[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03110785.0

[51] Int. Cl.
H01L 21/3205 (2006.01)
H01L 21/321 (2006.01)
H01L 21/768 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
H01L 21/66 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100416777C

[22] 申请日 2003.3.5 [21] 申请号 03110785.0

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 5 [33] US [31] 10/091106

[73] 专利权人 恩索恩公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·康曼德 R·赫图比塞
V·帕内卡西奥 X·林
K·吉拉格

[56] 参考文献

US2002/0011416A1 2002.1.31

US6350687B1 2002.2.26

US2001/0046565A1 2001.11.29

审查员 高莺然

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

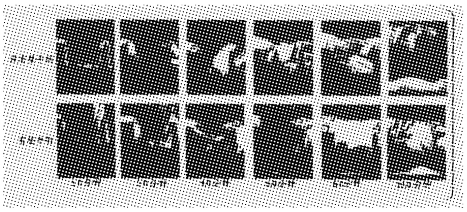
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 6 页

[54] 发明名称

在半导体应用的电沉积铜中缺陷的降低

[57] 摘要

一种用于向具有亚微米尺寸特征的半导体集成电路器件衬底上电镀铜沉积物的方法，以及用于形成相应的电镀槽的浓缩液。 将衬底浸入到由浓缩液形成的电镀槽中，浓缩液包括铜离子和有效量的缺陷减少剂，将铜沉积物从镀槽电镀在衬底上以填充亚微米尺寸的凸起。 减少了过填充、表面粗化以及由于不均匀生长导致的空隙所引起的明显缺陷的出现，改善了经过晶片的大范围平整性。



1．一种用于将铜沉积物电镀在半导体集成电路器件衬底上的方法，此衬底上具有电互连特征，此电互连特征包括亚微米尺寸的特征，使得该表面在其中具有亚微米尺寸的凸起，所述凸起具有至少约4：1的高度-直径比，该方法包括：

将衬底浸入到包含铜离子和有效量的缺陷减少剂的电镀槽中，所述缺陷减少剂降低了该铜沉积物中重结晶和晶粒生长的速率，由此减少了该铜沉积物中内部空隙的形成；以及

将来自所述镀槽中的铜沉积物电镀在该衬底上以自底向上过填充亚微米尺寸的凸起，随后铜沉积物以降低的速率重结晶和晶粒生长，由此其特征在于降低内部空隙的含量。

2．根据权利要求1的方法，其中缺陷减少剂是脂肪族聚胺化合物。

3．根据权利要求2的方法，其中缺陷减少剂是苄基氯和羟乙基聚乙烯亚胺的反应产物。

4．根据权利要求2的方法，其中缺陷减少剂是苄基氯和聚乙烯亚胺的反应产物。

5． 根据权利要求1的方法，其中缺陷减少剂选自聚乙烯吡啶及其季铵化盐。

6．权利要求1的方法，其中与在同样条件下但没有缺陷减少剂的条件下制成的沉积物相比，所述缺陷减少剂促使该铜沉积物中具有提高的氯化物含量。

7．根据权利要求6的方法，其中在沉积物中提高的氯化物含量至少约为1×10^{19}原子／立方厘米。

8．根据权利要求6的方法，其中在沉积物中提高的氯化物含量至少约为4.0×10^{19}原子／立方厘米。

9． 根据权利要求6的方法，其中与在同样条件下但没有缺陷减少剂时所制成的沉积物相比，所述沉积物中具有提高的氮含量。

10．根据权利要求9的方法，其中在沉积物中提高的氮含量至少约为1.0×10^{18}原子／立方厘米。

11． 根据权利要求6的方法，其中与在同样条件下但没有缺陷减少剂时所制成的沉积物相比，所述沉积物中具有提高的硫含量。

12．根据权利要求 11 的方法，其中在沉积物中提高的硫含量至少约为 3.0 $\times 10^{18}$ 原子 / 立方厘米。

13．一种用于制备铜电镀槽浴的浓缩液，此电镀槽浴用于将铜沉积物电镀在具有电互连特征的半导体集成电路器件衬底上，该互连特征包括亚微米尺寸的特征，使得在表面中具有亚微米尺寸的凸起，此浓缩液包括铜离子、酸以及缺陷减少剂，其减少了在使用所述铜电镀槽浴沉积的铜中重结晶和晶粒生长的速率，由此减少了沉积的铜中内部空隙的形成。

14．根据权利要求 13 的浓缩液，其中缺陷减少剂是脂肪族聚胺化合物。

15．根据权利要求 14 的浓缩液，其中缺陷减少剂是苄基氯和羟乙基聚乙烯亚胺的反应产物。

16．根据权利要求 14 的浓缩液，其中缺陷减少剂是苄基氯和聚乙烯亚胺的反应产物。

17． 根据权利要求 13 的浓缩液，其中缺陷减少剂选自聚乙烯吡啶、聚乙烯咪唑及它们的季铵化盐。

在半导体应用的电沉积铜中缺陷的降低

技术领域

本发明涉及在半导体集成电路（IC）器件的制造中用于硅晶片的电解铜金属化的方法、组合物和添加剂。

背景技术

制造具有高电路速度、高封装密度和低功率耗散的半导体 IC 器件例如计算机芯片需要降低超大规模集成（ULSI）和大规模集成（VLSI）结构中特征尺寸的比例。更小的芯片尺寸和提高的电流密度的趋势需要互连特征的微型化，由于增加的互连电阻和可靠性关系例如电迁移，互连特征严重地影响着结构的整体性能。

一般来讲，这种结构采用铝和铝合金作为在具有电绝缘材料二氧化硅的硅晶片上的金属化层。通常，以通路和沟槽的形状在绝缘层中形成开孔，以便在金属化之后形成互连。提高微型化是将开孔减小至亚微米尺寸（例如，0.5 微米和更低）。

为了进一步实现器件的最小化，已经使用铜代替铝作为金属，以形成连接线和芯片的互连。在形成互连之后进行铜的金属化。铜的电阻率比铝低，对于相同的电阻而言，铜线的厚度比铝线的厚度要薄。因此铜基互连在这种器件的制造中代表未来的趋势。

铜可以通过镀覆（例如化学镀和电镀）、溅射、等离子汽相沉积（PVD）以及化学汽相沉积（CVD）的方式沉积在衬底上。一般认为电化学沉积是将铜提供到器件上的最好方法，因为它具有高沉积速率和低设备成本。但是，镀覆方法必须满足半导体工业的严格要求。例如，铜沉积物必须是均匀的，能够无缺陷地填充器件极小的沟槽和通路。镀覆工艺还必须能够得以控制，以便尽量减小工艺过程变化。在电子工业中，人们认为由酸性铜镀槽沉积的铜是镀铜集成电路器件的最佳选择。

通常来说，电镀铜包括利用可消耗的铜电极或不溶阳极、以电解的方式把铜层沉积在表面上。

无论采用何种方法在衬底表面上沉积铜，杂质都会与铜一起共沉积并引入其它形态缺陷。在 IC 制造中，杂质颗粒不存在于电解液中但这种杂质可以来源于在镀覆操作过程中形成的阳极泥是非常重要的。

在沉积的铜中负面影响导电性的其它微缺陷来源于内部空隙，以及可归因于沉积的铜与包括通路和沟槽的特征壁的分离的空隙。

发明内容

因此，本发明的目的是提供电镀铜的方法和组合物，以更少的缺陷和改善的表面形态填充集成电路器件的亚微米尺寸的特征。

因此，简而言之，本发明涉及一种用于将铜沉积物电镀在具有亚微米尺寸特征的半导体集成电路器件的衬底上的方法。该方法包括：将衬底浸入到包括铜离子和有效量的缺陷减少剂的电镀槽中；将来自槽中的铜沉积物电镀在衬底上以填充亚微米尺寸的特征。降低了由于不均匀生长造成的过填充、表面粗糙以及空隙这些凸出缺陷的发生，改善了晶面的大规模平整度。

在另一方面，本发明涉及一种用于制备将铜沉积物电镀在具有亚微米尺寸特征的半导体集成电路器件衬底上的铜电镀槽浴的浓缩液。此浓缩液具有缺陷减少剂，其减少了由于过填充、表面粗糙以及不均匀生长导致的孔隙所引起的突出缺陷的发生，改善了晶面的宏观平整度。

附图的简要说明

图 1-4 是随着缺陷减少剂的量从 0ml/L 至 1.5ml/L 至 2.0ml/L 至 5.0ml/L 增长，铜沉积物的四个横截面的 50,000 倍的光学显微照片。

图 5 和 6 是在沉积过程中、以连续的时间间隔、铜沉积物的横截面 120,000 倍的光学显微照片。

图 7 和 8 是在沉积过程中、以连续的时间间隔、铜沉积物的横截面 25,000 倍的光学显微照片。

图 9 和 10 是用于实施本发明的方法的选择性镀覆系统的示意图。

优选实施方案的详细描述

根据本发明，化合物加入到镀槽中，该化合物具有减少微缺陷的作用。由于铜晶体局部不均匀生长，在沉积铜中会发生某种缺陷。申请人认为，在沉积后形成的其它缺陷可归因于在沉积物中的重结晶和晶粒生长。特别是，由于晶粒生长导致了体积变化，体积的改变导致了应力诱发的缺陷。这些体积变化还

引起了沉积物与通路和沟槽壁一定程度的偏离，构成缺陷。当晶界消除时，重结晶导致了自然产生的内部空隙。

过填充是在特征中的快速自底向上沉积，这是由抑制器和加速器构成的两个附加系统创立的。通常，由两部分系统创立的自底向上填充会在特征上形成突起或凸面缺陷。本发明包括第三元件，它抑止了这种类型的缺陷的形成。这种抑止作用的机理是基于由在加速生长速率的区域中对沉积更强抑制作用所获得的均化。

不是所有能够达到这种整平抑制的试剂都能减少本文描述的多种类型的缺陷。在此确定特定类型的化合物以减少多种类型的缺陷。

据观察，添加到镀槽中的这些整平化合物具有降低空隙的作用，这是通过抑制或者至少降低在沉积物中的重结晶速率实现的。本发明的缺陷减少剂（defect reducer）成分是脂肪族聚胺或聚合氮杂环。在任意一种情况中，它们选自能够溶解在铜镀槽中、在电解条件下保持它们的功能以及在电解条件下至少不会立即发生有害的副反应也不会之后很快发生有害的副反应的化合物。

适合的缺陷减少剂的一个例子是苄基氯和羟乙基聚乙烯亚胺（由 BASF Corporation of Rensselear 出产，纽约，商品名为 Lupasol SC 61B）的反应产物。

另一种适用的缺陷减少剂是苄基氯和聚乙烯亚胺的反应产物。

另一种适用的缺陷减少剂是 1-氯甲基萘和羟乙基聚乙烯亚胺（由 BASF Corporation of Rensselear 出产，纽约，商品名为 Lupasol SC 61B）的反应产物。聚乙烯吡啶及它们的季铵化盐，聚乙烯咪唑以及其盐也是适用的。

如上所述，本发明的缺陷减少剂通过抑制、或至少降低在沉积物中重结晶的速率而具有降低空隙的作用。在退火之后，甚至在缺乏特定升高的温度的退火操作的情况下，在沉积铜中的各晶粒具有重结晶和生长的趋势。图 1 示出了这种晶粒生长，在不含本发明的缺陷减少剂的情况下所镀覆的沉积物的横截面中可以看到大晶粒。从图 2、3 和 4 可以看出，随着本发明的缺陷减少剂的添加量的增加，降低了较大晶粒的形成。在这些图中，在镀槽中分别含有 1.5ml/L、2.0ml/L 以及 5.0ml/L 的本发明的缺陷减少剂，形成了沉积物。据信通过降低重结晶和晶粒生长的速度，减小了在重结晶和晶粒生长过程中的内应力，而此应力具有以内部空隙来展示的趋势。因此，减少了整体的内部空隙。

本发明的缺陷减少剂的一方面在于，和在没有此缺陷减少剂的同样条件下

制成的沉积物的氯化物含量相比，它增加了铜沉积物的总氯化物含量。采用本发明的缺陷减少剂的沉积物的氯化物总量例如至少为大约 2.0×10^{19} 原子／立方厘米。在不同实施方案中，与没有缺陷减少剂、在同样条件下制成的沉积物（低于大约 1.5×10^{19} 原子／立方厘米）相比，采用本发明的缺陷减少剂的沉积物的氯化物总量例如至少约为 4.0×10^{19} 原子／立方厘米。在一个实施方案中，沉积物的氯化物总量在约 4.0×10^{19} 原子／立方厘米至约 25×10^{19} 原子／立方厘米之间。在另一个实施方案中，提高的氯化物含量大于约 1×10^{19} 原子／立方厘米，此值大于没有缺陷减少剂的相同条件下的可比沉积物。试验结果表明，在电镀槽中含有2.0ml/L的缺陷减少剂使得氯化物的含量从没有此缺陷减少剂时的0.34×10^{19} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 5.18×10^{19} 原子／立方厘米。在具有不同的槽组成和不同的沉积参数的其它镀槽中，在镀槽中含有 2.0ml/L 的缺陷减少剂使得氯化物的含量从没有此缺陷减少剂时的 1.07×10^{19} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 18.0×10^{19} 原子／立方厘米，从没有此缺陷减少剂时的 0.17×10^{19} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 11.6×10^{19} 原子／立方厘米。在具有不同的槽组成和不同的沉积参数的另一些镀槽中，在镀槽中含有 1.0ml/L 的缺陷减少剂使得氯化物的含量从没有此缺陷减少剂时的约0.1×10^{19} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂分别进行试验时的0.9×10^{19} 原子／立方厘米、1.0×10^{19} 原子／立方厘米、1.0×10^{19} 原子／立方厘米、1.2×10^{19} 原子／立方厘米和3.0×10^{19} 原子／立方厘米。

在本发明的缺陷减少剂的另一方面，发现与在没有此缺陷减少剂的相同条件下制成的沉积物相比，提高了铜沉积物的总氮含量。利用本发明的缺陷减少剂的总氮量例如至少约为 1.0×10^{18} 原子／立方厘米。在一个实施方案中，沉积物的总氮量在约 1.0×10^{18} 原子／立方厘米至约 4.0×10^{18} 原子／立方厘米之间。试验结果表明，在电镀槽中含有 2.0ml/L 的缺陷减少剂使得氮含量从没有此缺陷减少剂时的0.13×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 1.11×10^{18} 原子／立方厘米。在具有不同的槽组成和不同的沉积参数的其它镀槽中，在镀槽中含有2.0ml/L的缺陷减少剂使得氮含量从没有此缺陷减少剂时的0.53×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 4.81×10^{18} 原子／立方厘米，从没有此缺陷减少剂时的 0.21×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的2.13×10^{18} 原子／立方厘米。

还可以认为，与在没有此缺陷减少剂的相同条件下制成的沉积物相比，本发明的缺陷减少剂提高了铜沉积物的总的硫含量。沉积物的总硫量例如至少约为 3.0×10^{18} 原子／立方厘米。在一个实施方案中，沉积物的总硫量在约 3.0×10^{18} 原子／立方厘米至约 15.0×10^{18} 原子／立方厘米之间。在另一个实施方案中，与对于没有缺陷减少剂的相同条件下制成的沉积物低于约 1.0×10^{18} 原子／立方厘米的硫含量相比，此沉积物中的总硫量至少约为 1.5×10^{18} 原子／立方厘米。试验结果表明，在电镀槽中含有 2.0ml/L 的缺陷减少剂使得硫含量从没有此缺陷减少剂时的 0.38×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 3.72×10^{18} 原子／立方厘米。在具有不同的槽组成和不同的沉积参数的其它镀槽中，在镀槽中含有 2.0ml/L 的缺陷减少剂使得硫含量从没有此缺陷减少剂时的 1.72×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 13.2×10^{18} 原子／立方厘米，从没有此缺陷减少剂时的 0.48×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时的 8.12×10^{18} 原子／立方厘米。在具有不同的槽组成和不同的沉积参数的另一些镀槽中，在镀槽中含有 1.0ml/L 的缺陷减少剂使得硫含量从没有此缺陷减少剂时的约 0.8×10^{18} 原子／立方厘米增加至有此缺陷减少剂时 1.5×10^{18} 原子／立方厘米、2.5×10^{18} 原子／立方厘米、2.5×10^{18} 原子／立方厘米以及 2.5×10^{18} 原子／立方厘米。

本发明的化合物具有整平的优点。尤其是，沉积的金属相应于衬底上的特征趋于跟随，实际上扩大在高度上的变化，如图 5-8 所示。本发明的化合物具有在沉积物上的整平作用，正如图 5-8 所示，在各图中的上面一行表示在不采用本发明的缺陷减少剂和整平剂的情况下在晶片上的特征上面的淀积层的表面扰动。相反，在各图中的下面一行的光学显微照片表示轻微得多的扰动，这是由缺陷减少剂大量吸附导致的结果，此种缺陷较少剂降低了在这些位置的沉积速度。在由于沟槽的存在突出了表面形貌的那些区域中，和不突出的表面区域相比，相对更多的铜沉积在这种突出了的表面区域上。这样使得整个铜沉积表面与没有缺陷减少剂的情况下镀覆的相似的整个沉积表面相比更加平整。利用这种更平整的沉积，减小了整个沉积物的尺寸，因为可以以更平整的方式填充特征。和不突出的表面区域相比，相对更多的铜沉积在突出的表面区域中，使得整个沉积物比在没有缺陷减少剂的情况下镀覆的整个沉积表面更为平整。因此，节省了要沉积的金属的量，也许更为显著的是节省了填充特征所需的沉积

时间。因此，要在沉积物的所有位置上获得最小厚度所需的总沉积厚度比通过没有缺陷减少剂的电镀所获得的同样的最小厚度所需的总沉积厚度要薄。

此外，由于铜籽晶(seed)层将电流从晶片的边缘载送到其中央以进行沉积的电阻相对较高，所以铜沉积物在边缘较厚。利用缺陷减少剂，改善了在沉积表面上的沉积铜的分布。在一个实施方案中，沉积物厚度约为 1 微米，厚度沿沉积物厚度在不超过 0.1 微米的范围内变化，沉积物厚度是以沉积物的上表面到衬底表面的最厚点测出的。

这种整平作用的另一个明显优点在于，在后沉积操作中除去较少的物质。例如，采用化学机械抛光（CMP）露出下面的特征。本发明更平整的沉积物对应于必须沉积的金属的量的减少，因此使得之后由 CMP 去除的量更少。报废金属量的减少，更明显地是，用于 CMP 操作所需的时间减少。材料去除操作同样降低了严重性，加上降低的持续时间，这相应于材料去除操作出现缺陷趋势的减少。

本发明的一个特征在于，减少了公知的高电流密度边缘效应。具体而言，这里存在着在电流密度最高的衬底边缘发生燃烧现象的趋势，这种燃烧现象毁损了亮度并降低产量。本发明的缺陷减少剂和整平剂减少了这种效应。

参照图 9，示出了优选的一般表示为 10 的镀覆系统，用于向衬底 12 上电镀铜。参照利用不溶的阳极电镀硅晶片来描述镀覆系统 10 和方法，但本领域的普通技术人员应理解，也可以镀覆其它衬底。

优选的镀覆系统 10 包括电镀槽 11，槽 11 盛有铜电解液 27 并且它由适当材料制成，例如塑料或者对电镀液呈惰性的其它材料。槽优选是圆柱体，特别适用于晶片镀覆。阴极 12 水平设置在槽 11 的上部，它可以是任何类型衬底，例如具有开孔例如沟槽或通路的硅晶片。硅衬底 12a 典型地涂覆有铜或其它金属的籽晶层，以引发在其上的镀覆。可以利用 CVD、PVD 等提供铜籽晶层。阳极 13 同样优选用于晶片电镀的圆形，并水平地设置在槽 11 的底部，在阳极 13 和阴极 12 之间形成空间。阳极 13 典型为可溶阳极，但也可以是在处理过程中不被消耗的不可溶阳极。

阴极衬底 12 和阳极 13 分别通过导线 14 和 15 电连接到整流器（电源）16。对于直流或脉冲电流的阴极衬底 12 具有净负电荷，这样，在阴极衬底处的溶液中的铜离子减少，在阴极表面 12a 上形成镀覆的铜金属。氧化反应发生在阳

极 13。如图所示，阴极 12 和阳极 13 在槽 11 中水平地设置，但它们也可以垂直地设置在槽 11 中。

电解液容纳槽 19 包含铜电解液 27，它从容纳槽 19 通过线路 17a、过滤器 26 和线路 17b 再循环到电镀槽 11 的入口 11a。当电解液 27 进入镀槽时，它流过阳极 13 的开孔 13a，由箭头 A 所示方向向上移至电镀槽 11 的出口 11b 和 11b'。阳极设置在极板 31 上。箭头 B 表示从容纳槽 11 除去的电解液通过出口 11b 和 11b'进入到再循环传送线路 18a 和 18b。优选出口 11b 和 11b'最接近阴极 12 的表面 12a 边缘，更优选出口是围绕电镀槽外围的连续开孔，这样撞击到阴极表面上的电解液的流动沿阴极表面是均匀的，电解液溢出开孔，并直接进入容纳槽 19 以便再循环。由此电解液流过阳极 13 中的开孔 13a 并向上流过槽 11，在其流出槽 11 时撞击阴极 12。端板或极板 30 将阴极 12 固定在位。如图所示，电解液仅接触阳极 13 的上侧和阴极 12 的下侧 12a。出口的电解液再循环到容纳槽 19。在操作电镀系统以在阴极衬底 12 上镀覆铜层期间，电解液 27 优选通过容纳槽 19 和电镀槽 11 持续地循环。这在系统中形成了基本均匀的电解液组分，并有利于衬底镀覆的整个效果。

铜电镀槽可以根据所要进行镀覆的衬底和所需要类型的铜沉积物进行广泛地变化。酸槽是优选的，根据其显示出的效果，典型的铜镀槽具有大约 15－19g/L 的铜离子浓度和 59－75g/L 的五水硫酸铜。硫酸以约 150－225g/L 的量存在。氯离子也可以以高达 90mg/L 的量用在镀槽中。镀槽优选含有有机添加剂系统，例如加速剂、抑制剂以及其他缺陷减少剂。

在电镀系统 10 的工作过程中，当接通整流器 16 时，铜金属镀覆在阴极衬底 12 的表面 12a 上。可以采用脉冲电流、直流、周期性反向电流或其它适合的电流。可利用加热器/冷却器 22 保持电解液的温度，由此从容纳槽 19 中取出电解液 27，流过线路 23、加热器/冷却器 22，然后通过线路 24 再循环至容纳槽 19。

如美国专利 US6024856 中所述的那样对镀覆系统进行控制是此工艺的任选方式，其中，当满足预定的操作参数（条件）时，从系统中去除一部分电解液，在去除的同时或在去除之后，以基本上相同的量向系统中加入新的电解液。新的电解液优选是包含所有保持电镀槽和系统所需要的材料的单一液体。添加/去除系统保持具有提高的镀覆效果例如恒定电镀性能的稳态恒定镀覆系统。利

用此系统和方法，镀槽达到稳定状态，槽的成分基本是稳态值。优选地，在电解液中铜的浓度保持在大约 3g/L，优选 2g/L，更优选 1g/L，或者对于晶片镀覆过程的所需要的更少量的铜浓度。用于制造电解液的铜和含铜溶液优选是硫酸铜。

现在参考图10，它显示了另一个镀覆系统10，除了不采用容纳槽19之外，该镀覆系统10类似于图9的镀覆系统。因此，在电镀槽11中水平地设置有由空间隔开的阴极12和阳极13。槽中的电解液27在槽中循环，通过出口线路18a和18b除去。从槽的出口通过线路17a、过滤器26和线路17b再循环至槽入的入口，进入在入口11a处的槽11。箭头A示出了电解液27向槽11的流动，箭头B示出了电解液经过阴极12流向出口11b和11b'。阳极13具有中央开孔13a。

当达到预定的操作参数时，电解液 27 通过线路 29 从设备移出到槽或容器 21，槽 20 中的含铜溶液通过线路 28 输送到出口线路 18a。图中示出了在线路 18a 中采用的加热器或冷却器 22。

本发明可以采用各种各样的铜槽。电解槽包括酸槽和碱槽。各种铜电镀槽在名称为“Modern Electroplating”的书中进行了描述，编者是 F. A. Lowenheim，John Reily&Sons，Inc.，1974，第 183—203 页。典型的镀槽包括氟硼酸铜、焦磷酸铜、氰化铜、膦酸铜以及其它铜金属络合物，例如甲磺酸，优选铜电镀槽包括在酸溶液中的硫酸铜。铜和酸的浓度可以在宽的限度内变化。对于铜或铜离子，其组成含量通常在从大约 10g/L 至大约 50g/L 变化，甚至达到饱和状态，这取决于酸的浓度。例如，在一个实施方案中，在 H_2SO_4 浓度约为 180g/L 的情况下，铜离子的浓度约为 17g/L。在另一个实施方案中，在 H_2SO_4 浓度约为 10g/L 的情况下，Cu 浓度约为 40g/L。酸溶液通常是含量达到大约 300g/L 的硫酸。氯离子可以以高达大约 200mg/L 的含量用在镀槽中。

典型地，各种各样的添加剂用在镀槽中以便为镀铜金属提供所需要的表面精饰。通常采用多于一种的添加剂，各添加剂形成所需要的功能。这些添加剂通常用于开始互连特征的自底向上填充以及用于改善金属镀层的外观（亮度）、结构和物理性能例如导电性。特别的添加剂（通常为有机添加剂）用于晶粒细化、抑制枝晶生长以及改善覆盖和分散能力。在电镀中采用的典型添加剂在许多参考文献中讨论过，包括上面引证的 Modern Electroplating。典型的理想的添加剂系统采用芳香族或脂肪族季胺、聚硫化物、聚亚胺以及聚醚的混合物。其

它添加剂包括类金属，例如硒、碲以及硫的化合物。

电解条件例如电流强度、所施加的电压、电流密度、电解温度主要与常规的电解铜镀覆方法相同。例如，镀槽温度典型大约为室温，例如约 20—27 摄氏度，但也可以是高达 40 摄氏度或更高的温度。电流密度典型高达大约 100 安培 / 每平方英尺（ASF），典型约 2—40ASF。优选采用约为 1:1 的阳极/阴极比，但是还可以在 1:4—4:1 的范围内变化。该方法还可以采用在电镀槽中的混合，这种混合可以由搅拌进行，或者更优选的是，通过槽进行再循环电解液的循环流动。在如图所示的优选设备中，穿过电镀槽的流动为电解液在槽中提供了少于约 1 分钟的停留时间，典型少于 30 秒，例如 10—20 秒。

仅出于解释的目的，在上面提供了有限的几个实施方案。本发明的范围由所附权利要求书进行限定，不脱离本发明的范围可以对上述实施方案进行修改。



图 1



图 2



图 3



图 4

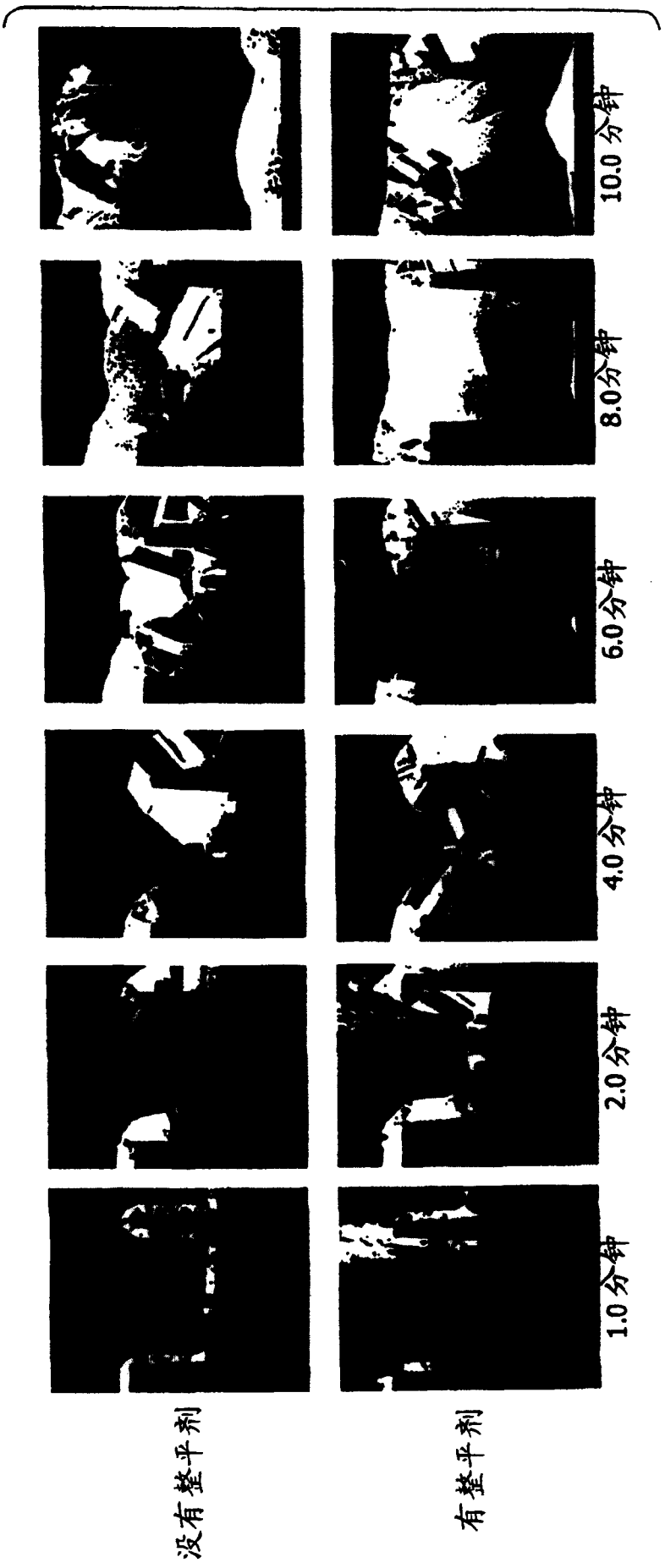


图 5

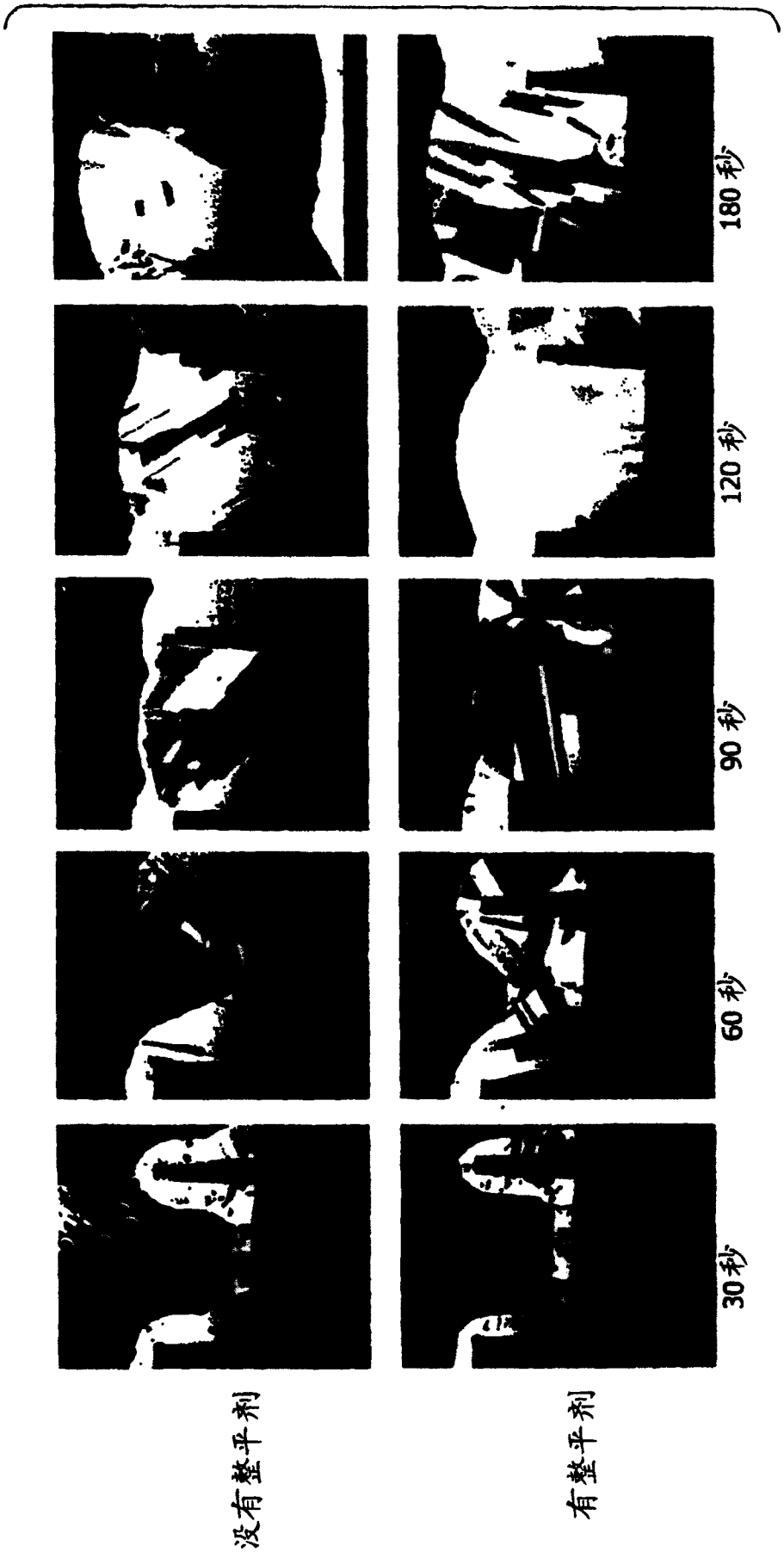


图 6

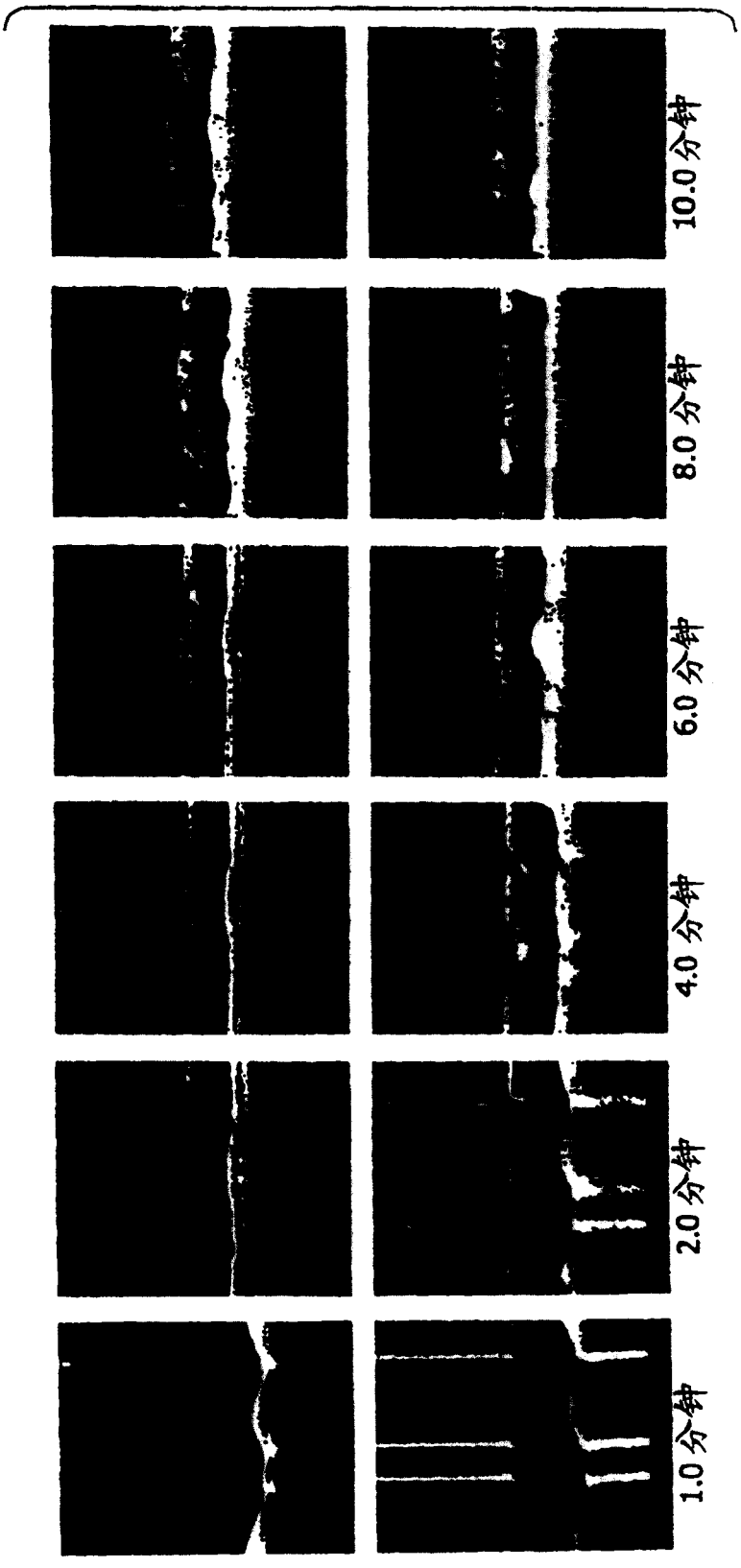


图 7

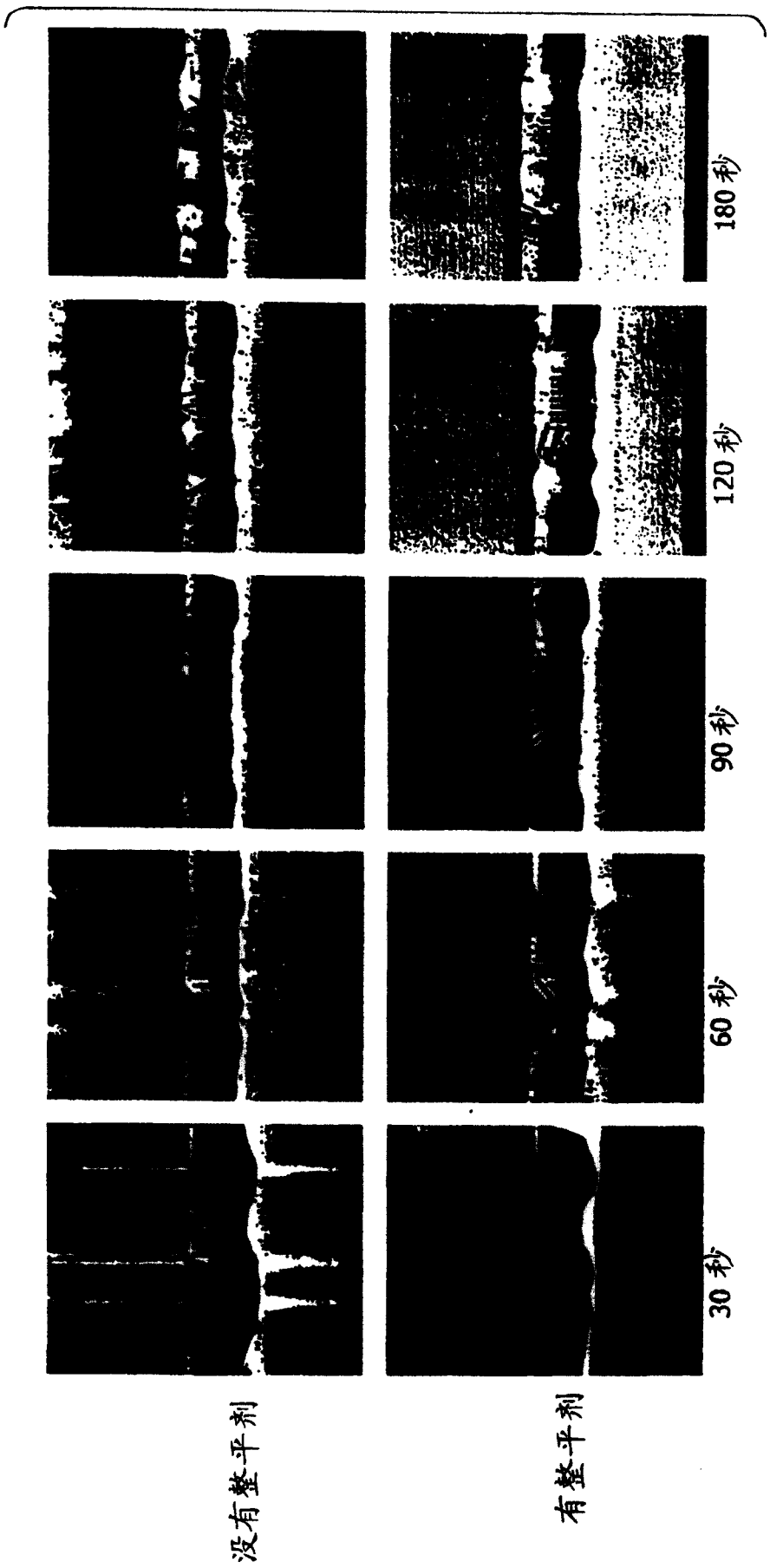


图 8

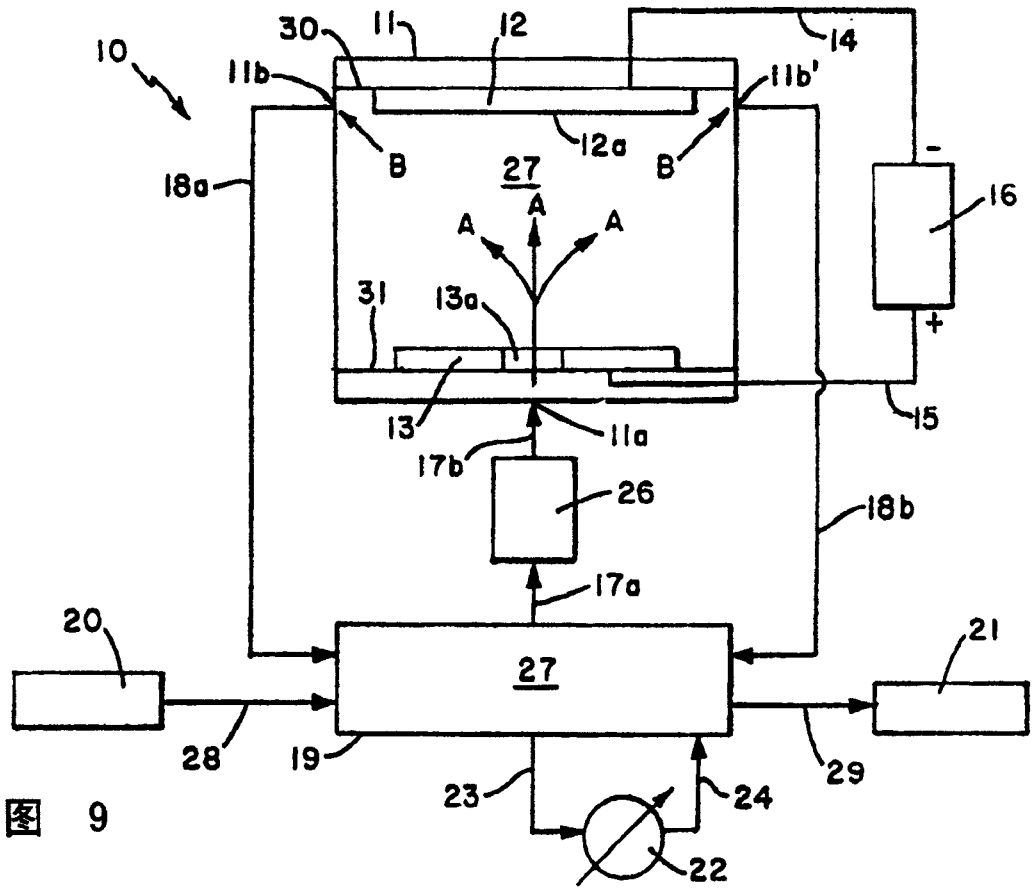

10
30
11
12
14
11b
11b'
B
12a
B
18a
27
A
A
A
16
31
13a
-
+
13
15
17b
11a
26
18b
17a
20
27
21
28
19
29
23
24
22

图 9

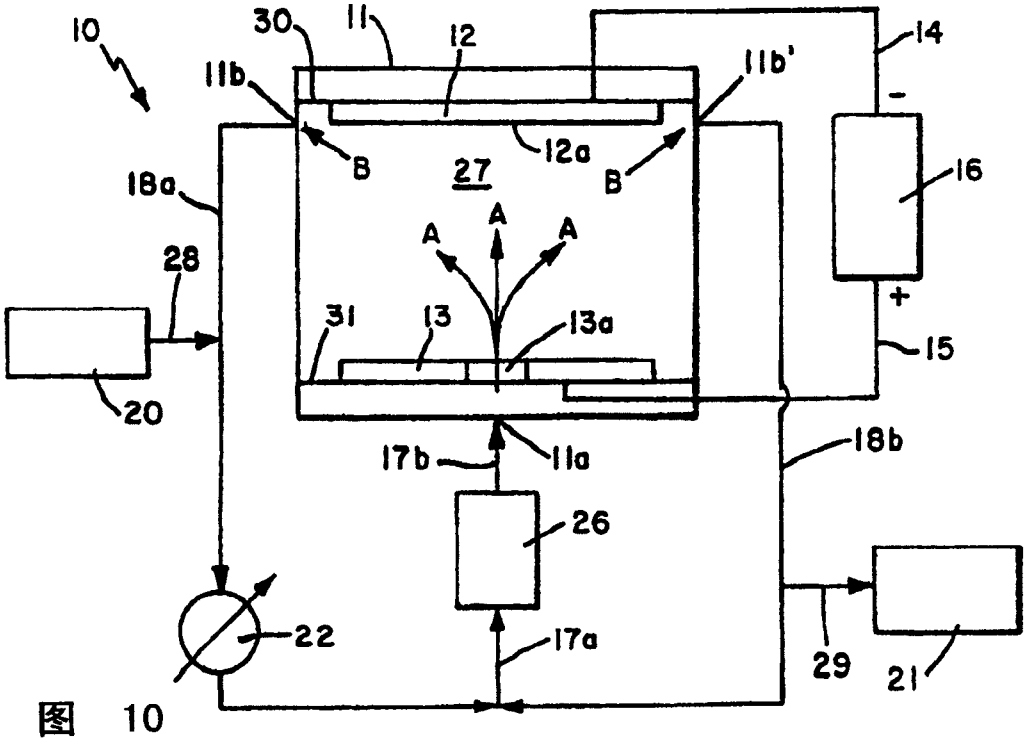

10
30
11
12
14
11b
11b'
-
B
12a
B
18a
27
16
A
A
A
28
31
13
13a
+
15
20
17b
11a
18b
26
22
17a
29
21

图 10