

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國/US 2005/8/31 60/713,494

2. 美國/US 2006/7/31 11/461,415

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種半導體製造處理，更具體而言，係關於一種以無電鍍銅方式形成圖案化銅線的系統及方法。

### 【先前技術】

通常藉由雙鑲嵌製程來形成在內連線處理中所使用的銅線，在雙鑲嵌製程中在介電材料中形成溝槽、以填滿槽溝之方式來沈積阻障金屬與銅而形成了過度裝填的狀態。一般使用化學機械平坦化處理，來移除在與溝槽相鄰之場區中的過度裝填。熟知此項技藝應知道且瞭解：在不同位準上的溝槽係藉由銅所充填的通孔來連接。

隨著金屬層內介電材料之介電常數值大幅地降低，由於材料變得更易碎、多孔化且變得與蝕刻、清理及平坦化材料之標準處理技術更不相容，而使得雙鑲嵌技術的整合變得更困難。此外，由於目前所遇到的整合問題，而使多孔化性質增加了的 low-K 材料受到限制。吾人期望：將介電材料一起消除而使用氣隙來作為銅線間之介電材料，但截至目前為止尚未有可行的整合方案來達到氣隙介電質。

通常，無電鍍銅使用具有還原劑之鹼性銅離子溶液。將基板(例如半導體晶圓)放置到該種鹼性溶液中。在基板上存在了催化表面的情況下，還原劑在基板表面上將銅離子還原為銅層或銅膜。

醛類溶液(例如，甲醛)為無電鍍溶液中常使用的還原劑。甲醛實質上將銅離子還原為元素銅。不幸地是，此一還原處理會產生可被包含進入銅母材中的氫，而引起空隙並降低所沈積之銅層的品质。

典型鹼性溶液無電鍍銅處理的另一個限制包含了以相當低的成長速率來產生銅層。例如，典型鹼性溶液無電鍍銅具有約每分鐘 100-500 埃之最大成長速率。此受到限制之成長速率需要額外的

溶液通入至一混合器中；將還原溶液通入至混合器中；混合銅之源溶液及還原溶液以形成 pH 值大於約 6.5 之無電鍍溶液；及將該無電鍍溶液施加至包含一催化層的基板，其中施加該無電鍍溶液至該基板包含了在該催化層上形成銅。

吾人可在將該無電鍍溶液施加至基板時同時實質上地產生該無電鍍溶液。該無電鍍溶液可具有介於約 7.2 至約 7.8 之 pH 值。在催化層上形成銅後，可將該無電鍍溶液捨棄。

該基板可包含一圖案化之光阻層，其中該圖案化之光阻層暴露了催化層之第一部分，其中施加該無電鍍溶液至該基板可包含在該催化層之該第一部分上形成銅。本方法亦可包含：自基板移除該無電鍍溶液；沖洗該基板；及乾燥該基板。

本方法亦可包含：移除該圖案化之光阻。移除該圖案化之光阻使催化層的第二部分裸露。亦可移除該催化層之第二部分。

該無電鍍溶液與未受保護的光阻相容。形成在催化層上之銅可實質上為元素銅。形成在催化層上之銅可實質上為未含有氫。

形成在催化層上的銅係以大於約每分鐘 500 埃的速率來形成。可將無電鍍溶液經由一動態彎液面來施加至基板，其中該動態彎液面係形成於近接頭與基板表面之間。銅源溶液可包含氧化之銅源、一複合劑、一 pH 調節劑及一鹵化物。還原溶液可包含一還原離子。

催化層可包含不止一層。催化層可包含一底部抗反射塗佈 (BARC) 層。

另一實施例提供一種在基板上形成圖案化之銅結構的方法。該方法包含：接收一基板，而該基板包含形成於其上之一催化層及形成於該催化層上的一圖案化光阻層。該圖案化光阻層暴露催化層之第一部分，且圖案化光阻層覆蓋催化層之第二部分。將銅源溶液及還原劑混合，以形成具有 pH 值介於約 7.2 至約 7.8 之無電鍍溶液。將該無電鍍溶液施加至一基板包含：在催化層之第一部分上形成銅。

更另一實施例提供一種處理設備，包含：低壓處理室、大氣壓處理室、連接至低壓處理室與大氣壓處理室之每一者的傳送室，該傳送室包含一受到控制的環境。該傳送室提供一受到控制的環境，以將基板自該低壓處理室傳送至大氣壓處理室。一控制器亦連接至該低壓處理室、該大氣壓處理室及該傳送室。該控制器包含邏輯以控制該低壓處理室、該大氣壓處理室及該傳送室中的每一者。

該低壓處理室可包含不止一個低壓處理室，該其所包含之低壓處理室可包含電漿/移除室，而大氣壓處理室可包含一無電鍍銅室。該無電鍍銅室可包含一混合器。該電漿室可為下游電漿室。蝕刻/移除室中至少一者可為濕式處理室。

該傳送至包含輸入/輸出模組。控制系統可包含一配方，該配方包含：將圖案化之基板載入至無電鍍銅室的邏輯；將銅源溶液輸入至混合器中的邏輯；將還原溶液輸入至混合器中的邏輯；混合銅源溶液及還原溶液以形成具有 pH 值大於約 6.5 之無電鍍溶液的邏輯；及將無電鍍溶液施加至圖案化之基板上的邏輯，該圖案化之基板包含一催化層，其中將無電鍍溶液施加至該基板包含在該催化層上形成銅。

該圖案化之基板可包含：形成在該催化層上的圖案化光阻層，其中該圖案化光阻層暴露催化層的第一部分，其中該圖案化光阻層覆蓋催化層的第二部分。該電漿室可為一下游電漿室。

自以下結合了附圖並以本發明之例示性原理所作之詳細闡述，本發明之其他態樣與優點將愈形清晰。

### 【實施方式】

現將闡述經由無電鍍銅而形成圖案化銅線之系統及方法的數個例示性實施例。熟知此項技述者應知：在不使用此處所提出之某些或全部特定細節的情況下，仍可施行本發明。

本發明提供一種改善無電鍍銅處理之系統及方法，其係實質

BARC：約 20 °C、40-100 mTorr、200-700 W 與 27MHz、500-1000W 及 2MHz、100-500 sccm 氫氣、0-100 sccm CF<sub>4</sub>、0-30 sccm 氧氣、0-150 sccm 氮氣、0-150 sccm 氫氣及 0-10 sccm C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>，施行約 20 至約 90 秒。吾人可依據材料的需求來使用上列設定與氣體之各種組合與變化。熟知此項技藝者應瞭解：亦可使用感應式耦合電漿源(例如，自 Lam Research 所販售之 Versys™ 電漿處理室)來移除該 BARC。

現參照圖 1 與 2C，在操作 130 中，若有必要，將催化層 202 之裸露部分 202A 上之任何氧化物或其他殘留物移除。一種移除催化層 202 之裸露部分 202A 上之任何氧化物或其他殘留物的方法包含：將電漿產生之自由基施加至催化層 202 之裸露部分 202A。例如，可利用下列配方，施加在 Lam 2300 微波剝除室或類似者中所產生的自由基以將裸露部分 202A 上的氧化物或其他殘留物移除：在 1 Torr 下 700 sccm 具有 3.9% 濃度氫氣的氮載氣、1 kW，施行約 5 分鐘。可使用氨氣(NH<sub>3</sub>)或一氧化碳(CO)來代替 3.9% 氫氣或與其組合使用。或者，在提升之溫度下可使用 100% 的氫氣，例如介於約 50 至約 300 °C，然而溫度上限係藉由光阻及 BARC 材料耐受升高溫度條件之能力來決定。更一變化可包含：施加一短期控制電漿氧化處理以移除任何有機污染物，接著為上述之還原操作以將氧化物轉換(即，還原)，其中該氧化物可轉變為相對應的元素金屬狀態。在操作 132 中，在受到控制的環境(即，原位維持低氧氣及低水氣位準)中，將基板傳送至無電鍍處理室。此確保在操作 130 中所形成的還原表面會被保留來作為催化層。

現參照圖 1 及 2D，在操作 135 中，將非鹼性無電鍍銅處理施加至基板 200，以形成銅結構 208。下圖 3 中將會對該非鹼性無電鍍銅處理有更詳細之闡述。該非鹼性無電鍍銅處理每分鐘可產生介於 500 至 2000 埃的元素銅。可在一垂直或水平浸泡式的條件中，將非鹼性無電鍍銅處理施加至基板 200。或者，可經由動態彎液面來將非鹼性無電鍍銅處理施加至基板 200，下列將會對動態彎

來替代  $\text{CF}_4$ 。無支撐銅結構 208 包含催化層之剩餘部分 202C。氣隙 210 係形成於無支撐銅結構 208 之間。氣隙 210 可允許空氣介電質被使用在接續形成在無支撐銅結構 208 上之結構中。氣隙 210 之寬度可介於小於或大於約 10 nm。無支撐銅結構 208 可為任何期望之寬度。例如，無支撐銅結構 208 可介於小於約 10nm 及大於約 100nm。無支撐銅結構 208 之寬度可為約 300 nm 或更大。無支撐銅結構 208 之最大寬度僅受限於基板之寬度。

上述在操作 140 中之光阻 206A 的移除可根據需求(例如，為了將銅結構 208 之損傷降至最低的需求，或促進銅結構 208 間之光阻完全移除的需求)來決定是否使用偏壓功率來施行。因此，可增加包含了施加 500W 偏壓之簡短光阻移除操作，以更進一步地移除銅結構 208 間的光阻 206A 及其任何殘留物。若亦使用釘層來保護催化層，則施加 500W 的偏壓亦會移除釘。

操作 105-145 的每一者涉及了低於約  $300^\circ\text{C}$  之低溫，以實質上限制在較高溫度下可發生的銅遷移。亦在低溫下施行 BARC 移除及預處理操作，以限制光阻在較高溫度下之網狀化。

圖 3 係根據本發明之一實施例在高速率非鹼性無電鍍銅製程中施行方法操作 135 的流程圖。圖 4A 係根據本發明之一實施例之無電鍍處理設備 400 的簡化示意圖。無電鍍處理設備 400 包含：第一源 410 及第二源 412。第一源 410 包含大量的第一源材料 410A。第二源 412 包含大量的第二源材料 412A。第一源 410 及第二源 412 係連接至混合器 416。混合器 416 係連接至無電鍍室 402。無電鍍處理設備 400 亦可包含連接至無電鍍室 402 之沖洗溶液源 440。沖洗溶液源 440 可提供大量的沖洗溶液 440A。

無電鍍處理設備 400 亦可包含一控制器 430。該控制器 430 係連接至無電鍍室及混合器 416。該控制器 430 根據包含在控制器 430 中之配方 432 來控制在無電鍍處理設備 400 中之操作(例如，混合、充注、沖洗等)。

現參照圖 3 及 4A，在操作 305 中，將基板 200 放置到無電鍍

操作所用之無電鍍室 402 中。

在操作 310 及 315 中，混合器 416 混合第一源材料 410A 及第二源材料 412A 以形成無電鍍溶液 416A。第一源材料 410A 相對於銅離子(例如  $\text{Co}^{2+}$ )為還原離子。第二源材料 412A 包含氧化之銅源(例如  $\text{Cu}^{2+}$ )、複合劑(例如 乙烯二胺、二乙烯三胺)、pH 調整劑(例如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$  等)及鹵素離子(例如  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等)。同在審理中之美國專利申請案編號 11/382,906、申請於 2006 年 5 月 11 日、申請人為 Vaskelis 等人且案名為「Plating Solution for Electroless Deposition of Copper」之申請案，以及同在審理中之美國專利申請案編號 11/427,266、申請於 2006 年 6 月 28 日、申請人為 Dordi 等人且案名為「Plating Solutions for Electroless Deposition of Copper」之申請案中對銅無電鍍溶液之額外細節及例子有更詳盡之闡述，特將上述申請案之所有目的之內容包含於此作為參考。本申請案亦於同在審理中之美國專利申請案編號 11/398,254、申請於 2006 年 4 月 4 日、申請人為 Jeffrey Marks 且案名為「Methods and Apparatus for Fabricating Conductive Features on Glass Substrates used in Liquid Crystal Displays」之申請案相關，特將上述申請案之所有目的之內容包含於此作為參考。

在操作 320 中，無電鍍溶液 416A 係自混合器 416 輸出而進入至無電鍍室 402 中並在無電鍍室中施加至基板 200 上。混合器 416 在無電鍍室 402 需要時，將第一源材料 410A 及第二源材料 412A 混合。無電鍍溶液 416A 具有大於約 6.5 之 pH 值，而在至少一實施例中具有在範圍約 7.2 至約 7.8 內之 pH 值。無電鍍溶液 416A 形成一層元素銅，其實質上不具有任何因包含氫所引起的空隙。

在操作 325 中，自無電鍍溶液 416A 中將基板 200 移除。自無電鍍溶液 416A 中將基板 200 移除可包含：自無電鍍室 402 將基板 200 移除及/或自無電鍍室 402 將無電鍍溶液 416A 移除。

在操作 330 中，在沖洗溶液中沖洗基板 200。例如，在操作 325 中，可自無電鍍室 402 中移除無電鍍溶液 416A，並將沖洗溶

液 440A 輸入至無電鍍室中以將基板 200 之任何殘留無電鍍溶液 416A 實質上沖洗掉。

在操作 335 中，可乾燥基板 200。例如，可自無電鍍室 402 移除基板 200，並將基板放置到沖洗與乾燥用的第二室(例如，旋轉、沖洗及乾燥室)。或者，無電鍍室 402 可包含沖洗及乾燥基板 200 所需的機構。

例如，無電鍍室 402 可包含能夠沖洗及乾燥基板 200 的近接頭 450。近接頭 450 亦可施加無電鍍溶液至基板。

圖 4B 係根據本發明之一實施例，顯示可利用近接頭 450 來施行之例示性基板處理的一實施例。雖然圖 4B 顯示基板受到處理之上表面 458a，但應注意：可以實質上相同的方法來達到處理基板 200 之下表面 458b 的基板處理。雖然圖 4B 顯示了基板乾燥處理，但亦可以類似的方式來將其他製造處理施加至基板表面。可使用源入口 462 以朝向基板 200 的上表面 458a 施加異丙醇(IPA)蒸氣，可使用源入口 466 以朝向基板 200 的上表面 458a 施加去離子水(DIW)或其他處理化學品。此外，可使用源出口 464 以施加真空吸引至接近晶圓表面之區域，以移除可位於上表面 458a 上或靠近上表面 458a 之液體或蒸氣。應注意：只要至少存在一組其中至少一源入口 462 與至少一源出口 464 相鄰而該源出口 464 又接著與至少一源入口 466 相鄰的組合，可使用任何合適之源入口及源出口組合。IPA 可為任何適合的形式，例如，經由使用  $N_2$  載氣來輸入蒸氣形式之 IPA 的 IPA 蒸氣。此外，雖然在此處使用 DIW，但可使用任何其他可適合於晶圓處理或增進晶圓處理的流體，例如，以其他方式純化之水、清理流體及其他處理流體及化學品。在一實施例中，經由源入口 462 提供 IPA 蒸氣流入流 460、可經由源出口 464 來施加真空吸引 472 及經由源入口 466 來提供 DIW 流入流 474。因此，若有一流體膜滯留在基板 200 上，可藉由 IPA 入口流 460 施加一第一流體壓力至基板表面、可藉由 DIW 流入流 474 施加第二流體壓力至基板表面及藉由真空吸引 472 來施加第三流體

壓力來移除 DIW、IPA 蒸氣及基板表面上之流體膜。

因此，在一實施例中，當吾人朝向晶圓表面施加 DIW 流入流 474 及 IPA 蒸氣流入流 460 時，晶圓表面上的任何流體會與 DIW 流入流 474 混合。此時，朝向晶圓表面施加之 DIW 流入流 474 會遇到 IPA 蒸氣流入流 460。IPA 與 DIW 流入流 474 會形成介面 478(亦知為 IPA/DIW 介面 478)，並在真空吸引 472 的幫助下自基板 200 將 DIW 流入流 474 與任何其他流體移除。IPA 蒸氣/DIW 介面 478 減少了 DIW 之表面張力。在操作中，朝向基板表面施加 DIW，並幾乎立即藉由源出口 464 所施加之真空吸引將 DIW 與基板表面上的流體一起移除。朝向基板表面施加之 DIW 在近接頭與基板表面間之區域中稍作停留而與基板表面上的任何流體一起形成彎液面 476，其中彎液面 476 的邊界為 IPA/DIW 介面 478。因此，彎液面 476 為朝向基板表面施加之流體常流，並與基板表面上之任何流體在實質上相同的時間下受到移除。近乎立即地自基板表面上將 DIW 移除防止了液滴形成在基板表面受處理之區域上，藉此減少了污染物乾燥在基板 200 上的可能性。IPA 向下注射的壓力(由 IPA 蒸氣流量所產生)亦幫助控制彎液面 476。

IPA 蒸氣之 N<sub>2</sub> 載氣流量幫助水流自近接頭與基板表面間之區域移動或對其作推擠以使其進入源出口 304，流體可經由源出口 304 流體而自近接頭輸出。因此，當 IPA 蒸氣與 DIW 被吸引進入源出口 464 時，由於氣體(例如，空氣)與流體一起被吸入源出口 464 中，而使得構成 IPA/DIW 介面 478 之邊界為不連續邊界。在一實施例中，當自源出口 464 之真空吸引吸引 DIW、IPA 蒸氣及基板表面上之流體時，進入源出口 464 之流動為非連續。此流動非連續性係類似於施加真空吸引力至流體與氣體之組合而使流體與氣體經由吸管被上吸的情況。因此，當近接頭 450 移動時，彎液面 476 與近接頭一起移動，使得原先被彎液面佔據之區域受到處理並因 IPA 蒸氣/DIW 介面 478 的移動而受到乾燥。應瞭解：依據設備的配置及彎液面的期望尺寸與形狀，可使用任何適合的源

入口 462、源出口 464 及源入口 466 數目。在另一實施例中，可控制液體流量及真空流量而俾使流入真空出口之總液體流量為連續的，因此無氣體流入至真空出口中。

應注意：只要可維持彎液面 476，可使用任何適合的 IPA 蒸氣、DIW 流量。在一實施例中，經過一組源入口 466 之 DIW 流量係介於約每分鐘 25ml 至約每分鐘 3000ml。經過一組源入口 466 之 DIW 流量可為約每分鐘 400ml。應瞭解：流體之流量可依據近接頭之尺寸來變化。在一實施例中，較大之近接頭之流體流量可大於較小近接頭之流體流量。此情況的發生係由於在一實施例中較大的近接頭具有較多的源入口 462、466 及源出口 464 來針對較大的近接頭來提供流量。

經由一阻源入口 462 之 IPA 蒸氣流量可介於約每小時 1 標準立方英尺(SCFH)至約 100 SCFH。IPA 流量可介於約 5 至 50 SCFH。經由一組源出口 464 之真空吸引的流量係介於約每小時 10 標準立方英尺(SCFH)至約 1250 SCFH。在一較佳實施例中，經由一組源出口 464 之真空吸引的流量約為 350 SCFH。在一例示性實施例中，可使用一流量計來測量 IPA 蒸氣、DIW 及真空吸引的流量。

圖 5 係根據本發明之一實施例之模組處理設備 500 的簡化示意圖。該模組處理設備 500 包含：多重處理模組 512-520、共用傳送室 510 及輸入/輸出模組 502。多重處理模組 512-520 可包含一或多個低壓處理室及大氣壓處理室。該一或多個低壓處理室之操作壓力範圍係小於大氣壓力之壓力至小於約 10 mTorr 之真空。該低壓處理室可包含一個以上之低壓處理室，該低壓處理室包含一電漿室、包含混合器之一無電鍍銅室、一沈積室。該大氣壓處理室可包含一或多個蝕刻/移除室。該模組處理室 500 亦包含一控制器 530，其可控制每一多重處理模組 512-520、共用傳送室 510 及輸入/輸出模組 502 中之操作。控制器 530 可包含一或多個配方 532，配方 532 包含在每一多重處理模組 512-520、共用傳送室 510 及輸入/輸出模組 502 中之操作的各種參數。

多重處理模組 512-520 之一或多者可支援蝕刻操作、清理/沖洗/乾燥操作、電漿操作及非鹼性無電鍍銅操作。例如，腔室 518 可為電漿室、腔室 520 可為無電鍍銅室(例如無電鍍處理設備 400)、腔室 512 可為蝕刻/移除室，而腔室 514 可為適合用以沈積如前述之阻障層或 BARC 層或催化層之沈積室。

共用傳送室 510 可允許一或多片基板 200 傳送進及出每一處理模組 512-520，卻使傳送室 510 之受控制環境(例如，低氧氣及低水氣水準)得以維持。例如，可將傳送室 510 維持在期望的壓力(例如，高於或於大氣壓、真空)、期望的溫度、所選擇的氣體(例如，氫氣、氮氣、氬氣等，並同時使氧氣濃度小於約 2ppm)下。

電漿室 518 可為習知之電漿室或下游電漿室。圖 6 係根據本發明之實施例之例示性下游電漿室 600 的簡化示意圖。下游電漿室 600 包含處理室 602。處理室 602 包含用以支撐在處理室 602 中受到處理之基板 200 的支撐件 630。處理室 602 亦包含電漿室 604，於電漿室 604 中產生電漿 604A。氣體源 606 係連接至電漿室 604 並提供用以產生電漿 604A 之氣體。電漿 604A 產生自由基 620，而自由基 620 自電漿室經由導管 612 輸送至處理室 602。處理室 602 亦可包含分散裝置(例如噴淋頭)614，實質上將自由基 620 均勻地分散至整個基板 200。下游電漿室 600 產生自由基 620 而未將基板 200 暴露至電漿 604A 的相對高電位及溫度中。

考慮上述實施例，應瞭解：本發明可實施各種涉及儲存在電腦系統中之資料之電腦所施行的操作。此類操作係為需要實質上操控物理量的操作。通常但非必須，此類物理量具有電或磁訊號之形式，能夠被存在、傳送、結合、比較及進行其他操控。此外，所施行的此類操控通常被稱為，例如產生、識別、判斷或比較。

此處所述之形成本發明之一部分的任何操作為有用之機台操作。本發明亦關於一種用以施行此些操作的裝置或設備。可針對所需的目的是特別打造該設備，或其可為儲存於電腦中之電腦程式所選擇性活化或配置的普通用途電腦。尤其，可使用具有根據

此處之教示所撰寫之電腦程式的各種普通用途機台，或可更便利地建造一特製的設備以施行所需的操作。

本發明亦可以電腦可讀媒體上之電腦可讀碼來實施。該電腦可讀媒體為任何資料儲存裝置，其可儲存之後可藉由電腦系統所讀取的資料。例如，電腦可讀媒體可包含硬碟、網路附加儲存(NAS)、唯讀記憶體、隨機存取記憶體、CD-ROMs、CD-Rs、CD-RWs、磁帶，及其他光學及非光學資料儲存裝置。電腦可讀媒體亦可分散在連接至電腦系統的網路中，以利用分散的方式來儲存及執行電腦可讀碼。

應更進一步地注意：在上述圖中藉由操作所顯示之教導並不需以圖示之順序來施行，且並非所有操作所示之處理為施行本發明所必須。此外，在上述任何圖中所述的處理，亦可以儲存在RAM、ROM或硬碟驅動中之任何一者或其組合中的軟體來施行之。

雖然上面僅就清楚瞭解本發明之目的來對本發明作某種程度上的詳細闡述，但應瞭解：在隨附申請專利範圍的範疇內，可對本發明作某些改變及修正。因此應將本發明之實施例視為例示性而非限制性者，且本發明並不限於此處所述之細節，在隨附申請範圍之範疇及等效範疇內可對本發明作修正。

### 【圖式簡單說明】

藉由下列結合了附圖之詳細闡述，應對本發明有全面性的瞭解。

圖1係根據本發明之一實施例之在非鹼性無電鍍銅處理中施行形成銅結構之操作的方法流程圖。

圖2A至2F顯示根據本發明之一實施例在基板上形成銅結構。

圖3係根據本發明之一實施例之在高速率之非鹼性無電鍍銅處理中施行操作之方法流程圖。

圖4A係根據本發明之一實施例之無電鍍處理設備的簡化示

206A：光阻層期望部分  
208：銅結構  
210：氣隙  
305：操作  
310：操作  
315：操作  
318：操作  
320：操作  
325：操作  
330：操作  
335：操作  
400：無電鍍處理設備  
402：無電鍍室  
410：第一源  
410A：第一源材料  
412：第二源  
412A：第二源材料  
416：混合器  
416A：無電鍍溶液  
430：控制器  
432：配方  
440：沖洗溶液源  
440A：沖洗溶液  
450：近接頭  
458a：基板受到處理之上表面  
458b：基板 200 之下表面  
460：IPA 蒸氣流入流  
462：源入口  
464：源出口

- 466：源入口
- 472：真空吸引
- 474：DIW 流入流
- 476：彎液面
- 478：IPA/DIW 介面
- 500：模組處理設備
- 502：輸入/輸出模組
- 510：共用傳送室
- 512：蝕刻/移除室
- 514：沈積室
- 518：電漿室
- 520：無電鍍銅室
- 530：控制器
- 532：配方
- 600：下游電漿室
- 602：處理室
- 604：電漿室
- 604A：電漿
- 606：氣體源
- 612：導管
- 614：分散裝置
- 620：自由基
- 630：支撐件

## 五、中文發明摘要：

一種在基板上形成銅之方法，包含下列步驟：將一銅源溶液輸入至一混合器；將一還原溶液輸入至該混合器；混合該銅源溶液及該還原溶液，以形成具有 pH 值大於約 6.5 之一無電鍍溶液；及將該無電鍍溶液施加至一基板，該基板包含一催化層，其中施加該無電鍍溶液至該基板包含：形成一催化層；在一受到控制之環境中維持該催化層；及在該催化層上形成銅。本發明亦揭露一種形成銅結構的系統。

## 六、英文發明摘要：

A method for forming copper on a substrate including inputting a copper source solution into a mixer, inputting a reducing solution into the mixer, mixing copper source solution and the reducing solution to form a plating solution having a pH of greater than about 6.5 and applying the plating solution to a substrate, the substrate including a catalytic layer wherein applying the plating solution to the substrate includes forming a catalytic layer, maintaining the catalytic layer in a controlled environment and forming copper on the catalytic layer. A system for forming copper structures is also disclosed.

圖式

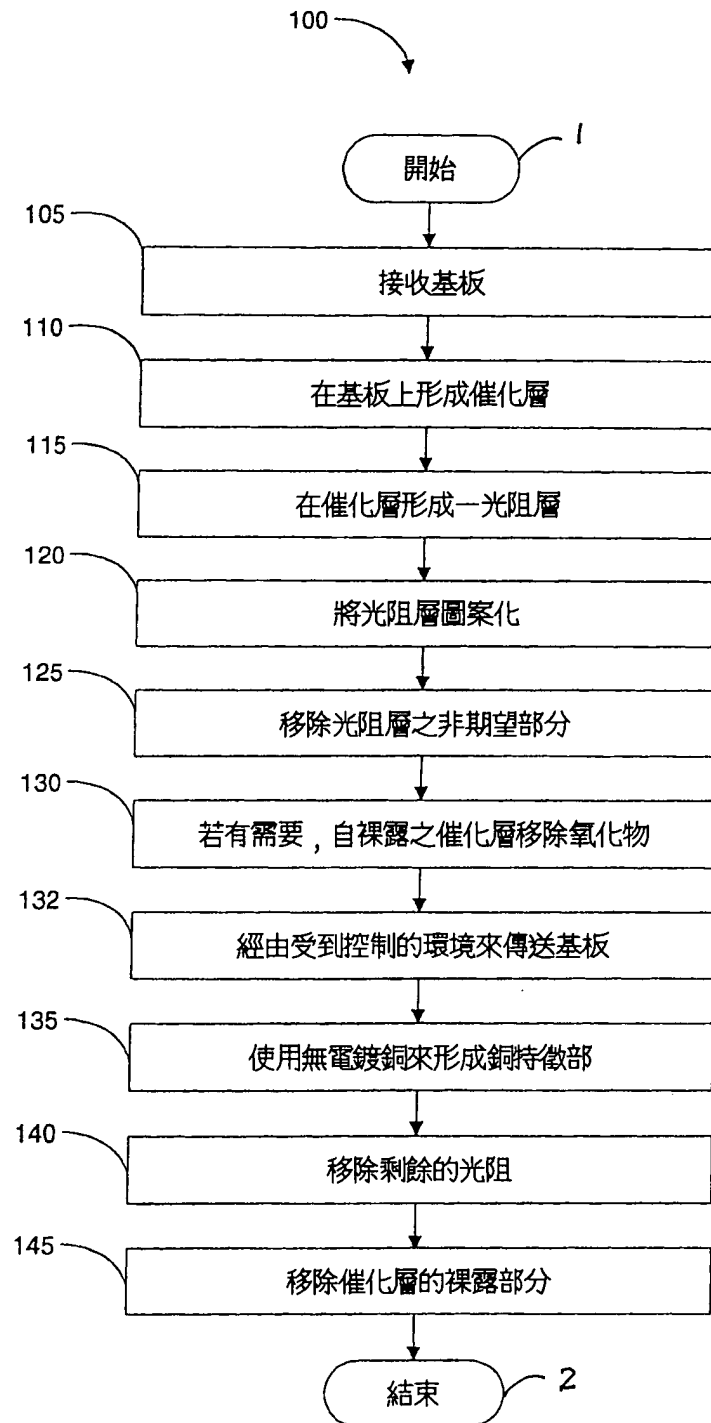


圖 1

圖式

圖 2A

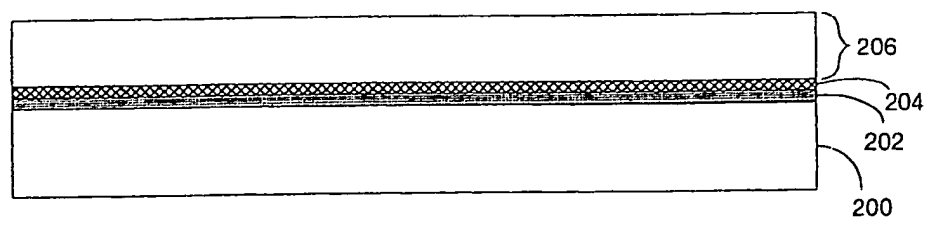


圖 2B

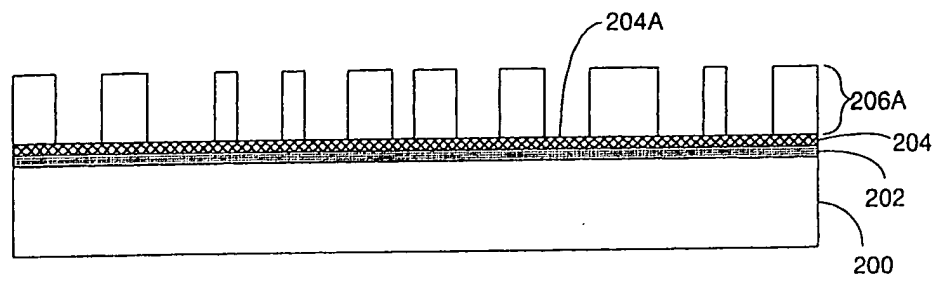


圖 2C

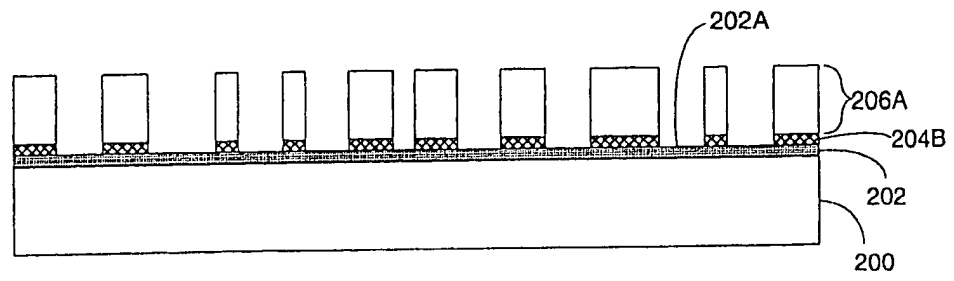


圖 2D

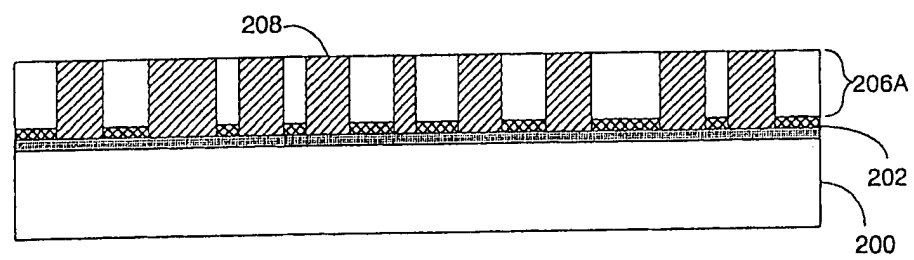


圖 2E

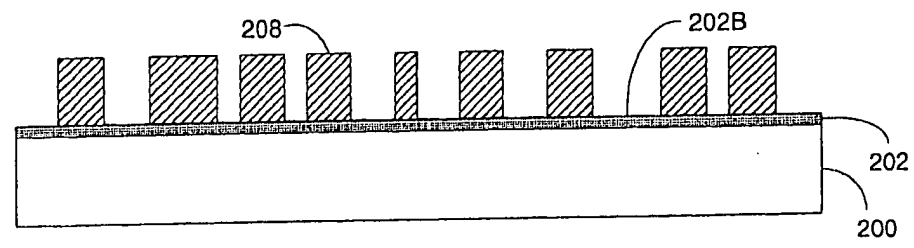
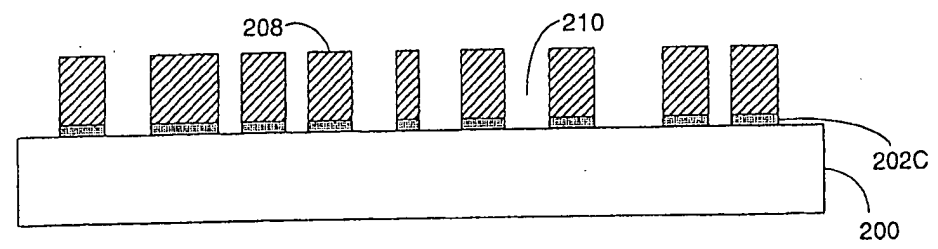


圖 2F



圖式

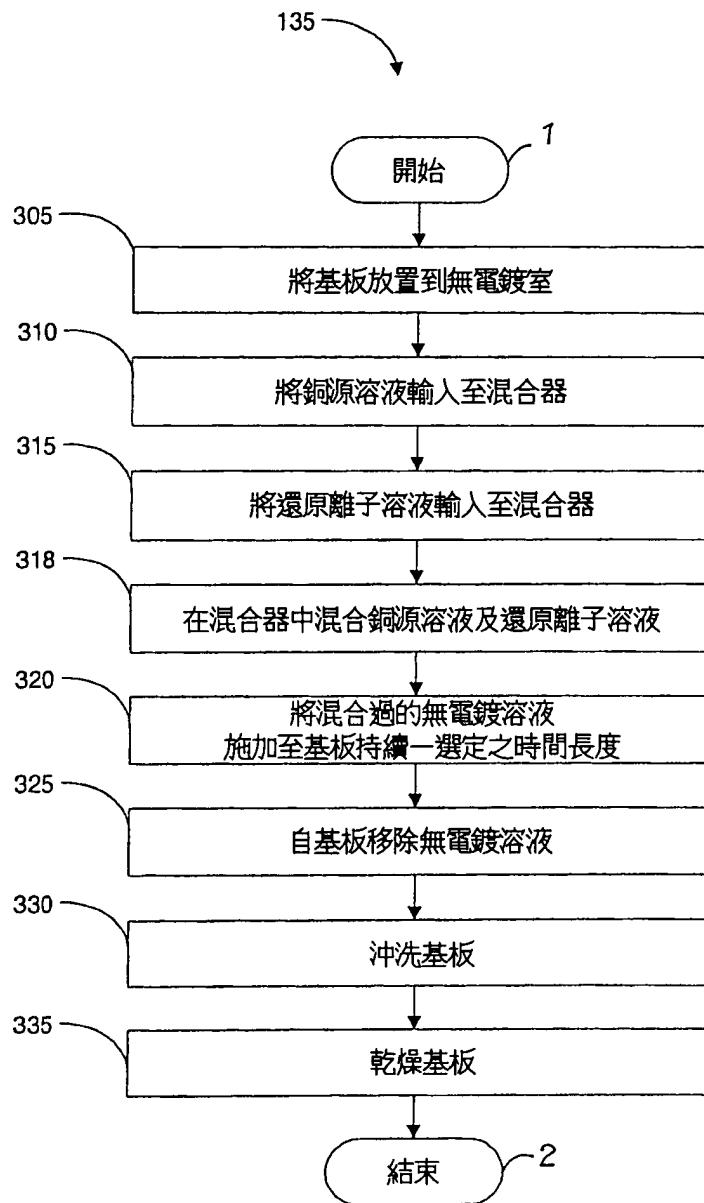


圖 3

圖式

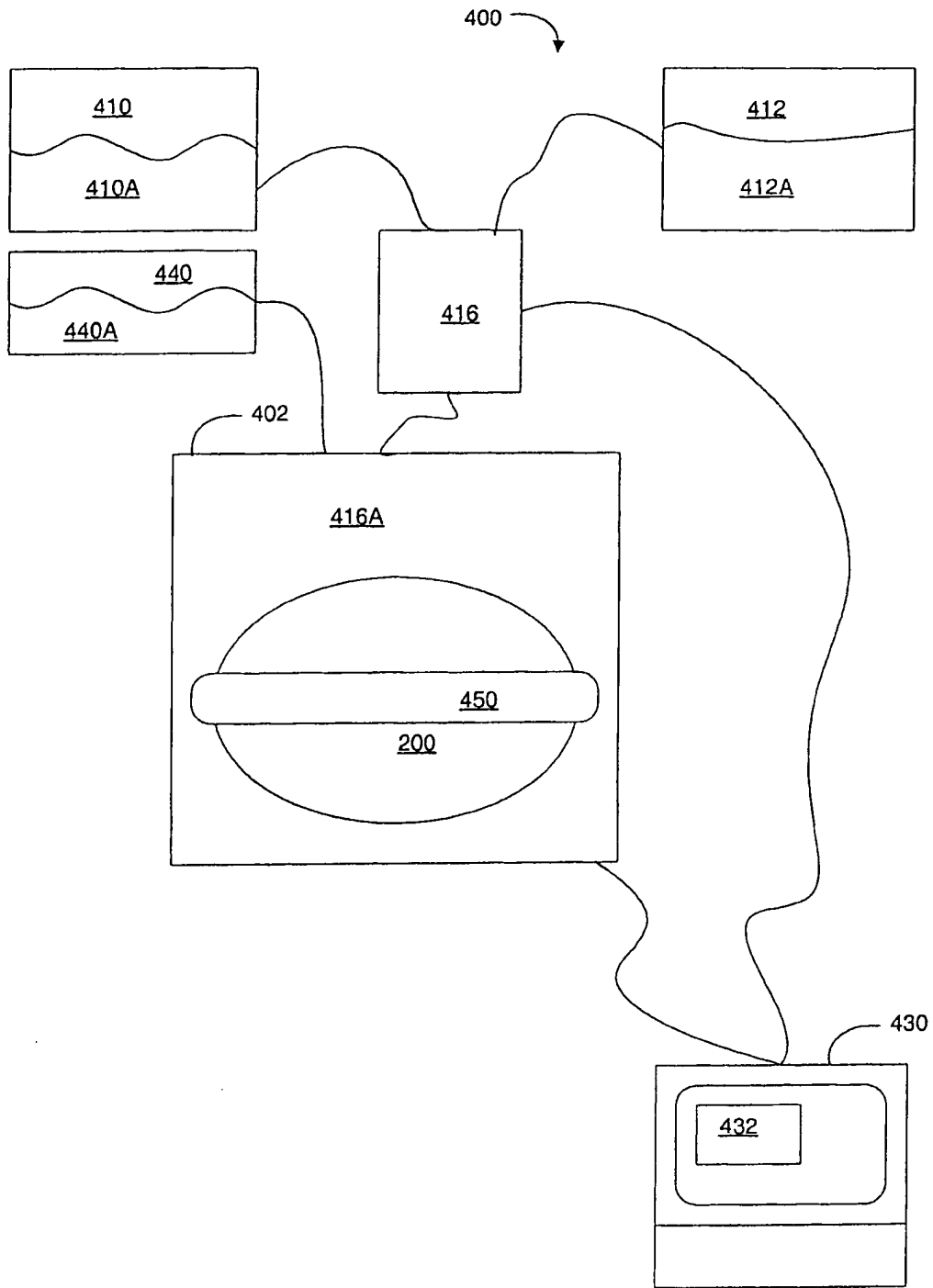


圖 4A

圖式

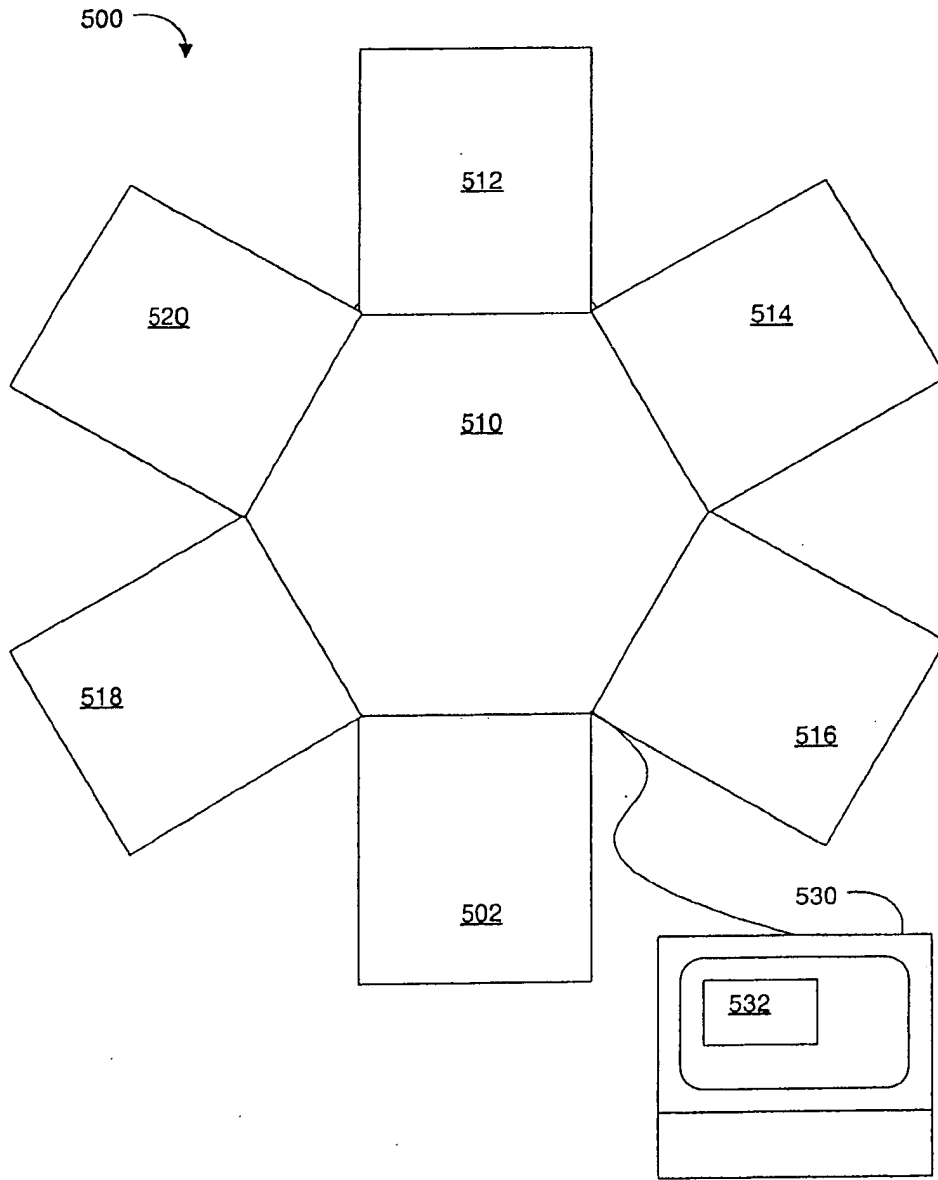


圖 5

圖式

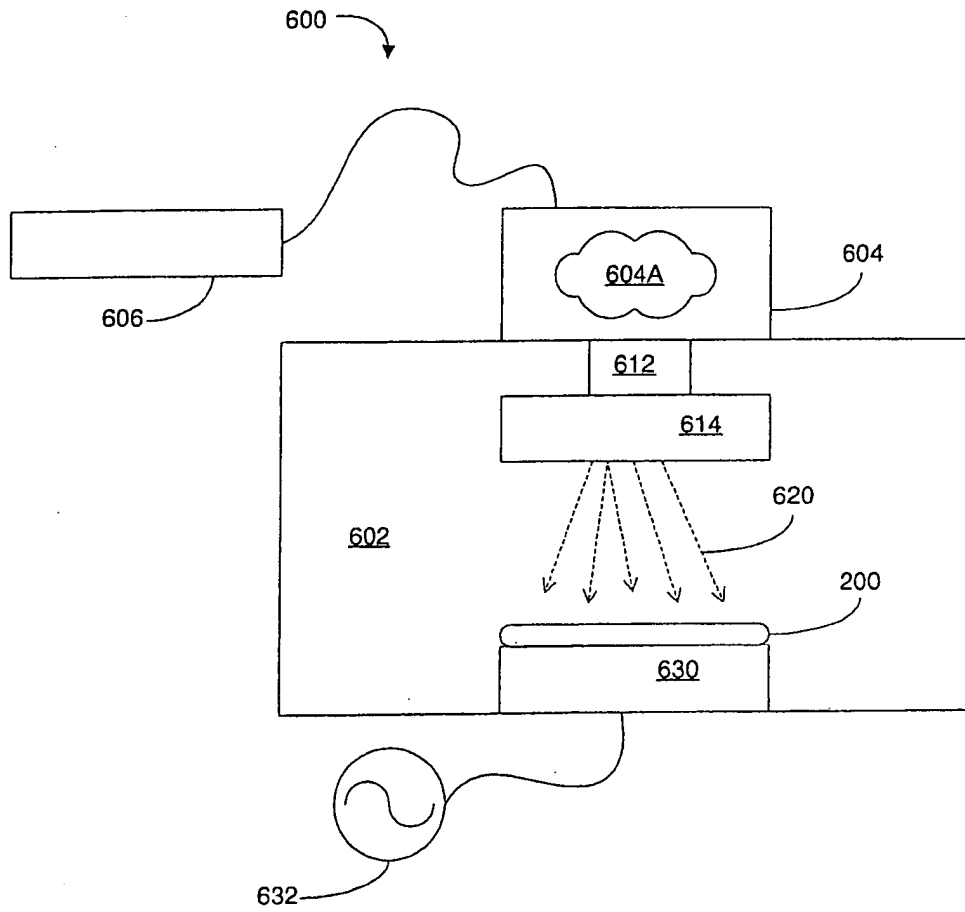


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：開始

2：結束

100：操作

105：操作

110：操作

115：操作層

120：操作

125：操作

130：操作

132：操作

135：操作

140：操作

145：操作

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 發明專利說明書

99年10月26日修正替換頁

(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：95132131

※申請日期：95.8.31

※IPC 分類：

H01L 21/268  
B05D 3/10, 1/32  
C23C 16/00

## 一、發明名稱：(中文/英文)

在基板上形成銅之方法/

METHOD FOR FORMING COPPER ON SUBSTRATE

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蘭姆研究公司/LAM RESEARCH CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)傑弗瑞 J. 布魯克斯/BROOKS, JEFFREY J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州 94538 弗雷蒙可訊公園道 4650 號/4650 Cushing Parkway,  
Fremont, California 94538, U.S.A.

國籍：(中文/英文) 美國/US

## 三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 艾倫 李/LEE, ALAN
2. 安祖 貝利三世/BAILEY III, ANDREW
3. 威廉 尤/THIE, WILLIAM
4. 金允聖/KIM, YUNSANG
5. 葉斯帝 多迪/DORDI, YEZDI

國籍：(中文/英文)

1. 美國/US
2. 美國/US
3. 印尼/ID
4. 韓國/KR
5. 美國/US

時間來長出厚膜(例如，大於約 100 微米厚度)。由於其成長速率是如此地受到限制，因此典型鹼性溶液無電鍍銅處理需要批次晶圓處理來達到明顯的晶圓量產量。然而，批次晶圓處理可能會難以經由每一批次之晶圓，來精確及具有重覆性地製造出吾人所期望的處理結果。

典型鹼性溶液無電鍍銅處理的更另一個限制為鹼性溶液的鹼性本質。吾人期望形成特定的銅結構(例如，圖案化之銅線)，而非均勻的全面性銅層(例如，當考慮到氣隙介電質或其他處理時)。施加至光阻層的光微影處理可形成圖案化前之圖型。典型鹼性溶液無電鍍銅處理需要以典型的光阻圖案化處理來形成結構。不幸地，光阻與鹼性溶液具有高度反應性，鹼性溶液的鹼性本質會對光阻實質上造成傷害或甚至將其完全摧毀。因此，必須在光阻圖案上方形成與鹼性溶液不起反應之保護層。該保護層在無電鍍銅處理期間保護光阻不受鹼性溶液的損傷。

或者，可使用光阻來將圖案轉移到下方材料層，該材料層係與鹼性無電鍍化學品相容。接著將光阻移除，而形成期望銅結構之正影像的銅線。在此情況下，圖案層為將變成內連線層之一整合部分的 low-K 材料，或可被移除之犧牲材料。在任一者中，移除此材料會比移除之前所形成的光阻圖案更困難。

考慮到上述之觀點，吾人需要一種以無電鍍銅方式形成圖案化銅線的簡化系統及方法，其亦達到大於每分鐘 500 埃之成長速度，並允許銅線間之氣隙介電質絕緣。

### 【發明內容】

大體上而言，本發明藉著提供一種以無電鍍銅方式形成圖案化銅線的系統及方法以滿足上述之需要。應瞭解：本發明可以數種方式來實施，包含了處理、設備、系統、電腦可讀媒體或裝置。下列將闡述本發明之數個新穎實施例。

一實施例提供一種在基板上形成銅的方法，包含：將銅之源

上不與光阻反應，並可允許大於約每分鐘 500 埃之較高成長速率。此一較高成長速率允許單一晶圓處理而非典型的批次晶圓處理達到有效率的產量，但應瞭解：本發明可用於批次(例如，多晶圓)處理。

高速率無電鍍處理可包含：懸浮在實質上中性或甚至酸性溶液中的銅離子。該中性或酸性溶液不與光阻反應。因此，可使用光阻圖案化來直接定義期望之銅結構，而無需以下之額外處理步驟：將保護層添加至光阻上及／或使用不與先前技術之鹼性無電鍍溶液反應的材料來形成圖案。

高速率無電鍍處理可以上至約每分鐘 2500 埃之速率來形成銅層。因此，與典型鹼性溶液無電鍍銅處理相較，高速率無電鍍處理可以遠遠較快之速率來形成較厚的銅層。因此，可使用高速率無電鍍處理來形成典型鹼性溶液無電鍍銅處理無法達到之較厚銅結構。

高速率無電鍍處理可包含：使用鈷離子(例如， $\text{Co}^+$ 、 $\text{Co}^{+2}$  及  $\text{Co}^{+3}$ )來代替醌類來作為還原劑。鈷離子實質上以產生最少氫的方式來將銅氧化物還原為元素銅。

由於高速率無電鍍處理可使用光阻圖案化來直接形成期望的銅結構，因此不再需要上述之使用雙鑲嵌方法以形成習知鑲嵌銅線所需的數個處理步驟。具體而言，不需保護層來保護光阻。此外，亦消除了用以移除圖案化材料的蝕刻處理。此亦允許吾人使用修正之整合路徑或處理來減少處理操作，藉此減少製造時間並增加產量。

由高速率無電鍍處理所形成之銅結構可包含：可用以在整合電路封裝或 3-D 封裝內連線中形成連接至整合電路之電連接的打線接合焊墊及球形柵格陣列。無支撐銅結構亦可在金屬線間形成氣隙並使用氣隙，以減少相鄰金屬間之空間的介電常數。例如，當形成氣隙介電質時，可利用特徵部來將基板預圖案化，該特徵部係為氣隙或 low-K 介電質的「空間預留者」。該空間預留者可輕

易地被移除。可藉由使用光阻之光微影處理來形成預圖案化特徵部，藉此避免掉一蝕刻圖案化步驟。

圖 1 係根據本發明之一實施例之在非鹼性無電鍍銅處理中施行形成銅結構之操作的方法流程圖。圖 2A 至 2F 顯示根據本發明之一實施例在基板 200(例如，晶圓)上形成銅結構 208。在操作 105 中接收基板 200。基板 200 已預先製備妥當以待形成銅內連線結構。吾人可使用任何適合的方法來施行此預先製備。

現參照圖 1 與 2A，在操作 110 中，於基板 200 上形成催化層 202。該催化層 202 可為任何適合的材料或材料組合及數個材料層。例如，可自鈇、鈇、鎳、鎳鈇合金、鈦、鈦之氮化物或任何合適的催化材料來形成催化層 202。催化層 202 可儘可能地薄(例如，原子或分子所形成之單層)，或介於一單層與上至約 500 埃間之厚度。亦可做用膜層之組合。例如可在基板 200 上形成鈇層，而在鈇層上形成鈇層。該鈇層可為約 360 埃或甚至更薄。可使用該鈇層來保護鈇層，例如使其不形成鈇之氧化物。鈇層可為約 150 埃或甚至更薄。

形成催化層 202 亦可包含形成選擇性的抗反射塗佈(例如，BARC)層 204。BARC 層 204 可例如約 600 埃厚。在習知先前技術中，在曝光步驟期間 BARC 層 204 藉由減少建設性及破壞性干涉來改善光微影效能。

在操作 115 中，在催化層 202 上形成光阻層 206。光阻層 206 可約為 6000 埃厚，或更厚，或更薄。光阻層 204 可為任何先前技術中所習知之適合的光阻材料。在操作 120 中，將光阻層 206 圖案化。若包含 BARC 層，圖案化該光阻層 206 亦包含圖案化該選擇性 BARC 層 204。

現參照圖 1 與 2B，在操作 125 中，將光阻 206 之非期望部分移除而僅留下光阻層期望部分 206A。選擇性 BARC 層 204 的裸露部分 204A 係由電漿蝕刻處理所移除。例如，可使用 Lam Research Corporation 之 2300 Exelan®電漿蝕刻機台在以下設定下移除該

液面有更詳細的闡述。

現參照圖 1 及 2E，在操作 140 中，將光阻層的剩餘部分 206A 移除，以暴露催化層 202B 部分。若包含選擇性 BARC 層 204，接著在移除光阻層之剩餘部分 206A 之同時或接續其之後，亦將選擇性 BARC 層的剩餘部分 204B 移除。可利用一電漿處理來移除光阻及 BARC 層。選擇性地，可使用水、半水或非水溶劑來施行濕式化學光阻移除步驟。移除剩餘光阻 206A 及選擇性 BARC 層之剩餘部分 204B 的一例示性配方包含：低於約 30 °C 的溫度、約 5 mTorr 之壓力、流量約 50 sccm 的氫氣及 350 sccm 的氧氣，並以約 1000 至 1400W 電源功率在約 27 MHz 施行約 3 分鐘。接著，在高於約 30 °C 的溫度、約 5 mT 壓力、流量約 50 sccm 氫氣及 350 sccm 氧氣，並以約 1200 W 電源功率在約 27 MHz 加上 500W 偏壓下施行約 30 秒。額外的偏壓使蝕刻處理更直接地作用至銅結構 208 間的空間 210 中。例如，可使用 Lam Research Corporation 2300 Exelan®電漿蝕刻設備在下列設定下移除 BARC：約 20°C、40-100 mTorr、200-700W 及 27MHz、500-1000W 及 2 MHz、100-500 sccm 氫氣、0-100 sccm CF<sub>4</sub>、0-30 sccm 氧氣、0-150 sccm 氮氣、0-150 sccm 氫氣及 0-10 sccm C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>，施行時間介於約 20 至 90 秒。吾人可依據材料的需求來使用上列設定與氣體之各種組合與變化。熟知此項技藝者應瞭解：亦可使用感應式耦合電漿源(例如，自 Lam Research 所販售之 Versys™ 電漿處理室)來移除該 BARC。

現參照圖 1 及 2F，在操作 145 中，移除催化層 202 之裸露部分 202B。移除催化層 202 之裸露部分 202B 實質上防止催化層之裸露部分電連接剩餘之無支撐銅結構 208。使用 Lam 2300 Versys 電漿蝕刻機台移除催化層 202 之裸露部分 202B 的例示性配方，包含：約 20 至 50 °C 之溫度、約 500W 之電源功率及約 20-100W 之偏壓功率、約 50 mT 之壓力、約 30 sccm 之 CF<sub>4</sub> 流量及 75 sccm 氫流量，施行持續約 1 分鐘。除了 CF<sub>4</sub> 之外可使用其他含鹵素氣體如 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 或含鹵素氣體之混合物如 CF<sub>4</sub> 加上 HBr，或可使用上述者

意圖。

圖 4B 係根據本發明之一實施例之可藉由近接頭施行之例示性基板處理的較佳實施例。

圖 5 係根據本發明之一實施例之模組處理設備的簡化示意圖。

圖 6 係根據本發明之一實施例之例示性下游電漿室的簡化示意圖。

### 【主要元件符號說明】

1：開始

2：結束

100：操作

105：操作

110：操作

115：操作層

120：操作

125：操作

130：操作

132：操作

135：操作

140：操作

145：操作

200：基板

202：催化層

202B：催化層 202 之裸露部分

202C：催化層 202 之剩餘部分

204：選擇性抗反射塗佈層

204A：選擇性 BARC 層 204 的裸露部分

204B：選擇性 BARC 層的剩餘部分

206：光阻層

## 十、申請專利範圍：

1. 一種在基板上形成銅之方法，包含下列步驟：
  - 一銅源溶液輸入步驟，將一銅源溶液輸入至一混合器；
  - 一還原溶液輸入步驟，將一還原溶液輸入至該混合器，該還原溶液含有至少一鈷離子，而不含醛或次磷酸鹽；
  - 一混合步驟，混合該銅源溶液及該還原溶液，以形成具有 pH 值介於約 6.5 與約 7.8 之間之一無電鍍溶液；及
  - 一無電鍍步驟，將該無電鍍溶液施加至一基板，該基板包含一催化層，且其中該基板包含形成在該催化層上的一圖案化之光阻層，其中該圖案化之光阻層不具有一保護層，其中施加該無電鍍溶液至該基板包含在該催化層上形成銅。
2. 如申請專利範圍第 1 項之在基板上形成銅之方法，其中於實質上施加該無電鍍溶液至基板的同時產生該無電鍍溶液。
3. 如申請專利範圍第 1 項之在基板上形成銅之方法，更包含：在該催化層上形成銅後，丟棄該無電鍍溶液。
4. 如申請專利範圍第 1 項之在基板上形成銅之方法，其中該圖案化之光阻層暴露該催化層之一第一部分，且其中施加該無電鍍溶液至該基板包含在該催化層之該第一部分上形成銅。
5. 如申請專利範圍第 4 項之在基板上形成銅之方法，更包含：
  - 自該基板移除該無電鍍溶液；
  - 沖洗該基板；及
  - 乾燥該基板。
6. 如申請專利範圍第 5 項之在基板上形成銅之方法，更包含：移除該圖案化之光阻，其中移除該圖案化光阻暴露該催化層

的一第二部分；及  
移除該催化層的該第二部分。

7. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中形成在該催化層上的該銅係實質上為元素銅。

8. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中形成在該催化層上之該銅係實質上不包含氫。

9. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中形成在該催化層上之該銅係在大於約每分鐘500埃的速率下形成。

10. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中該無電鍍溶液係經由一動態彎液面施加至該基板，且其中該動態彎液面係形成於一近接頭與該基板的一表面之間。

11. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中該銅源溶液包含：

一氧化之銅源(oxidizing copper source)；

一複合劑；

一pH調整劑；及

一鹵素離子。

12. 如申請專利範圍第1項之在基板上形成銅之方法，其中該銅實質上不包含鎳。

十一、圖式：

圖式

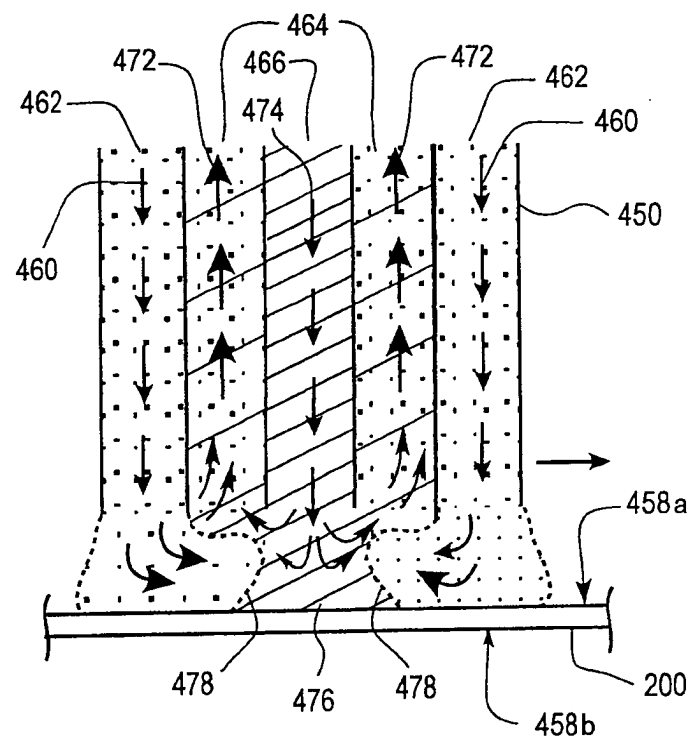


圖 4B