括而言，本發明可藉由提供無電沉積用的非水溶液配方而滿足這些需求。吾人應明白本發明能夠以許多方式加以實現，包含例如方法以及化學溶液。以下將說明本發明之數個發明實施例。

在一示範實施例中，提供一種非水無電銅電鍍液。此無電電

鍍液包含：無水銅鹽成分、無水鈷鹽成分、聚胺錯合劑、鹵化物來源、以及非水溶劑。

在本發明之另一實施樣態中，提供一種非水無電銅電鍍液，其包含：無水銅鹽成分、無水鈷鹽成分、非水錯合劑、以及非水溶劑。

然而，熟習本項技藝者可明白本發明之實施例在不具某些或所有這些具體細節的情況下仍可被實施。在其他情況下，為了不混淆本發明，熟知的製程操作將不再詳述。

【實施方式】

說明一種提供改善之無電銅電鍍液配方的發明，此電鍍液被維持在用於無電銅沉積製程以及無電電鍍液之非水配方的酸性pH至弱鹼性環境中。吾人應明白雖然在此說明特定的電鍍液，但腔室可用於任何電鍍液並且不限於與特定提及的電鍍液一同使用。然而，對於熟習本項技藝者而言，很明顯地，本發明在不具某些或所有這些具體細節的情況下仍可被實施。在其他情況下，為了不對本發明造成不必要的混淆，已不再詳述熟知的製程操作。

在半導體製造應用中所使用的無電金屬沉積製程係根據簡單的電子轉移觀念。這些製程係涉及將已製備之半導體晶圓放置到無電金屬電鍍液槽內，然後誘使金屬離子接受來自還原劑的電子，而造成已還原之金屬沉積在晶圓的表面上。無電金屬沉積製程的成功係高度取決於電鍍液的各種物理(例如，溫度等等)與化學(例如，pH、試劑等等)參數。如在此所使用，還原劑為一種在氧化還原反應中使另一化合物或元素產生還原的元素或化合物。在此種狀況下，還原劑會產生氧化。亦即，還原劑為一種電子施體(donor)，其將電子施予進行還原的化合物或元素。

錯合劑(即，螯合劑(chelators 或 chelating agent))係能夠用以可逆鍵結至化合物以及元素而形成錯合物的任何化學藥劑。鹽類係由正電陽離子(例如 Cu^{2+} 等等)以及負電陰離子所構成的任何離子化合物，俾能使此產物為中性而不具有淨電荷。簡易的鹽類為僅

含有一種正離子(除了酸鹽中的氫離子以外)的任何鹽類。錯鹽(complex salt)為含有錯離子的任何鹽類，此錯離子係由附接於一個以上電子施予分子(electron-donating molecules)的金屬離子所構成。一般而言，錯離子可由附接於一個以上電子施予分子(例如，Cu(II)乙二胺²⁺等等)的金屬原子或離子所構成。質子化(protonized)的化合物係一種接受氫離子(即，H⁺)而形成具有淨正電荷的化合物。

以下將揭露用於無電銅沉積應用的銅電鍍液。此溶液的成分為銅(II)鹽、鈷(II)鹽、化學增白劑(brightener)成分、以及聚胺系(polyamine-based)錯合劑。在一示範實施例中，使用脫氧(de-oxygenated)液體來製備銅電鍍液。脫氧液體的使用可實質消除晶圓表面的氧化，並且抵銷這些液體對最終製備銅電鍍液之氧化還原電位的任何影響。在一實施例中，銅電鍍液更包含鹵化物成分。可被使用之鹵化物種類的範例包含氟化物、氯化物、溴化物、以及碘化物。

在一實施例中，銅(II)鹽為一種單鹽(simple salt)。銅(II)單鹽的範例包含：硫酸銅(II)、硝酸銅(II)、氯化銅(II)、四氟硼酸銅(II)、醋酸銅(II)、以及其混合物。吾人應明白實質上任何的銅(II)單鹽皆可被用於此溶液中，只要此鹽能夠有效溶解在溶液中、經由聚胺系錯合劑產生錯合、並且在酸性環境下經由還原劑產生氧化，而在晶圓的表面上發生還原銅的沉積即可。

在一實施例中，銅(II)鹽為一種錯鹽(complex salt)，其具有附接於銅(II)離子的聚胺供電子分子(polyamine electron-donating molecule)。銅(II)錯鹽的範例包含：硫酸乙二胺銅(II)、硫酸雙(乙二胺)銅(II)、硝酸二乙烯三胺銅(II)、硝酸雙(二乙烯三胺)銅(II)、以及其混合物。吾人應明白實質上任何附接有聚胺分子的銅(II)錯鹽皆可被用於此溶液中，只要所產生的鹽能夠溶解在溶液中、經由聚胺系錯合劑產生錯合、並且在酸性環境下經由還原劑產生氧化，而在晶圓的表面上發生還原銅的沉積即可。

在一實施例中，銅電鍍液之銅(II)鹽成分的濃度被維持在介於



約 0.0001 莫耳濃度(M)與以上所揭露之各種銅(II)鹽的溶解度極限(solubility limit)之間的濃度。在另一示範實施例中，銅電鍍液之銅(II)鹽成分的濃度被維持在介於約 0.001 M 與 1.0 M 或溶解度極限之間。吾人應瞭解銅電鍍液之銅(II)鹽成分的濃度實質上可被調整到上至銅(II)鹽之溶解度極限的任何值，只要所產生的銅電鍍液能夠在無電銅沉積製程期間於晶圓表面上完成銅的無電沉積即可。

在一實施例中，鈷(II)鹽為一種鈷單鹽。鈷(II)單鹽的範例包含：硫酸鈷(II)、硝酸鈷(II)、氯化鈷(II)、四氟硼酸鈷(II)、醋酸鈷(II)、以及其混合物。吾人應明白實質上任何的鈷(II)單鹽皆可被用於此溶液中，只要此鹽能夠有效溶解在溶液中、經由聚胺系錯合劑產生錯合、並且在酸性環境下使鈷(II)鹽還原，而在晶圓的表面上發生還原銅的沉積即可。

在另一實施例中，鈷(II)鹽為一種錯鹽，其具有附接於鈷(II)離子的聚胺供電子分子。鈷(II)錯鹽的範例包含：硫酸乙二胺鈷(II)、硫酸雙(乙二胺)鈷(II)、硝酸二乙烯三胺鈷(II)、硝酸雙(二乙烯三胺)鈷(II)、以及其混合物。吾人應明白實質上任何附接有聚胺分子的鈷(II)錯鹽皆可被用於此溶液中，只要此鹽能夠有效溶解在溶液中、經由聚胺系錯合劑產生錯合、並且在酸性環境下使銅(II)鹽還原，而在晶圓的表面上發生還原銅的沉積即可。

在一實施例中，銅電鍍液之鈷(II)鹽成分的濃度被維持在介於約 0.0001 莫耳濃度(M)與以上所揭露之各種鈷(II)鹽類的溶解度極限之間的濃度。在一示範實施例中，銅電鍍液之鈷(II)鹽成分的濃度被維持在介於約 0.001 M 與 1.0 M 之間。吾人應瞭解銅電鍍液之鈷(II)鹽成分的濃度實質上可被調整到上至鈷(II)鹽之溶解度極限的任何值，只要所產生的銅電鍍液能夠在無電銅沉積製程期間，以可接受的速率於晶圓表面上完成銅的無電沉積即可。

在一實施例中，化學增白劑成分可在膜層內產生作用，而以細微整平(microscopic level)方式來控制銅沉積。在本實施例中，增白劑會傾向於吸引高電位點、暫時填充此區域、並且迫使銅沉積在別處。吾人應明白沉積物一經整平之後，局部的高電位點就會

立即消失，而增白劑則會漸漸散去，即增白劑會抑制銅電鍍液優先電鍍高電位區域的正常趨勢，此必然會產生粗糙、無光澤的電鍍。在本實施例中，藉由持續在表面之間移動最高電位，增白劑(又稱為整平劑(leveler))可防止大銅晶體的形成，而給予小等軸晶體(equiaxed crystals)的最大可能填充密度(即，成核增強(nucleation enhancement))，此可產生平滑、有光澤、高延展性的銅沉積。一示範增白劑為二硫雙(3-磺丙基)二鈉鹽(SPS, bis-(3-sulfopropyl)-disulfide-disodium)，然而，任何小分子量的含硫化合物皆可於在此所述的實施例中產生作用，這些化合物可藉由置換吸附載體而增強電鍍反應。在一實施例中，化學增白劑成分的濃度被維持在介於約 0.000001 莫耳濃度(M)與增白劑的溶解度極限之間。在另一實施例中，化學增白劑成分可具有介於約 0.000001 M 與約 0.01 M 之間的濃度。在又另一實施例中，化學增白劑可具有介於約 0.000141 M 與約 0.000282 M 之間的濃度。吾人應明白銅電鍍液之化學增白劑成分的濃度實質上可被調整到上至化學增白劑之溶解度極限的任何值，只要可維持在所產生之銅電鍍液中之化學增白劑的成核增強特性，而在晶圓表面上進行充分緻密的銅沉積即可。

在一實施例中，聚胺系錯合劑為一種二胺(diamine)化合物。可用於此溶液之二胺化合物的範例包含：乙二胺、丙二胺、3-亞甲二胺(3-methylenediamine)、以及其混合物。在另一實施例中，聚胺系錯合劑為一種三胺(triamine)化合物。可用於此溶液之三胺化合物的範例包含：二乙烯三胺、二丙烯三胺、乙烯丙烯三胺(ethylenepropylenetriamine)、以及其混合物。在又另一實施例中，聚胺系錯合劑為一種芳香族或環狀聚胺化合物。芳香族聚胺化合物的範例包含 1,2-苯二胺(benzene-1,2-diamine)、吡啶(pyridine)、二吡啶(dipyridine)、1-吡啶胺(pyridine-1-amine)。吾人應瞭解實質上任何的二胺、三胺、或芳香族聚胺化合物皆可被使用作為此電鍍液的錯合劑，只要此化合物能夠與此溶液中的自由金屬離子(即，銅(II)金屬離子以及鈷(II)金屬離子)產生錯合、被輕易溶解在溶液

中、並且在酸性環境下被質子化(protonized)即可。在一實施例中，其他包含促進劑(即，磺丙基磺酸鹽)以及抑制劑(即，聚乙二醇(PEG, polyethylene glycol))的化學添加劑以低濃度被包含在銅電鍍液中，以增強此溶液的特殊應用性能。

在另一實施例中，銅電鍍液之錯合劑成分的濃度被維持在介於約 0.0001 莫耳濃度(M)與以上所揭露之各種二胺系、三胺系、以及芳香族或環狀聚胺錯合劑種類的溶解度極限之間。在一示範實施例中，銅電鍍液之錯合劑成分的濃度被維持在介於約 0.005 M 與 10.0 M 之間，但必須大於溶液中的總金屬濃度。

一般而言，銅電鍍液的錯合劑成分會使此溶液呈現強鹼性，因而導致稍微不穩定(此係由於銅(II)-鈷(II)氧化還原耦合體之間的電位差太大)。在一示範實施例中，以充分的量將酸添加至此電鍍液，而使此溶液呈現 $\text{pH} \leq \text{約 } 6.4$ 的酸性。在另一實施例中，添加緩衝劑，而使此溶液呈現 $\text{pH} \leq \text{約 } 6.4$ 的酸性，並且防止此溶液的結果 pH 在調整之後產生變化。在又另一實施例中，添加酸及/或緩衝劑，而使此溶液的 pH 維持在約 4.0 與 6.4 之間。在又另一實施例中，添加酸及/或緩衝劑，而使此溶液的 pH 維持在約 4.3 與 4.6 之間。在一實施例中，酸的陰離子物質可與銅電鍍液之銅(II)與鈷(II)鹽成分的各別陰離子物質相匹配，然而，吾人應明白這些陰離子物質不必相匹配。在又另一實施例中，添加一 pH 修飾物質，而使此溶液呈現弱鹼性，即，小於約 8 的 pH。

當用於無電銅沉積應用時，酸性銅電鍍液可具有許多優於鹼性電鍍液的操作優點。酸性銅電鍍液可改善沉積在晶圓表面上之還原銅離子的附著性。此為鹼性銅電鍍液常出現的問題，因為羥基(hydroxyl)末端基團的形成，而抑制成核反應並降低成核密度，導致成長較大的晶粒並且增加表面粗糙度。又，對於例如藉由透過圖案化膜進行無電銅沉積之銅線直接圖案化的應用，酸性銅電鍍液可協助改善關於晶圓表面上之阻障與遮罩材料的選擇性，並且允許標準正型光阻光罩樹脂材料的使用，此樹脂材料通常會溶於鹼性溶液中。

除了上述優點以外，相較於使用鹼性銅電鍍液所沉積的銅，使用酸性銅電鍍液所沉積的銅可表現出較低的預回火(pre-anneal)抵抗性。吾人應明白如在此所揭露之銅電鍍液的 pH 實質上可被調整到任何酸性環境(即， $\text{pH} < 7.0$)，只要在無電銅沉積製程期間所產生的銅沉積速率對於目標應用而言為可接受並且此溶液可表現出上述所有操作優點即可。一般而言，當降低此溶液的 pH(即，使其更具酸性)時，會降低銅沉積速率。然而，改變錯合劑(例如二胺系、三胺系、芳香族聚胺等等)的選擇以及銅(II)與鈷(II)鹽的濃度，可協助補償任何因為酸性 pH 環境所引起的銅沉積速率降低。

在一實施例中，銅電鍍液於無電銅沉積製程期間被維持在介於約 0°C 與 70°C 之間的溫度。在一示範實施例中，銅電鍍液於無電銅沉積製程期間被維持在介於約 20°C 與 70°C 之間。吾人應明白在銅沉積期間，溫度會影響銅對於晶圓表面的成核密度以及沉積速率(主要，銅的成核密度以及沉積速率會與溫度成正比)。沉積速率會影響所產生之銅層的厚度，而成核密度會影響空隙大小、位於銅層內的包藏(occlusion)形成、以及銅層對下層阻障材料的附著性。因此，在整體沉積(bulk deposition)的成核相(nucleation phase)對銅沉積速率進行最佳化而達到銅膜厚度目標之後，對無電銅沉積製程期間之銅電鍍液的溫度設定進行最佳化，以提供緻密的銅成核以及受控的沉積。

圖 1 係依照本發明之一實施例之製備無電銅電鍍液的方法流程圖。方法 100 起始於操作 102，於其中將銅電鍍液之無水銅鹽成分、一部分的聚胺系錯合劑、化學增白劑、鹵化物成分、以及一部分的酸成分結合成第一混合物。方法 100 進行至操作 104，於其中剩餘部分的錯合劑與無水鈷鹽成分結合成第二混合物。在一實施例中，調整第二混合物的 pH，俾使第二混合物具有酸性 pH。吾人應明白保持第二混合物呈酸性的優點為可使鈷(II)保持活性形態。然後方法 100 持續進行至操作 106，於其中在使用於利用下述系統的銅電鍍操作之前，將第一混合物與第二混合物結合成最終銅電鍍液。



於一實施例中，在合併之前，將第一與第二混合物儲存於個別的固定式儲存容器中。這些固定式儲存容器被設計以提供第一與第二混合物的輸送以及長期儲存，直到這些混合物準備結合成最終銅電鍍液為止。吾人可使用任何種類的固定式儲存容器，只要此容器對第一與第二混合物的任何成分不具反應性即可。吾人應明白此種預混合策略可具有配製更安定之銅電鍍液的優點，此電鍍液不會隨著存放時間而析出(亦即，產生銅的還原)。

吾人可參考依照本發明之一實施例之用以說明一簡易銅電鍍液配方的範例 1 而進一步瞭解這些實施例。

範例 1

(硝酸鹽系銅電鍍配方)

在本實施例中，揭露銅電鍍液的硝酸鹽系配方具有：6.0 的 pH、0.05 M 的硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)濃度、0.15 M 的硝酸鈷($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)濃度、0.6 M 的乙二胺(即，二胺系錯合劑)濃度、0.875 M 的硝酸($\text{H}(\text{NO}_3)$)濃度、3 毫莫耳(mM, millimolarity)的溴化鉀(即，鹵化物成分)濃度、以及介於約 0.000141 M 與約 0.000282 M 之間的 SPS(即，化學增白劑)濃度。然後，使用氫氣對所產生的混合物進行脫氧(deoxygenated)，以降低銅電鍍液產生氧化的可能性。

繼續範例 1，在一實施例中，使用預混合配製策略來製備銅電鍍液的硝酸鹽系配方，其係包含將一部分的乙二胺與硝酸銅、硝酸、以及溴化鉀預混合成第一預混合溶液。將剩餘部分的錯合劑成分與鈷鹽成分預混合成第二預混合溶液。然後將第一預混合溶液以及第二預混合溶液添加到一適當容器內，以在使用於無電銅沉積操作之前，最後將這些溶液混合成最終無電銅電鍍液。如上所述，此種預混合策略具有配製更安定之銅電鍍液的優點，此電鍍液不會隨著存放時間而析出。此外，用於在此所揭露之製程的所有流體可經過除氣處理(de-gassed)，即，藉由市售除氣系統來移除所溶解的氧。用於除氣的示範惰性氣體可包含：氮(N_2)、氦(He)、氖(Ne)、氬(Ar)、氪(Kr)、以及氙(Xe)。pH 修飾物質係選自於由硫酸、鹽酸、硝酸、醋酸、以及氟硼酸之無水組成物所組成的群組。

如上所述，藉由強鹼性 pH 化學品之銅或其他金屬層的無電沉積係此業界所熟知。典型的化學品係使用銅鹽、錯合劑、金屬鹽，於其中此金屬(Me)具有正確的銅-Me 氧化還原耦合體，此耦合體有助於銅的還原與 Me 的氧化，以促進此無電電鍍製程。通常可進行使用鈷(II)作為還原劑的無電銅沉積製程而不需在氯化物鹽溶液中經過任何阻滯(retardations)。許多典型的無電沉積液係使用水基溶液。然而，對於某些金屬層而言，水的添加可能會導致此層的氧化，此係不被期望的。例如，鈹(Ta)層會因為水基溶液而受到氧化。下述實施例可提供非水電鍍配方，其可為酸性、中性、或鹼性。吾人應明白這些配方可被提供來電鍍銅、鈹、或其他表面。

在下述附加實施例中，提供使用非水溶劑以及作為錯合劑之乙二胺的無電銅電鍍液。除了一般用於半導體製造程序的銅以外，在此所述的電鍍液亦可用以在其他阻障層上方沉積一材料層。舉例而言，鈹阻障層可被使用作為基層，下列無電電鍍液可在其上方沉積某材料層。以下說明一實驗範例，於其中無電銅電鍍液被用來電鍍銅層。乙二胺被使用作為錯合劑，而用於此實驗的溶劑為非水性。示範的非水溶劑被列於表 7 中。實質上，能夠溶解銅鹽或乙二胺的任何非水溶劑皆可與上述實施例一起使用。

在一實施例中，待電鍍之表面為銅箔基板，其經過如下之前處理：以煅燒白雲石(Vienna lime)(碳酸鈣)以及酸液，對此表面進行前處理，然後以蒸餾水進行洗滌。在一實施例中，可執行銅箔的電漿清理而替代煅燒白雲石以及酸液。在可選的實施例中，銅箔的表面可在化學研磨材料的溶液中被研磨約 60 秒。在一實施例中，此化學研磨液為伴隨過氧化氫的硫酸。然後，再次以蒸餾水來洗滌已處理的箔片。吾人應明白此化學研磨液係一種可選的操作，並且係非必要的。然後在 1 克/升的 PdCl_2 溶液中，使此表面活化 60 秒，此溶液含有 10 毫升/升的濃鹽酸(HCl)。在本操作中，此表面被官能化(functionalized)，俾使銅成長在此官能化表面(即，Pd 觸媒)上。然後，以蒸餾水來洗滌箔片的表面並且進行乾燥。此表面可透過替代方法來進行清洗或者可絲毫不經過清洗，因為此

清洗方法為示範性而非意謂限制。然後如下製備用於無電銅電鍍的非水溶液：

範例 2

將 0.051 克的 CuCl_2 溶解在 4 毫升(ml)的二甲亞砜(DMSO, dimethyl sulfoxide)中。在適度加熱下執行此溶解步驟，以加速溶解作用。吾人應明白 CuCl_2 係一種無水組成物。然後，將從 0.2 到 0.7 毫升的濃鹽酸添加至此混合物。吾人應明白所使用的鹽酸亦為無水。在一實施例中，如下所述可使用醋酸來取代鹽酸。接著，添加 0.63 毫升之 11.45 莫耳濃度(M)的乙二胺。在此，將上述溶液稱為溶液 A。將 0.214 克的 CoCl_2 溶於(6-X)毫升的 DMSO 而製備出第二溶液(稱為溶液 B)，其中 X 為用於製備溶液 A 之鹽酸的體積。再次，提供適度加熱，以加速溶解作用。吾人應明白 CoCl_2 係無水形態的材料。在一實施例中，藉由氫起泡(bubbling)而對溶液 A 進行脫氣(deaerated)，但此脫氣步驟係可選的。

將溶液 A 與溶液 B 保持分開直到執行無電銅電鍍程序之前為止。一旦無電銅電鍍程序即將開始時，溶液 A 與溶液 B 會被混合在一起，而產生上至 10 毫升之包含非水溶劑(在本範例中為 DMSO)的最終體積。在本示範實施例中，用於無電銅電鍍之溶液的最終濃度如下：0.03 M 的 Cu(II) 、0.09 M 的 Co(II) 以及 0.72 M 的乙二胺。可改變這些莫耳組成。舉例而言，如上所述， Cu(II) 的組成物可從 0.01 M 分佈而上至溶劑中銅鹽的溶解度極限。 Co(II) 的濃度可從 0.01 M 分佈而上至溶解度極限。在一實施例中， Co(II) 的濃度至少為 Cu(II) 之濃度的兩倍。在另一實施例中，錯合劑的濃度至少為 Cu(II) 濃度與 Co(II) 濃度的總和。將經過前處理且活化的銅箔浸入無電銅電鍍液 30 分鐘。在使氫起泡而通過此溶液時，於密閉反應槽中以 30°C 來執行此電鍍程序。銅膜的厚度被發現與 pH 有關，並記載於表 1 中。

表 1

[HCl], ml/l	溶液組成(mol/l): CuCl ₂ 0.025, En - 0.6, CoCl ₂ 0.075			溶液組成(mol/l): CuCl ₂ - 0.05, En - 1.2, CoCl ₂ - 0.15.		
	約略 pH	μm Cu/30 min		約略 pH	μm Cu/30 min	
10.0	10.4	0		10.7	0	
15.0	10.2	0.11		10.5	0.11	
20.0	9.6	0.11		10.3	0.11	
25.0	9.2	0.11		10.2	0.11	
30.0	8.8	0.22		10.0	0.14	
33.0	8.5	0.30				
35.0	8.2	0.17		9.8	0.31	
40.0	7.9	0.14		9.7	0.20	
50.0	7.6	0.17		9.1	0.22	
55.0				8.8	0.39	
60.0	6.8	0.03		8.5	0.25	
70.0	6.2	0		8.2	0.11	
80.0				7.8	0.03	

表 1 提供兩組具有不同濃度成分的溶液，其可用於氯化物無電銅電鍍液。吾人應明白當使用較低濃度的氯化銅無電銅電鍍液成分(0.025mol/l)時，可發現到此溶液在最高 pH(pH=10.4)以及最低 pH(pH=6.2)係安定的，但沒有觀察到銅沉積。亦即，銅沉積係發生在約 pH 6.2 到約 pH 10.4 之間。無電銅沉積會從大約 pH=10.2 開始並且以大約相同的速率(即，每 30 分鐘 0.11 微米)進行直到 pH=9.2 為止。當溶液的 pH 進一步降低時，此結果會增加電鍍速率，但亦會顯現溶液之不安定性的增加。吾人應注意到在安定溶液的條件下，較高濃度的無電銅沉積液成分可獲得較高的電鍍速率——最高電鍍速率可達到 0.31 μm / 30 min，即，此速率比具有較低濃度溶液成分的溶液高約 3 倍。對於較高濃度的溶液而言，在 pH 8.8 的電鍍速率為 0.39 μm / 30 min，然而，此溶液並不如在 pH 9.8 時安定(此時的速率為 0.31)。

作為上述氯化物系統的替代，亦可檢討醋酸鹽系統。吾人應明白醋酸鹽的使用可結合醋酸的使用，其對於在此所述之非水實施例而言係不含水的。此外，醋酸係理想的極性分子溶劑，並且可用於製備醋酸銅(II)以及醋酸鈷(II)的濃縮儲備液(stock solutions)。於在此所檢討的實施例中，醋酸銅(II)被溶解在乙二醇中。透過在下列表中所述的實施例，可發現到添加有促進劑的無電銅電鍍液可從醋酸鹽溶液引發無電銅電鍍製程。在一實施例中，促進劑為鹵化物，例如溴、氟、碘、以及氯。在另一實施例中，吾人可從例如 CuBr_2 的來源而提供一毫莫耳的鹵素(例如溴)添加。表 2 顯示無電銅電鍍速率與溶液 pH 以及乙二醇(作為非水溶劑)中之乙二胺濃度的相依性。

表 2

[CH ₃ COOH], ml/l	溶液組成(mol/l): Cu(CH ₃ COO) ₂ – 0.025, CuBr ₂ – 0.001, En – 0.3, Co(CH ₃ COO) ₂ – 0.075			溶液組成(mol/l): Cu(CH ₃ COO) ₂ – 0.025, CuBr ₂ – 0.001, En – 0.6, Co(CH ₃ COO) ₂ – 0.075		
	約略 pH	μm Cu/30min		約略 pH	μm Cu/30min	
0	9.8	0.11				
5.0	7.7	0.06				
10.0	6.7	0.03				
20.0	6.3	0.06				
25.0	6.2	0.08				
30.0	6.1	0		8.0	0.06	
35.0				7.7	0.11	
40.0				7.3	0.18	
45.0				6.9	0.28	
50.0				6.8	0.25	
55.0				6.6	0.22	
60.0				6.5	0.28	
70.0				6.3	0.06	

表 3 顯示在乙二醇中具較低濃度成分以及在 30°C 時無電銅電鍍速率與溶液 pH 的相依性。溶液組成(mol/l)：對於表 3 的資料而言為 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 0.0125、 CuBr_2 — 0.001、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — 0.0375、En — 0.3。

表 3

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$, ml/l	約略 pH	$\mu\text{m}/30\text{min}$
0	11.0	0
10.0	8.2	0.28
20.0	7.0	0.11
30.0	6.3	0.03
40.0	5.9	0

兩種濃度的乙二胺被用來測試無電銅電鍍的溶液配方。使用 0.3 mol/l 的乙二胺，可獲得關於鹼性組成之電鍍液(表 2)的安定溶液，並且具有相當低的電鍍速率， $0.11 \mu\text{m Cu} / 30 \text{ min}$ 。處於較低 pH 的溶液會呈現不安定，而處於 pH 6.1 的溶液會變得安定，但不會發生電鍍作用(表 2)。在高於乙二胺濃度 2 倍(0.6 mol/l)時，溶液安定性的 pH 極限會變寬，而溶液在從 8.0 到 6.8 的 pH 範圍(表 2)內可呈現安定。在 pH 6.9 時，可獲得最高電鍍速率($0.28 \mu\text{m Cu} / 30 \text{ min}$)。因此，當使用較高濃度的錯合劑(例如，乙二胺)時，可達到較高的沉積速率。吾人應明白電鍍液的酸度(acidity)可藉由調整酸的量或錯合劑的量而加以改變。在一實施例中，添加更多的錯合劑，溶液會變得更具鹼性。

亦可使用更為稀釋的溶液，而在 pH 8.2(溶液呈現安定)時，可達到 $0.28 \mu\text{m Cu} / 30 \text{ min}$ 的電鍍速率(表 3)。

在一實施例中，於進行電鍍期間，將超音波照射(ultrasonic irradiation)施加至溶液。所執行的實驗顯示電鍍速率的增加可達到 10-30%。然而，在不具超音波照射之條件下而呈現安定的溶液在電鍍 10-20 min 之後會變得不安定。



另一個會影響電鍍速率的參數為電鍍液的溫度。在一實施例中，溫度的升高會因為兩個理由而增加銅沉積速率。此製程的活化能會減少，以及溶液的黏度亦會隨著溫度的增加而降低，而使擴散作用加速。

評估出自安定溶液之無電銅電鍍速率與溫度的相依性，並且透過圖表方式顯示於圖 2。如同顯示，在從 30°C 到 50°C 之範圍內的溫度升高最為有效。溫度進一步從 50°C 增加到 70°C 則對電鍍速率影響較小。

無電銅電鍍速率與溶液 pH 以及溫度的相依性被列表顯示於表 4 中。溶液組成(mol/l)如下：Cu(CH₃COO)₂ — 0.025、CuBr₂ — 0.001、Co(CH₃COO)₂ — 0.075、En — 0.6。表 4 顯示銅沉積加速與溫度升高的一般趨勢。值得注意的是，在 70°C 時可獲得最高電鍍速率(上至 0.67 $\mu\text{m Cu} / 30 \text{ min}$)，只要溶液呈現安定即可。

表 4

[CH ₃ COOH], ml/l	30 °C			50 °C			70 °C		
	約略 pH	$\mu\text{m}/30\text{min}$		約略 pH	$\mu\text{m}/30\text{min}$		約略 pH	$\mu\text{m}/30\text{min}$	
30.0	8.0	0.06		7.9	0.25		7.7	0.36	
35.0	7.7	0.11		7.3	0.34		7.6	0.36	
40.0	7.3	0.18		7.0	0.44		7.1	0.48	
45.0	6.9	0.28		6.9	0.50		6.9	0.48	
50.0	6.8	0.25		6.6	0.42		6.7	0.48	
55.0	6.6	0.22		6.5	0.33		6.4	0.48	
60.0	6.5	0.28		6.5	0.64		6.3	0.67	
65.0				6.1	0.56		6.1	0.56	
68.0				6.0	0.40				
70.0	6.3	0.06		6.0	0.36		6.1	0.42	
80.0				5.9	0.14		6.0	0.67	
90.0							5.9	0.17	
100.0							5.7	0.20	

表 5 顯示無電銅電鍍速率與 25°C 乙二醇中之溶液 pH 的相依性。溶液組成(mol/l)：Cu(CH₃COO)₂ — 0.05、Co(CH₃COO)₂ — 0.15、Pn — 0.6。如表 5 所示，促進劑(溴化鉀)的濃度亦會影響電鍍速率。

表 5

以乙二醇稀釋的 CH ₃ COOH(最終濃度 5.6 mol/l), ml/l	約略 pH	KBr, mmol/l	μm Cu/30min
0		0	0
0.05	8.5	2	0.06
0.05	8.5	5	0.06
0.05	8.5	7.5	0.08
0.1	8.1	2	0.06
0.1	8.2	5	0.14
0.1	8.3	6	0.14
0.1	8.5	7.5	0.14
0.2	7.8	2	0.11
0.2	7.9	5	0.16
0.5	7.2	2	0.06
0.5	7.1	4	0.11
1.0	6.4	4	0.14
2.0	5.7	4	0.06
2.3	5.8	5	0.06
2.6	5.8	5	0.03
3.0	5.5	4	0
3.0	5.5	10	0.03

表 6 顯示無電銅電鍍速率與 60°C 乙二醇中之溶液 pH 的相依性。溶液組成(mol/l)：Cu(CH₃COO)₂ — 0.05、Co(CH₃COO)₂ — 0.15、Pn — 0.6。



表 6

以乙二醇稀釋的冰 CH ₃ COOH(最終濃度 5.6 mol/l), ml/l	pH	KBr, mmol/l	μm Cu/30min
0.1	8.1	5	0.25
0.2	7.8	5	0
2.3	5.9	5	0.06
2.6	5.8	5	0.08
3.0	5.5	5	0.22

在其他實施例中，無電銅電鍍液可與用來替代乙二醇而作為錯合劑的丙二胺一起使用。此外，例如丙二醇的替代非水溶劑可被用於這些實施例。其他的溶劑被顯示在表 7 中。

表 7

溶劑
甲醇
乙醇
丁醇
異丙醇
1,4-二噁烷
二乙醚
1,2-二氯乙烷
四氯甲烷
吡啶
甲苯
己烷
環己烷
丙酮
乙腈
二甲基甲醯胺
2-丁烯-1,4-二醇

二甲亞碸
乙二醇
丙二醇

表 7 顯示一部分可與在此所述之實施例一起使用的非水溶劑。在一實施例中，極性非水溶劑可被用於在此所述的無電銅電鍍液。吾人應明白出自表 7 所列之族系的其他化合物亦可與在此所述之實施例一起使用。如上所述，能夠溶解銅鹽以及錯合劑的任何適當非水溶劑皆可被使用。除了以上列舉關於氯化物與醋酸鹽系統的具體實施例以外，硝酸鹽與硫酸鹽系統亦可與在此所述之實施例一起使用。在硝酸鹽系統中，硝酸銅、硝酸鈷、以及硝酸可與在此所述之錯合劑以及非水溶劑一起使用。在硫酸鹽系統中，可包含上述硫酸銅與硫酸鈷成分以及硫酸。

雖然在此已詳述本發明之數個實施例，但本技術領域中具通常知識者應瞭解在不悖離本發明之精神與範圍的情況下，本發明可以許多其他形式加以實現。吾人應明白酸性配方所列舉之關於還原劑、離子來源、錯合劑等等的示範化合物，可與非水配方結合。因此，本發明之範例與實施例應被視為例示而非限制，以及本發明並不限於在此所提出的細節，而是在隨附請求項之範圍內，可對其進行修改並且實施。

【圖式簡單說明】

吾人可藉由以下結合隨附圖式的詳細說明而輕易瞭解本發明，而相同的參考符號係表示相同的結構元件。

圖 1 係依照本發明之一實施例之製備無電銅電鍍液的方法流程圖；及

圖 2 係依照本發明之一實施例之無電銅電鍍速率與溫度之相依性的圖表說明。

【主要元件符號說明】



101. 5. 24
年 月 日修正替換頁101 年 5 月 24 日修正替換頁
98143687(無劃線)

100 方法

102 將無水銅鹽成分、一部分的錯合劑、化學增白劑成分、
鹵化物成分、以及酸結合成第一混合物

104 將無水鈷鹽成分與剩餘部分的錯合劑結合成第二混合物

106 在使用於銅沉積操作之前合併第一混合物與第二混合物

七、申請專利範圍：

1.一種非水無電銅電鍍液，包含：

- 一無水銅鹽成分；
- 一無水鈷鹽成分；
- 一非水錯合劑；及
- 一非水溶劑；

其中該溶液為非水性、不具有水，以在施加於一反應性金屬表面上時防止氧化。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該無水銅鹽成分係選自於由氯化銅、醋酸銅、硝酸銅以及硫酸銅所組成的群組。

3.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該無水鈷鹽成分係選自於由氯化鈷、醋酸鈷、硝酸鈷以及硫酸鈷所組成的群組。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該非水溶劑為一極性溶劑。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該非水溶劑為一非極性溶劑。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該非水錯合劑為乙二胺或丙二胺其中之一。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該溶液更包含：

- 一鹵化物來源。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該鹵化物來源為溴化鉀。

9.一種非水無電銅電鍍液，包含：

- 一無水銅鹽成分；
- 一無水鈷鹽成分；
- 一聚胺錯合劑；
- 一鹵化物來源；及

一非水溶劑；

其中該溶液為非水性、不具有水，以在施加於一反應性金屬表面上時防止氧化。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該聚胺錯合劑為非水性。

11.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該聚胺錯合劑係選自於由二胺化合物、三胺化合物、以及芳香族聚胺化合物所組成的群組。

12.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該鹵化物來源為溴化鉀。

13.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該無水銅鹽成分的濃度係介於約 0.01 莫耳濃度到該無水銅鹽成分的溶解度極限之間。

14.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該無水鈷鹽成分的濃度係介於約 0.01 莫耳濃度到該無水鈷鹽成分的溶解度極限之間。

15.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該聚胺錯合劑的濃度至少為該無水銅鹽成分之濃度與該無水鈷鹽成分之濃度的總和。

16.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該非水溶劑為極性溶劑。

17.如申請專利範圍第 9 項所述之非水無電銅電鍍液，其中該非水溶劑為非極性溶劑。

八、圖式：

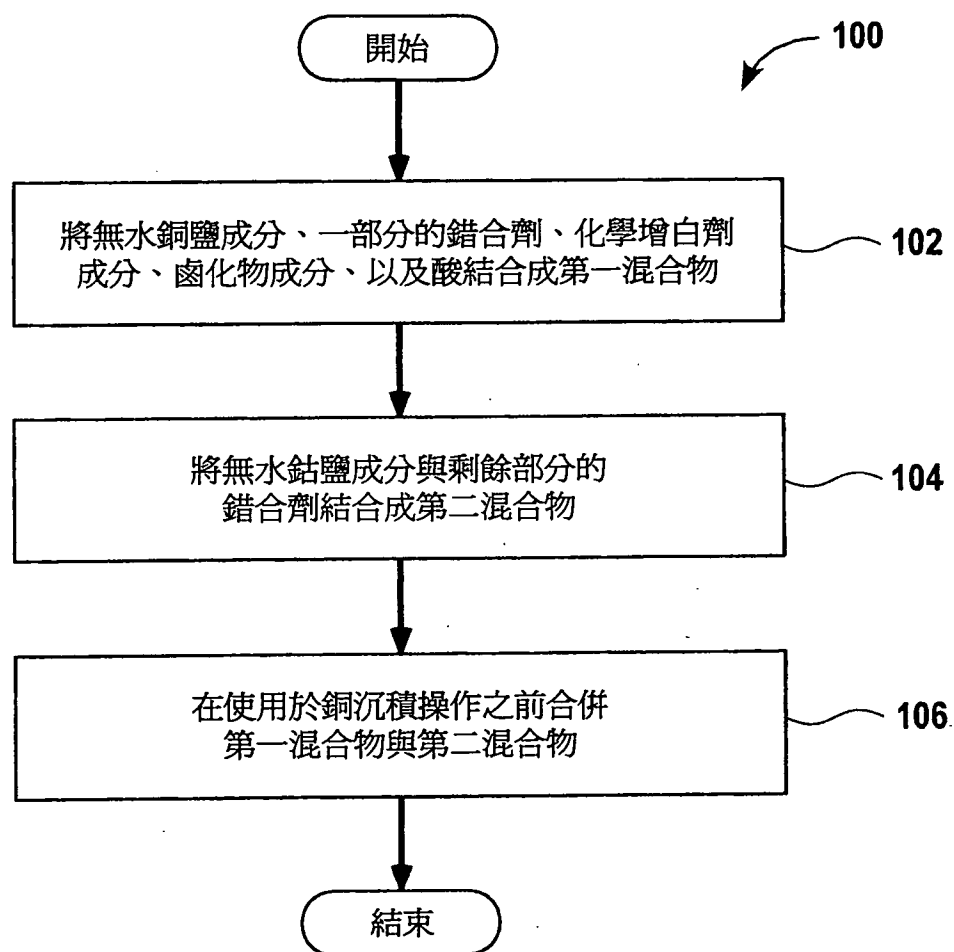


圖 1

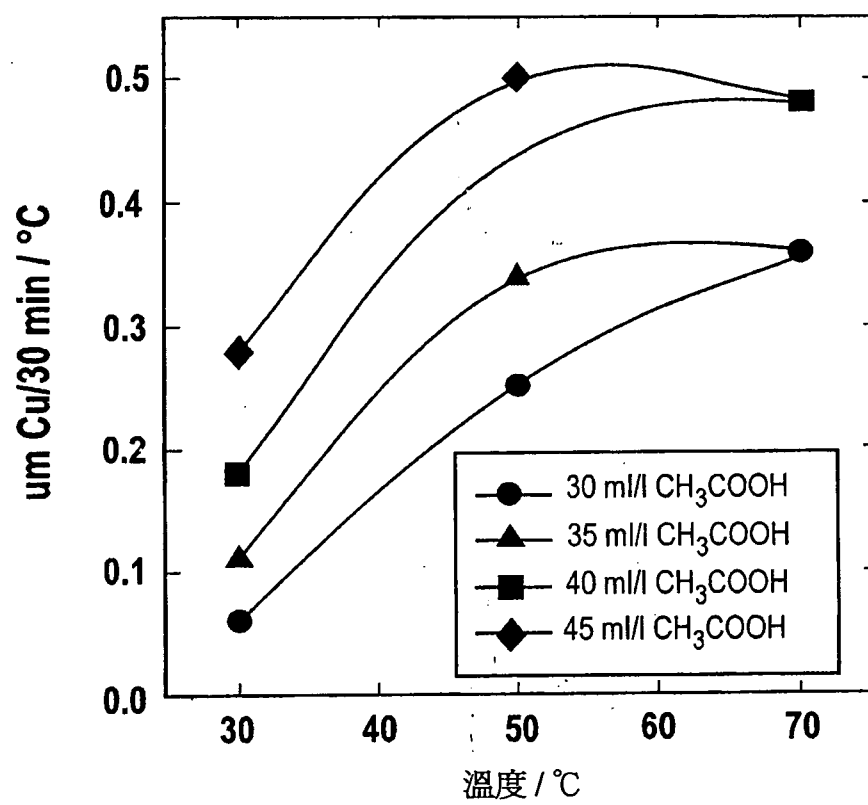


圖 2

