



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102804343 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201080026847.7

(22) 申请日 2010.06.16

(30) 优先权数据

61/218,024 2009.06.17 US

12/684,787 2010.01.08 US

12/684,792 2010.01.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/038901 2010.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/148147 EN 2010.12.23

(73) 专利权人 诺发系统有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 史蒂文·T·迈尔 戴维·W·波特

马克·J·威利 罗伯特·拉什

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 沈锦华

(51) Int. Cl.

H01L 21/288(2006.01)

H01L 21/3205(2006.01)

(56) 对比文件

US 2006/0141157 A1, 2006.06.29,

WO 01/68952 A1, 2001.09.20,

US 6544585 B1, 2003.04.08,

审查员 姚日英

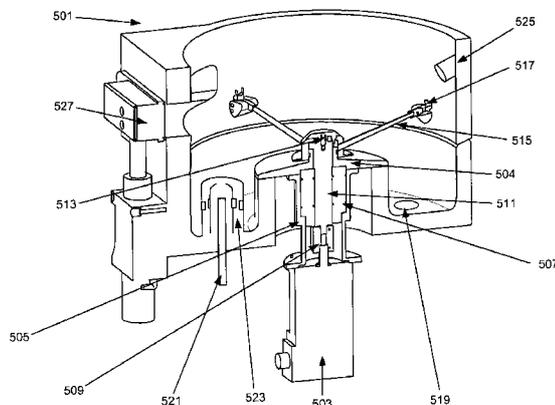
权利要求书4页 说明书32页 附图12页

(54) 发明名称

用于增强型镶嵌金属填充的润湿预处理的设备

(57) 摘要

本发明揭示预润湿设备设计和方法。这些设备设计和方法用以在于晶片的表面上镀敷金属之前预润湿所述晶片。所揭示的预润湿流体的组合物防止所述晶片上的晶种层的腐蚀,且还改善所述晶片上的特征的填充速率。



1. 一种预润湿设备,其包括:  
脱气器,其经配置以从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体以产生经脱气预润湿流体;  
处理腔室,其包含:  
入口,其耦合到所述脱气器且经配置以接纳所述经脱气预润湿流体,  
晶片固持器,其经配置以在面向上的定向上固持晶片衬底且经配置以旋转所述晶片衬底,以及  
真空入口,其用以允许在所述处理腔室中形成真空;  
镀敷腔室,其经配置以用电解方式处理所述晶片衬底;以及  
控制器,其包含用于以下操作的程序指令:  
以第一旋转速率旋转所述晶片衬底,  
在以所述第一旋转速率旋转所述晶片衬底的同时,通过使所述晶片衬底与来自所述脱气器且通过所述入口接纳的所述经脱气预润湿流体接触来在所述处理腔室中在低于大气压的压力下在所述晶片衬底上形成润湿层,所述经脱气预润湿流体处于液体状态,以及  
将所述晶片衬底传送到所述镀敷腔室。
2. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述脱气器包含薄膜接触器脱气器。
3. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述脱气器经配置以从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体,且其中所述预润湿流体处于小于 20℃ 的温度。
4. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述真空入口位于所述晶片固持器下方。
5. 根据权利要求 4 所述的预润湿设备,其中所述处理腔室进一步包含容纳所述入口的流体保护挡板,所述流体保护挡板经配置以防止气体浪涌干扰所述处理腔室内的流体。
6. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述处理腔室经配置以将所述经脱气预润湿流体的流通过所述入口递送到所述晶片衬底上。
7. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述处理腔室经配置以用于在于所述晶片衬底上形成所述润湿层期间维持小于 50 托的压力。
8. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述处理腔室的所述晶片固持器经配置以在大体上水平定向上定位所述晶片衬底。
9. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述经脱气预润湿流体首先在所述晶片衬底的中心的 3cm 以内接触所述晶片衬底。
10. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其进一步包括:  
传送机构,其经配置以将所述晶片衬底从所述处理腔室传送到所述镀敷腔室。
11. 根据权利要求 10 所述的预润湿设备,其中所述传送机构经配置以在少于 1 分钟内将所述晶片衬底从所述处理腔室传送到所述镀敷腔室。
12. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述设备是模块中的一个台或多个台,所述模块进一步包括经配置以用于选自由电蚀刻或电抛光组成的群组的阳极工艺的台。
13. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述镀敷腔室经配置以将所述晶片衬底浸没在所述镀敷腔室中的经脱气镀敷电解液中。
14. 根据权利要求 13 所述的预润湿设备,其中所述镀敷腔室经配置以在将所述晶片衬底浸没在所述经脱气镀敷电解液之前以阴极方式极化所述晶片衬底。

15. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

在所述晶片衬底上形成所述润湿层之后,停止所述经脱气预润湿流体的递送,以及在停止所述经脱气预润湿流体的所述递送之后,以第二旋转速率旋转所述晶片衬底以从所述晶片衬底上移除过量的表面挟带的经脱气预润湿流体。

16. 根据权利要求 15 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

在所述晶片衬底上形成所述润湿层之前将所述处理腔室中的压力减少到所述低于大气压的压力,以及

在停止所述经脱气预润湿流体的所述递送之后且在所述过量的表面挟带的预润湿流体的移除之前将所述处理腔室中的所述压力增加到大气压力或高于大气压的压力。

17. 根据权利要求 15 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

在所述晶片衬底上形成所述润湿层之前将所述处理腔室中的压力减少到所述低于大气压的压力。

18. 根据权利要求 17 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

在所述过量的表面挟带的经脱气预润湿流体的所述移除之前将所述处理腔室中的所述压力增加到大气压力或高于大气压的压力。

19. 根据权利要求 15 所述的预润湿设备,其中所述第一旋转速率小于 300rpm,且其中所述第二旋转速率为至少 300rpm。

20. 根据权利要求 15 所述的预润湿设备,其中所述第一旋转速率为 100rpm 或更小,且其中所述第二旋转速率为至少 500rpm。

21. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述设备经配置以通过离心自旋从所述晶片衬底上移除过量的表面挟带的经脱气预润湿流体。

22. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述脱气器经配置以从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体,且其中所述预润湿流体处于 0°C 或低于 0°C 的温度。

23. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

在所述晶片衬底上形成所述润湿层之前将所述处理腔室中的压力减少到所述低于大气压的压力。

24. 根据权利要求 23 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

当所述处理腔室中的所述压力减少到小于 50 托时起始在所述晶片衬底上形成所述润湿层。

25. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述程序指令进一步包括用于以下操作的指令:

使所述晶片衬底与所述经脱气预润湿流体接触历时 10 到 120 秒之间的时间。

26. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述预润湿流体和用于在所述镀敷腔室

中电镀所述晶片衬底的电镀浴具有不同的组合物。

27. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述预润湿流体是去离子水。

28. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述晶片衬底包括具有大于 5 微米的宽度和大于 10 微米的深度的特征。

29. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述晶片衬底包括具有至少 3:1 的纵横比的特征。

30. 根据权利要求 1 所述的预润湿设备,其中所述脱气器经配置以产生具有 0.5ppm 或小于 0.5ppm 的溶解大气气体的用于接触所述晶片衬底的经脱气预润湿流体。

31. 一种预润湿设备,其包括:

脱气器,其经配置以从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体以产生经脱气预润湿流体;

处理腔室,其中所述处理腔室经配置以维持真空,所述处理腔室包含:

晶片固持器,其经配置以在面向上的定向上固持晶片衬底且经配置以旋转所述晶片衬底,

入口,其耦合到所述脱气器且经配置以接纳所述经脱气预润湿流体,且经配置以将处于液体状态的所述经脱气预润湿流体的流递送到固持于面向上的定向上的所述晶片衬底上,以及

真空入口,其用以允许在所述处理腔室中形成真空;

镀敷腔室,其经配置以用电解方式处理所述晶片衬底;以及

控制器,其包含用于以下操作的程序指令:

以第一旋转速率旋转所述晶片衬底,

在以所述第一旋转速率旋转所述晶片衬底的同时,通过使固持于面向上的定向上的所述晶片衬底与来自所述脱气器且通过所述入口接纳的所述经脱气预润湿流体接触来在所述处理腔室中在低于大气压的压力下在所述晶片衬底上形成润湿层,以及

将所述晶片衬底传送到所述镀敷腔室。

32. 一种预润湿设备,其包括:

脱气器,其经配置以从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体以产生经脱气预润湿流体;

处理腔室,其包含:

入口,其耦合到所述脱气器且经配置以接纳所述经脱气预润湿流体,

晶片固持器,其经配置以在面向上的定向上固持晶片衬底且经配置以旋转所述晶片衬底,以及

真空入口,其用以允许在所述处理腔室中形成真空;

镀敷腔室,其经配置以用电解方式处理所述晶片衬底;以及

控制器,其包含用于以下操作的程序指令:

以第一旋转速率旋转所述晶片衬底,

在以所述第一旋转速率旋转所述晶片衬底的同时,通过使所述晶片衬底与来自所述脱气器且通过所述入口接纳的所述经脱气预润湿流体接触来在所述处理腔室中在低于大气压的压力下在所述晶片衬底上形成润湿层,所述经脱气预润湿流体处于液体状态,

在所述晶片衬底上形成所述润湿层之后,停止所述经脱气预润湿流体的递送,  
在停止所述经脱气预润湿流体的所述递送之后,以第二旋转速率旋转所述晶片衬底以  
从所述晶片衬底上移除过量的表面挟带的经脱气预润湿流体,以及  
将所述晶片衬底传送到所述镀敷腔室。

33. 一种预润湿方法,其包括:

- (a) 使用脱气器从预润湿流体中移除一种或多种溶解气体以产生经脱气预润湿流体;
- (b) 将处理腔室中的压力减少到低于大气压的压力,所述处理腔室含有晶片衬底;
- (c) 在所述低于大气压的压力下使所述处理腔室中的所述晶片衬底与所述经脱气预润湿流体接触以在所述晶片衬底上形成润湿层,其中所述经脱气预润湿流体处于液体状态;
- (d) 在镀敷腔室中在所述晶片衬底上电镀金属层;以及
- (e) 在旋转所述晶片衬底的同时,使所述晶片衬底与所述经脱气预润湿流体接触。

34. 根据权利要求 33 所述的预润湿方法,其进一步包括:

从所述晶片衬底上移除过量的经脱气预润湿流体,其中通过旋转所述晶片衬底从所述晶片衬底上移除所述过量的经脱气预润湿流体。

35. 根据权利要求 33 所述的预润湿方法,其进一步包括:

在从所述预润湿流体中移除所述一种或多种溶解气体期间将所述预润湿流体冷却到小于 20°C。

36. 根据权利要求 33 所述的预润湿方法,其进一步包括:

在使所述晶片衬底与所述经脱气预润湿流体接触之后,将所述处理腔室中的所述压力升高到大气压力。

## 用于增强型镶嵌金属填充的润湿预处理的设备

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请案依据 35U. S. C. § 119(e) 主张 2009 年 6 月 17 日申请的第 61/218, 024 号、2010 年 1 月 8 日申请的第 12/684, 787 号和第 12/684, 792 号美国专利申请案的优先权, 以上申请案以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0003] 本文揭示的实施例涉及预润湿设备设计和方法。更具体来说, 实施例涉及用于在用于集成电路制造的晶片上沉积导电材料之前预润湿半导体晶片的预润湿设备设计和方法。

### 背景技术

[0004] 润湿是通过液体与固体之间的粘合力以及液体中的内聚力来控制的液体 / 固体界面的性质。液体与固体之间的粘合力致使液体在固体表面上扩散。液体中的内聚力致使液体与固体表面的接触最少。液体对固体表面的润湿在其中液体与固体表面相互作用的许多工业工艺中是重要的。电镀 (阴极工艺), 包含集成电路制造中的电镀, 是一种此类工业工艺。润湿在阳极工艺中也是重要的, 包含电蚀刻和电抛光。

[0005] 举例来说, 在集成电路制造中, 经常通过电镀将例如铜等导电材料沉积到金属晶种层上, 所述金属晶种层是通过物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 方法沉积到晶片表面上。电镀是用于在镶嵌期间和在双镶嵌处理期间将金属沉积到晶片的通孔和沟槽中的选择方法。

[0006] 镶嵌处理是用于在集成电路 (IC) 上形成互连件的方法。其尤其适合于制造采用铜作为导电材料的集成电路。镶嵌处理涉及在形成于电介质层 (金属间电介质) 中的沟槽和通孔中形成嵌入金属线。在典型的镶嵌工艺中, 在半导体晶片衬底的电介质层中蚀刻沟槽和通孔的图案。通常, 随后通过 PVD 方法将例如钽、氮化钽或 TaN/Ta 双层等粘着金属扩散势垒膜的薄层沉积到晶片表面上, 随后在扩散势垒层的顶部上沉积可电镀金属晶种层 (例如, 铜、镍、钴、钨等)。随后用铜电填充沟槽和通孔, 且将晶片的表面平坦化。

### 发明内容

[0007] 在一个实施例中, 揭示一种用于在以电解方式处理晶片衬底之前预润湿所述晶片衬底的设备。所述设备包含: 脱气器, 其经配置以用于在预润湿之前从预润湿流体移除一种或一种以上溶解气体; 和处理腔室, 其具有用于接纳所述预润湿流体的入口。所述处理腔室经配置以用于在低于大气压的压力下以经脱气预润湿流体来预润湿所述晶片衬底。晶片固持器定位于所述处理腔室内且经配置以在所述预润湿过程期间固持所述晶片衬底。

[0008] 在另一实施例中, 揭示一种用于在以电解方式处理晶片衬底之前预润湿所述晶片衬底的设备。所述设备包含处理腔室, 其具有用于接纳预润湿流体的入口。所述处理腔室经配置以用于在预润湿期间或之后在高于大气压的压力下操作以促进气泡的移除。晶片固

持器定位于所述处理腔室内且经配置以在所述预润湿过程期间固持所述晶片衬底。

## 附图说明

- [0009] 图 1 描绘气泡溶解时间对特征大小的曲线图。  
[0010] 图 2 描绘气泡溶解时间对溶解气体压力的曲线图。  
[0011] 图 3 描绘预润湿设备的一个实施例的示意性布局。  
[0012] 图 4 描绘预润湿腔室的实施例。  
[0013] 图 5 描绘预润湿腔室的实施例的等距视图。  
[0014] 图 6 描绘经配置以用于冷凝预润湿过程的预润湿腔室的实施例。  
[0015] 图 7 描绘经配置以用于浸没预润湿过程的预润湿腔室的实施例。  
[0016] 图 8 描绘经配置以用于浸没预润湿过程的预润湿腔室的另一实施例。  
[0017] 图 9 描绘其中在镀敷单元中执行预润湿过程的设备的实施例。  
[0018] 图 10 描绘电镀系统的实施例。  
[0019] 图 11a 和图 11b 是预润湿过程的实施例的流程图。  
[0020] 图 12 是用于在晶片衬底上电镀金属层的电镀过程的实施例的流程图。  
[0021] 图 13 描绘具有以预润湿流体填充的特征的晶片衬底。

## 具体实施方式

[0022] 现在将参考具体实施例。附图中说明具体实施例的实例。虽然将结合这些具体实施例来描述本发明,但将了解,其既定不将本发明限于这些具体实施例。相反,其既定涵盖可包含在由所附权利要求书界定的本发明的精神和范围内的替代例、修改和均等物。在以下描述中,陈述许多具体细节以便提供对本发明的详尽理解。可在没有这些具体细节中的一些或全部的情况下实践本发明。在其它实例中,未详细描述众所周知的过程操作,以免不必要地混淆本发明。

[0023] 本文揭示用于晶片预润湿、用于修改镀敷期间的晶片进入和晶片处理的条件以及预润湿流体组合物的设备设计和方法。根据本文提供的实施例的预润湿工艺可在电镀腔室中或在包含预润湿台和电镀台的模块的单独预润湿台中执行。在一些实施例中,在单独的设备中执行预润湿和电镀。

[0024] 衬底通常是具有驻留于其上的导电材料层(例如,包括铜或铜合金的晶种层)的半导体晶片。在电镀期间,形成到导电层的电连接,且对晶片衬底加负偏置,进而充当阴极。使晶片与含有金属盐(例如,硫酸铜、烷基磺酸铜或盐的混合物)的镀敷溶液接触,所述镀敷溶液在晶片阴极处还原,导致晶片上的金属沉积。在许多实施例中,衬底含有一个或一个以上凹入的特征(例如,通孔和/或沟槽),其需要通过电镀工艺来填充。除了金属盐之外,镀敷溶液还可含有酸,且通常含有一种或一种以上添加剂,例如卤化物(例如,氯化物、溴化物等)、加速剂、平衡剂和抑制剂,用以调节衬底的各种表面上的电沉积速率。

[0025] 所揭示的工艺和相关联的设备设计对于例如在新兴的铜穿硅通孔(TSV)电填充结构中常见的较宽(例如,通常大于 $5\mu\text{m}$ )且较深(例如,通常大于 $10\mu\text{m}$ )的镶嵌结构(通孔)的电填充是尤其适用且必要的。在以引用方式并入本文的2008年8月18日申请的第12/193,644号美国专利申请案中进一步描述穿硅通孔结构。挟带或另外驻留于表面上或特

征内的气泡将因为以非传导气体阻挡特征表面或因为产生对电流的自由通过的障碍而干扰现场和特征镀敷工艺。所揭示的工艺和相关联设备设计实现了不含空穴的铜电填充。

[0026] TSV 互连件的电镀和电填充存在若干挑战。这些挑战包含由于极大和 / 或极深的结构带来的长镀敷时间、由于晶种层与镀敷电解质溶液的腐蚀反应且由于 PVD 沉积的晶种层对下部侧壁的覆盖不足而带来的侧壁空穴的形成。此外,重要的是确保所有凹入的特征的内部均以液体填充,且在特征内部存在阻止其中的镀敷的挟带气体。还有利的是同时维持较强的壁和现场镀敷生长抑制,同时在特征的底部处选择性地移除镀敷阻力。

[0027] 本文描述的预润湿设备设计和方法大体上是相对于电镀(阴极工艺)金属(尤其是铜)来描述。然而,本文描述的预润湿设备设计和方法大体上适用于所有电解工艺,包含电蚀刻和电抛光,其均为阳极工艺。

[0028] 描述用于形成镀敷工艺所需的不含液体填充气泡的凹入特征的方法。此外,描述使晶种层腐蚀最小且同时增加镀敷速率的预润湿流体的组合物。

[0029] 介绍

[0030] 根据亨利定律(Henry's law),在气泡与液体的界面处溶解气体的浓度与气泡内部压力有关,亨利定律的一种形式可表达为:

$$[0031] \quad C_i = x_i H_i P_i \quad (1)$$

[0032] 其中下标 i 表示在气泡“内”, $C_i$ 是溶解气体分子在气泡界面处处于液相的组分的浓度(例如,氮气、氧气等,各自以摩尔/升为单位), $x_i$ 是所述组分在气泡自身内处于气相的摩尔分数, $H_i$ 是亨利定律常数,且 $P_i$ 是气泡内的压力。此方程式可针对气体混合物中的气体的每一分子组分(例如,针对氧气一个方程式、针对氮气一个方程式等等)写出。针对本体溶液中的溶解气体的浓度存在类似的表达,其中下标 b 例如用以指示溶液“本体”,其中 P 等于  $P_b$ ,表示气相压力将与本体中的物质的浓度  $C_b$  平衡。忽略 2 维和 3 维分散效应,且假定气体分子从气泡气相内扩散到气泡/液体表面没有速率限制(使得气泡界面处的溶解气体与气泡内的气体浓度之间的平衡条件得以维持),可获得针对从挟带于特征内的气泡的气体溶解速率的有用近似,表达为:

$$[0033] \quad R = dV/dt = DH(x_i P_i - x_b P_b) / h \quad (2)$$

[0034] 其中 V 是气泡气体体积,t 是时间,D 是气体在溶液中的扩散系数,h 是从挟带气泡的顶部到边界层厚度边缘的距离,边界层驻留在上部晶片平面上方的距离  $\delta$  处,且下标 b 对应于溶液的本体中在扩散边界层界面处的条件。对于固定温度下的给定化学系统(恒定的亨利定律常数和扩散系数),两个因数可导致相对快的气泡溶解:1) 较大的浓度差/驱动力 ( $x_i P_i - x_b P_b$ );和 2) 短扩散距离 h。

[0035] 如果驱动力项 ( $x_i P_i - x_b P_b$ ) 的值为零,那么扩散速率为零。大体上,此项非常小。由于气泡内的气体通常来自预润湿工艺之前晶片中的通孔内的空气,且液体通常在预润湿工艺之前以同一空气饱和,因此气泡界面处和本体溶液中的摩尔分数将初始与空气的摩尔分数相同(例如,在气泡中和在本体溶液中,针对氧气  $x = 0.21$ )。因此,对于此情形且大体上(即,除非采用其它机制来增强气泡溶解),主要是气泡内压力对气泡外压力的自然毛细差异导致气泡溶解。

[0036] 保持在小镶嵌特征(例如,通孔)内的挟带气体可展现极大的内部压力,原因在于较强的内部毛细力。总内部毛细压力与接触角和表面张力成正比,且与气泡的曲率半径成

反比,

$$[0037] \quad P_i = P_{\text{ext}} + \sigma \cos \theta / r \quad (3)$$

[0038] 其中  $P_i$  是气泡内的总内部压力,  $P_{\text{ext}}$  是流体的外部压力 (通常约 1 个大气压),  $\sigma$  是液体 / 气体表面张力,  $\theta$  是固体 / 液体 / 气体接触角, 且  $r$  是曲率半径。应注意, 曲率半径  $r$  不会显著不同于特征宽度, 因此可常常用通孔的半径替代作为气泡的曲率半径的近似。在小通孔的情况下, 总内部压力 (且因此每一组分的分压) 可变得非常大, 超过几个大气压或更多。这些较大内部压力随后造成相对于溶液的本体的不平衡条件, 且气泡界面相对于同一压力下溶液本体中的溶解气体量变得显著过度饱和 (即, 气泡界面处的溶解气体量超过液体中的气体溶解度)。这满足快速气泡溶解的条件中的一者。对于小通孔, 小扩散距离 “ $h$ ” 也有助于快速的溶解速率。

[0039] 相比之下, 具有较大半径气泡的大通孔具有小的过量内部压力和大得多的扩散距离。图 1 中展示针对各种条件 (即, 溶解气体的分压、晶片的旋转速率), 随着具有 3 : 1 纵横比 (深度比宽度) 的通孔的通孔深度而变的完全气泡溶解的时间的计算 / 建模, 其中通孔初始 50% 填充有处于大气压力的气体。针对图 1 中所示的所有过程,  $\sigma = 60 \text{ dyne/cm}$  (例如, 针对水的值),  $D = 1.9 \text{ E-}5 \text{ cm}^2/\text{sec}$  (例如, 针对水中的空气的值),  $T = 20^\circ \text{C}$  且  $V_i =$  通孔的 50%。

[0040]  $V_i$  是在 1 个大气压下气泡的初始体积 (即, 每一通孔仅 50% 填充有用于产生这些曲线的气泡)。对于  $P_{\text{ext}} = 0.2$  的情况, 流体上的压力仍是一个大气压, 但液体的本体中溶解气体的分压仅等效于与 0.2 个大气压平衡的分压。此条件可例如通过如下方式实现: 通过以具有 0.2 个大气压的压力的经脱气流体冲洗表面而具有挟带气泡形式, 同时流体上的气体的压力为 1 个大气压。对于  $P_{\text{ext}} = 3$  的情况, 液体中溶解气体的量等于与 1 个大气压平衡的量, 但液体和气泡上的压力等于 3 个大气压。此条件可例如通过以下方式实现: 通过以大气压饱和液体冲洗表面来具有挟带气泡形式, 且随后在所述 3 个大气压的通孔 / 液体 / 晶片上施加外部压力。在此情况下, 气泡的大小立即收缩到其原始体积的 1/3。

[0041] 将曲线 A 和 F (未经脱气的预润湿流体, 其中气体量等于与 1 个空气大气压平衡的量) 与曲线 B 和 C (经脱气到等于 0.2 个大气压的分压的预润湿流体) 进行比较, 经脱气溶液情况具有较少的气泡溶解时间。曲线 F 和 C 在比较上类似, 但边界层厚度和溶解时间较大, 因为晶片是以较低速率旋转 (A 和 B 中的 12rpm 对 90rpm)。

[0042] 图 1 的曲线 A 和 F 展示其中溶液以空气饱和的通孔内气泡的溶解时间在  $0.2 \mu\text{m}$  大小的通孔与  $50 \mu\text{m}$  大小的通孔之间改变 5 个数量级以上。在小的亚微米特征中, 气泡不稳定且快速溶解, 但在较大特征中, 气泡将持续极长的时间。举例来说, 计算表明以气体完全填充的直径  $1 \mu\text{m}$  且深度  $4 \mu\text{m}$  的线结构的相对大前端将在少于 4 秒内使所述气体完全溶解。相比之下,  $1 \mu\text{m}$  深的  $0.25 \mu\text{m}$  特征如此不稳定而使得其将在少于 0.4 秒内溶解, 且较小的结构基本上瞬时溶解。然而, 两个有利因数 (即, 高内部压力和短扩散距离) 在大 TSV 尺度结构中丧失。相比之下, 计算展示  $25 \mu\text{m}$  宽、 $100 \mu\text{m}$  深的特征可花费 2 个小时来溶解。即使此特征仅在其底部 10% 填充有气体, 但移除所述气体仍将花费 20 分钟或 20 分钟以上。

[0043] 从预润湿流体移除气体减少了溶解挟带气泡的时间。在此情况下, 驱动力的右边项 (方程式 2 中的  $x_b P_b$ ) 因从溶液脱出气体而减小, 例如通过减小在处于部分真空下的脱气单元中暴露于预润湿流体的气体的分压 (即, 通过驱动降低脱气单元的气体侧中此乘积的

量值,将气体驱出流体外)。挟带气泡中的气体处于近似 1 个大气压力或更高(当存在显著毛细压力时)。在气泡界面处,气体的浓度将与具有相同的 1 个或 1 个以上大气压力的气体近似平衡,但在溶液中,由于脱气操作,浓度整体处于低得多的浓度。这产生显著的浓度驱动力和气体在溶液中的亚饱和程度(化学“容量”)而实现气泡的快速溶解。

[0044] 此程序首先可表现为较吸引人,但可经受两个限制。首先,对于较大深度通孔,气体的扩散距离仍可为显著的限制因数。其次,由于溶液中的气体量从不会小于零,因此溶解度驱动力的量值限于不超过近似  $Hx_1P$  ( $P = 1$  个大气压)。将图 1 的曲线 B 和 C 与 A 和 F 进行比较,较大特征(例如  $50 \mu\text{m}$ )的溶解速率与未经脱气气体相比减少了一个以上数量级,但溶解时间大体上仍不可接受地长(例如,至少 5 到 10 分钟)。应注意,较小特征的溶解速率不受经脱气溶液的使用的显著影响,因为与溶解气体驱动力的 1 个大气压增加相比,较大过量内部气泡压力在过程中是主导的。

[0045] 图 2 展示各种特征尺寸(90rpm 旋转、60dyne/cm 下)的气泡溶解时间,其中溶解气体的量是独立参数。在每一情况下,气泡初始为通孔大小的 50%,且在流体和气泡上存在 1 个大气压的外部压力,但溶解分压随着 x 轴而变而改变。为了清楚,在图 2 中,溶解气体的浓度对应于 x 轴上的溶解气体压力,其通过亨利定律而相关。这些分压将例如根据 x 轴参数的程度将接触的流体脱气来获得。较小的深度较浅的特征中的气泡更快地溶解,较大的内部毛细压力辅助了其速率。由,减小较小特征的分压对减少溶解时间具有的相对影响较小。对于较大特征(例如,  $50 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ),存在将溶解气体的分压减少到饱和条件的 30% 到 40% 以下的减小益处。在几乎最小且最浅的特征中,溶解时间超过 100 秒。特征深度是所有情况下的显著限制因数,其中深特征具有较长的溶解时间。

[0046] 设备

[0047] 大体上,本文描述的设备设计和方法通过在以流体润湿表面和特征之前首先从特征内移除气体(主要是所有不可冷凝气体(例如,氮气和氧气)),而避免了在晶片衬底上的凹入特征(例如,通孔)内形成气泡。为实现此结果,将具有凹入特征的晶片置放于适合于固持晶片且从晶片表面移除气体的器皿(例如,真空器皿)中。除了器皿本身外,需要用于移除气体的机构(例如,连接到例如泵等真空源的线路)和用于在维持真空条件时将液体沉积到表面上的机构。

[0048] 本文描述用于在镀敷过程的起始之前或在其之后的短时间内预润湿晶片的各种设备设计,其中避免了在表面中凹入的特征内原本可能挟带的气泡和气体。预润湿设备的实施例包含各种元件。通常,预润湿设备包含预润湿流体储存和回流罐,包含液体混合装置和液位控制器和传感器。在一些实施例中,设备包含预润湿流体脱气流动回路。在一些实施例中,此脱气流动回路包含循环泵、路由/分流阀、液体脱气元件,以及液体脱气元件与系统真空泵(用以抽气且施加真空到工具上的各种液体脱气元件以及预润湿腔室)之间的连接。预润湿设备还包含预润湿腔室。在一些实施例中,预润湿腔室包含用于进入腔室的双位置(打开/关闭)真空晶片进入门或盖,和防止流体击打上部壁或门且随后从上部壁或门下落到晶片表面上的组合式门或盖和防溅板。在一些实施例中,在腔室内是用于在腔室内支撑和旋转晶片的晶片固持器。在一些实施例中,腔室包含圆顶空气室加热器,用以防止腔室的壁上的液体冷凝,所述冷凝将原本驻留于晶片和真空晶片进入门上方且可能滴到晶片上。预润湿腔室通常包含用于预润湿流体进入腔室且将预润湿流体引导到旋转晶片的

上部表面上的着陆点的入口,和在腔室上用于抽吸和释放真空的进入管线和腔室口,进入管线含有微粒过滤装置,且入口含有经配置以分散传入的气体流且最小化腔室流动紊流的流量扩散器。在一些实施例中,腔室包含用于监视空/就绪和溢流/过满条件的液位传感器。预润湿腔室通常还包含用于从腔室移除液体且将排放的流体引导回到储存罐的排放口。

[0049] 本文描述的实施例通过以下方式克服了挟带气泡的有害效应,尤其是可在晶片中的较大通孔或沟槽中形成的那些气泡:(1) 通过从晶片上方和从通孔内移除大体上所有大气不可冷凝的气体且随后以预润湿流体来预润湿晶片,而完全避免预润湿期间通孔中的挟带气体;和/或(2) 通过对流体施加较大的外部压力进而通过在气泡界面处产生较大过饱和条件而驱使气泡在流体中溶解,来显著增加气泡将溶解的速率。除了这些预处理和预镀敷措施之外,在一些实施例中,在维持于经脱气状态的镀敷溶液中执行镀敷,且在其它实施例中,恰好在暴露于晶片表面之前在管线中对镀敷溶液进行脱气。

[0050] 在一些实施例中,可在电镀单元内执行预润湿,其中预润湿流体具有与镀敷溶液相同的组合物。然而,出于多种原因(包含使镀敷工艺与真空工艺组合的硬件复杂性),预润湿(包含真空特征回填预润湿)经常在与镀敷单元不同的单元、子单元或模块中执行。当在镀敷单元的明显不同的区域中或在与镀敷单元明显分离的模块中而不是在镀敷溶液中执行真空下的预润湿时,可选择预润湿流体的组合物。预润湿流体可具有与随后用于镀敷晶片的流体相同或极为类似的组合物。预润湿流体可包含镀敷浴的所有元素(例如,相同的溶剂和相同的溶解金属离子、酸、阳离子、添加剂和卤化物,在与镀敷溶液中的浓度相同或极为类似的浓度下)。此预润湿流体可在一些实施例中起作用。或者,在其它实施例中,可使用极为不同于镀敷溶液的预润湿流体。举例来说,在一些实施例中,以下各项的预润湿流体可用作预润湿流体:1) 水,2) 具有比镀敷溶液的金属离子浓度大体上更高的金属离子浓度的流体,3) 具有较少的、不同组合的溶解卤化物或不具有溶解卤化物的流体,4) 大体上不含镀敷添加剂中的一者、少数或全部的流体,或5) 可水混合的溶剂。本文进一步描述此些预润湿流体。

[0051] 当选择预润湿流体组合物时应考虑若干因素,包含以下各项的可能性:a) 在起始镀敷之前腐蚀晶片衬底上的金属层;b) 抑制镀敷工艺(即,减缓或完全抑制特征金属填充过程);c) 预润湿流体到后续的预润湿流体再使用的损失;以及d) 随着时间而更改(通过添加、稀释或浓缩)镀敷浴内的各种关键物质浓度。后一过程可更改镀敷浴中的金属离子浓度、卤化物浓度、有机添加剂等。这些效应可能很重要。此外,当使用具有与镀敷浴不同组合物的预润湿流体时,在未实现移除和恢复将添加到镀敷溶液的过量挟带预润湿流体的合适机构的情况下在同一模块中执行预润湿过程将大体上需要用于随着时间而减轻、监视和/或另外校正镀敷溶液改质的机构。另一方面,其中在允许此流体的分离和恢复的镀敷单元单独处理台、模块、器皿或副器皿中执行预润湿操作可为有利的,因为其可避免此些问题。在此背景的情况下,且为了简化实施例的核心概念的描述,下文在单独的预润湿“台”和单独的“镀敷台”(其中晶片从前者传送到后者)的上下文中描述许多实施例。然而,虽然在一些情况下可能有利(例如,用于避免不相似的液体的混合或出于其它原因),与预润湿材料、一般流体和镀敷处理顺序的特定选择相关的实施例方面既定不受此限制。

[0052] 图3描绘预润湿设备(即,腔室301和相关联硬件)的一个实施例的示意性布局。

腔室 301 通过腔室中的出口且通过三向阀连接 305 连接到真空泵 303。在三向阀的另一侧上是脱气回路 306, 其包含预润湿流体罐 307、脱气装置 309 和用于围绕脱气回路循环预润湿流体的泵 311。在另一实施例中, 预润湿流体馈送管线和真空管线除了在腔室处之外均未连接, 且各自具有其自身的阀 (即, 没有三向阀)。在替代实施例中, 腔室具有用于接纳预润湿流体的入口和适于与真空泵连接的出口。如果期望通过泵而不是通过借助预润湿流体罐 307 与腔室 301 之间的压力差而被吸入腔室来将流体驱入腔室, 那么泵 311 的位置可在脱气元件之后。

[0053] 在一些实施例中, 通过使用真空泵 (未图示) 对预润湿流体保持罐 307 施加真空来清空保持罐中的区域内的气体, 以便达到最少量的溶解气体。气体从预润湿流体中的移除速率也可通过增加流体对真空的暴露表面来增加, 例如通过使流体在喷口中或通过喷柱从循环回路重新进入腔室。在图 3 所示的系统的实施例中, 预润湿流体循环通过脱气装置 309 (例如, 在一些实施例中, 薄膜接触脱气器) 以用于在预润湿之前从预润湿流体中移除一种或一种以上溶解气体 (例如,  $O_2$  和  $N_2$  两者)。市售脱气装置的实例包含来自北卡罗来纳州夏洛特市的 Membrana 公司 (Membrana of Charlotte, NC) 的 Liquid-Cel™ 和明尼苏达州查斯卡市的 Entegri 公司 (Entegris of Chaska, Minnesota) 的 pHasor™。可用适当的量表 (例如, 市售的溶解氧气计 (未图示)) 来监视溶解气体的量。在预润湿流体进入腔室 301 之前移除溶解气体可改善预润湿过程, 如本文所描述。在将预润湿流体脱气之后, 任选地, 关闭脱气腔室 309 的真空侧与真空泵 303 之间的阀 315 (这防止初始处于腔室中的气体变为溶解于经脱气的预润湿流体中; 在一些实施例中, 可针对这两个功能使用单独的泵)。

[0054] 不同于当使用类似于图 3 而配置的设备时存在的条件, 如果在将预润湿流体暴露于真空下的晶片之前未将预润湿流体脱气, 那么来自流体的溶解气体在流体进入腔室时可从流体中释放。这导致气泡在通孔内形成。虽然不希望受到特定模型或理论的限制, 但通孔底部是负曲率的位置, 且据信此位置尤其容易受到使气泡成核以及从预润湿流体中释放气体的影响。如果此情况发生, 那么气泡将由含有溶解气体的预润湿流体形成, 因为其以预润湿条件 (例如, 腔室中的真空) 下的气体过饱和。如此形成的气泡可在预润湿过程之后保持在该处, 这又可抑制该处的镀敷且导致相关联的缺陷。因此, 在一些实施例中 (包含图 3 所示的实施例), 在预润湿过程中使用的预润湿流体是经脱气的预润湿流体。在一些实施例中, 经脱气的预润湿流体可为镀敷溶液, 且本文描述的预润湿方法可在与镀敷腔室自身相同的腔室中执行。如果采用单独的预润湿腔室和设备, 但预润湿流体未经脱气, 那么可观察到间歇的且不可靠的填充结果。举例来说, 当以预润湿流体填充晶片上的通孔 (晶片处于真空下) 而不首先将预润湿流体脱气时, 已发现近似 15% 的通孔仍在其中具有空气气泡 (如具有镀敷后空穴的同一百分比所指示, 此表明其中有挟带气体气泡)。因此, 在一些实施例中, 在真空下 (即, 在低于大气压力下) 且以经脱气流体执行预润湿是重要的。

[0055] 相比之下, 在一些实施例中, 与真空下 (即, 在低于大气压力下) 的预润湿操作组合的经脱气预润湿流体的使用导致比单独采用真空下的预润湿时显著更少的特征空穴。在给出针对形成空穴的良好保护的具体实施例中, 经脱气预润湿流体与真空下的预润湿的组合进一步与经脱气的镀敷溶液中的镀敷相组合。镀敷溶液可仅在初始镀敷阶段 (例如, 仅在镀敷过程的大约前 10 分钟内) 脱气, 或在整个镀敷过程中保持经脱气 (例如, 如果镀敷时间较长)。在这些条件下执行的实验产生不含空穴的通孔。

[0056] 参见图 3, 在腔室 301 中的压力已达到低值 (即, 低于大气压力), 切换三向阀 305 到真空泵位置以连接到来自脱气回路 306 的管线, 且设定脱气器回路的三向阀 313 以允许将流体引导到真空腔室 301 中。在一些实施例中, 低于大气的压力大约等于在操作温度下预润湿流体的沸腾压力, 其对于在环境温度下的水来说是大约 20 托。在其它实施例中, 低于大气的压力是大约 50 托。在另外的实施例中, 在预润湿晶片衬底时维持 50 托的压力。在替代实施例中, 预润湿系统经配置以在腔室中的压力已减少到少于大约 50 托之后起始将预润湿流体引入到腔室中且引入到晶片衬底上。在其中预润湿流体罐 307 处于大气压力的实施例中, 通过真空腔室与预润湿流体罐之间的压力差将液体吸入到腔室 301 中。

[0057] 预润湿流体润湿腔室 301 中的晶片的晶片表面的装置侧。针型阀 317 可用以计量进入腔室 301 的预润湿流体的流量。此处描述腔室 301 的实施例。在一些实施例中, 腔室 301 是压力腔室, 其经配置以施加外部压力以增加气泡溶解速率, 如本文描述。在预润湿设备的另外实施例中, 预润湿设备包含传送机构, 其经配置以用于将晶片衬底从预润湿腔室传送到电镀设备。

[0058] 在一些实施例中, 在注射到预润湿腔室中之前将预润湿流体冷却 (例如, 对于水为 0°C, 或对于合适的电解液为 -10°C)。在其它实施例中, 脱气器经配置以用于将预润湿流体冷却到小于大约 20°C 的温度。用于冷却预润湿流体的方法的其它实例包含将流体传递经过预润湿流体保持罐中的热交换器或通过管线内冷却器 (图 3 中均未展示)。冷却预润湿流体减少了预润湿流体的溶剂的部分蒸气气压, 这允许例如将较大的真空施加到脱气装置。降低预润湿流体的温度也可有效地增加预润湿流体的表面张力和粘度, 其往往使脱气装置“吹通”或“渗漏”的现象较为少见。渗漏可为当处理含有盐的预润湿流体时的尤其困难的问题, 因为渗漏的含盐流体往往干燥且破坏脱气装置的孔。使用较低温度流体减少了含盐电解液蒸发且流动的趋势, 从而避免了脱气装置故障的此已知来源。举例来说, 水的蒸气压力 (具有少量的盐) 在 -10°C 下为大约 2.7 托, 在 20°C 下为大约 17.5 托且在 30°C 下为大约 32 托。在 20 托真空 (产生大约 0.5ppm 溶解大气压气体) 施加于脱气装置的情况下, 30°C 预润湿流体将差不多沸腾且在脱气装置的孔周围留下盐, 且 20°C 预润湿流体将迅速蒸发。然而当使用 -10°C 预润湿流体时, 极少有脱气装置成盐发生。因此, 大体上, 可以较低温度流体从脱气装置更有效地移除较多溶解气体。在一些实施例中, 在对预润湿流体进行脱气时且在其进入处理腔室之前, 将预润湿流体冷却到小于 20°C 的温度, 例如 0°C 或 0°C 以下。而且, 降低预润湿流体的温度减小了预润湿系统中的金属腐蚀速率。

[0059] 在预润湿设备的一些实施例中, 以预润湿流体润湿晶片的表面, 随后将外部压力施加到流体。首先使用适当机构使晶片表面与流体接触, 通常将晶片浸没在预润湿流体中 (本文描述)。在这些实施例中, 预润湿腔室包含用于接纳预润湿流体的入口, 且腔室经配置以在预润湿期间或之后在高于大气压力的压力下操作。外部压力对流体的施加促进了气泡的移除。在一些实施例中, 预润湿流体经预调节以使得在表面的预润湿之前其大体上不仅不含氧气 (例如, 用以使晶片上的金属的腐蚀最少) 而且不含所有溶解的不可冷凝气体, 例如氮气和二氧化碳, 从而加速凹入特征中的任何挟带气泡的溶解速率。在以引用方式并入本文的第 6, 021, 791 号和第 6, 146, 468 号美国专利中描述晶片对在半导体晶片的处理中使用的经脱氧处理流体的暴露。

[0060] 在将晶片浸没到预润湿流体中或以预润湿流体覆盖晶片之后, 关闭且密封晶片周

围的区（例如，压力腔室），且将外部压力施加到腔室和流体。可以气压方式（例如，将高压气体引入到腔室中流体上方的区域中）或液压方式（例如，其中腔室大体上不含未溶解气体且使用液压活塞或其它合适装置来将外部压力施加到流体）来施加压力。在腔室中的压力增加时，气泡将从其原始大小变小。当使用气压（气体）压力来压缩挟带的气泡时，可能重要的是要避免将实质量的气体溶解到预润湿流体中，尤其是在气泡的附近的预润湿流体。在一些实施例中，使用停滞的、相对厚的流体层，例如大于 1cm 的厚度。在其它实施例中，通过长管将气压压力施加到腔室，所述长管具有对气体的溶解到达界面的实质阻力以使得接触流体的气体在相对小的表面区域上接触流体，且具有相对长的扩散路径从而限制在一段时间周期中可在流体中溶解的气体量。然而，施加压力，对挟带气泡的溶解的驱动力将随着施加的压力增加而增加。对于不具有显著毛细压力效应的大气泡，对于溶解的驱动力将近似等于气泡中特定气体组分的初始摩尔分数和施加于腔室的压力与流体中溶解气体的初始分压的差的乘积。此后一个量将取决于对预润湿流体执行的脱气的程度而变化。

[0061] 虽然可以气压方式或液压方式施加压力，但在并非浸没实施例而是以预润湿流体薄层覆盖晶片的预润湿实施例中，以气压方式施加的外部压力将潜在地允许气体快速地再溶解到（例如，经脱气）预润湿流体薄层中。在从外部加压气体源的气体摄取与从气泡进入流体的气体溶解之间存在竞争。因此，应使用相对厚的预润湿流体层来用于非浸没预润湿操作。而且，存在有限数目的实际机构用于将流体静力学压力施加到晶片上的预润湿流体薄层。用于此做法的一种可能机构是产生面向上的晶片和含有预润湿液体流体的杯。相比之下，对于预润湿流体厚层和浸没预润湿方法存在宽得多的容限。这是因为可通过纯流体静力学机构将压力传输到气泡，且替代地，气压压力的施加将不会快速地使具有气体的通孔中的气泡周围的预润湿流体再饱和，因为涉及到相对长的扩散距离。

[0062] 当施加压力时，在气泡中的气体分压超过预润湿流体中的压力时，气泡将开始溶解。最终，气泡将完全溶解，其总时间取决于例如其初始大小、施加的压力和气泡在特征内的原始深度等参数。在气泡已完全溶解之后，在压力释放之前应大体上允许经过一些时间，使得任何过量的溶解气体（超过在 1 个大气压下将可溶解的量）可整体地平衡到预润湿流体中。这避免了使特征内的气泡再成核的可能性。当遵循此程序时，将从特征移除气泡，且在过量外部压力释放后将不会再形成。

[0063] 参见图 1，针对如上论述的气泡溶解速率而计算曲线 D 和 E（在镀敷浴中分别为 90rpm 对 12rpm），但在此情况下：a) 溶解中溶解的初始气体的量等于与 1 个大气压空气平衡的量（与条件 A 相同，即，接触流体未脱气），和 b) 外部施加的压力为 3 个大气压。对于此情况，本体流体中的溶解气体的总压力等于 1 个大气压下的空气，且在气泡的界面处，与 3 个大气压的压力平衡。将图 1 中的情况 A 和 F（未脱气且未加压）与情况 B 和 C（脱气但未加压）与情况 D 和 E（未脱气但加压）进行比较，流体的加压在实现最短的溶解时间方面表现为较好的方法。根据计算，使用先前经脱气的预润湿流体（0.2 个大气压）与 3 个大气压外部流体加压（图 1 中未图示的情况）将大体上带来针对较大特征（ $3-1 = 2$  个大气压驱动力对  $3-0 = 3$  个大气压驱动力）的脱气时间的另外 50% 的减少。

[0064] 然而，应注意，在此操作中使用经脱气流体存在潜在显著的增加优点，而不仅仅是气体移除时间的减少（其可例如通过简单地将压力增加到比如此情况下的 4 个大气压的压力来实现）。在外部对腔室施加的压力的释放之后，来自气泡的气体和来自外部源的气体

中的一些（如果以气压方式驱动）将已溶解到预润湿流体中。如上文指示，除非等待平衡（可为相对慢的过程，花费若干分钟或更多），否则存在在通孔内再成核且再形成气泡的趋势，因为在释放压力之后，流体（尤其是特征内的流体）仍可含有浓度超过在环境条件 / 压力下可溶解的量（即，超过将与一个大气压的压力平衡的量）的气体。相比之下，如果流体在外部施加压力的施加之前经脱气，那么可较大程度地消除此平衡时间，因为存在从气泡吸收气体的实质过量容量且进而避免气泡的再成核和沉淀。

[0065] 最终，取决于晶片的定向和气泡与内部通孔表面之间的表面张力，可能的是挟带气泡因外部压缩压力而收缩到显著小于通孔直径的大小将允许所述气泡使自身从壁脱离且随后由于其自身的浮力而上升到通孔嘴部外。一旦气泡已退出通孔，便可在没有气泡挟带于内部的可能性的情况下移除压力。在无限媒介（无壁效应）中上升的小于大约 0.5mm 的气泡的最终上升速率取决于其直径  $a$ 、运动粘度  $\nu$  和雷诺数  $Re$ ，且可展示为由下式近似给出：

$$[0066] \quad V = \frac{2}{9} \frac{ga^2}{\nu} \text{ 对于 } Re < 1.0 \quad (4)$$

$$[0067] \quad V = \frac{1}{9} \frac{ga^2}{\nu} \text{ 对于 } 20 < Re < 100 \quad (5)$$

[0068] 其中  $g$  是重力加速度，且  $\nu$  是预润湿流体运动粘度（流体粘度除以流体密度）。

[0069] 这些情况（即，(4) 和 (5)）的行为的差异在于，对于低  $Re$ ，对流可忽略，且在上升的气泡之后不形成伴流，对于无旋转情况（即，当雷诺数较高时），考虑伴流拖曳且其导致两倍拖曳。气泡上升经过通孔的深度花费的时间可计算为  $t$ （秒）=  $h/V$ ，其例如对于 100  $\mu\text{m}$  深通孔（0.01cm）中的 10  $\mu\text{m}$  直径气泡将大约恰好处于一秒下。通常，100  $\mu\text{m}$  深通孔可能具有 25  $\mu\text{m}$  直径的开口，因此气泡在无限媒介中上升的假定不正确，因为壁流动 - 滑动（flow-slip）效应将增加时间。认识到，如果将超过或相当于重力的外部体力施加到系统，那么可进一步加速过程。举例来说，可通过使晶片自旋来施加向心力，其中晶片开口指向旋转中心，从而帮助向内驱动气泡。

[0070] 当气泡直径接近于通孔的大小时，方程式 4 和 5 欠估计实际的气泡上升时间。当气泡在无限媒介中上升的假定变为基本上不正确时（即，对于大于特征直径大小的约 1/4 的气泡直径），此欠估计变为一个影响因素。在此些情况下，上升的气泡的移动与通孔壁之间的剪力流应力开始占主导。又，可简单地通过将更多压力施加到系统（进一步使气泡收缩）或简单地通过考虑当气泡直径接近于通孔直径时的预期较长气泡上升 / 清除时间来实现在满足假设的条件。

[0071] 此处描述预润湿腔室的不同设计。图 4 中展示预润湿腔室的一个实施例。在此实施例中，预润湿腔室经配置以用于以液体形式将预润湿流体递送到晶片衬底上。预润湿腔室也可经配置以用于在一时间周期中将预润湿流体喷溅或流溅到晶片衬底上。在图 4 中，用晶片固持器 402 将晶片 401 面向上固持于预润湿腔室 403 中。在一些实施例中，晶片固持器经配置以在预润湿过程期间在大体上水平的定向（即，平行于地平线）上固持晶片衬底。在其它实施例中，晶片固持器经配置以在预润湿过程期间在大体上垂直的定向上固持晶片衬底。

[0072] 在典型操作中，首先通过连接到真空系统（未图示）的真空端口 409 在腔室 403

上拉动真空。这将腔室中的压力减少到低于大气压的压力。在通过真空移除腔室中的大部分气体之后,从喷嘴 405 或其它机构将预润湿流体递送到晶片表面上。在一些实施例中,再次在接触晶片表面之前将预润湿流体脱气,以避免在预润湿流体进入真空环境中时气体释放。在预润湿流体递送过程期间可以电动机 407 旋转晶片以确保晶片的完全润湿和暴露。在一些实施例中,预润湿腔室经配置以将预润湿流体递送到晶片衬底上。在一些实施例中,预润湿流体是液体。在一些实施例中,预润湿流体(液体)首先在晶片衬底中心的大约 3cm 以内接触旋转的晶片衬底。在预润湿之后,用电动机 407 使晶片以低 rpm 自旋以移除挟带的预润湿流体,但在晶片表面上留下流体薄层。过量的预润湿流体经排放且通过端口 411 退出真空腔室。随后将晶片传送到例如 Novellus 蛤壳单元等标准镀敷单元,用于在其表面上和其特征内以通过表面张力保持的预润湿流体薄层进行镀敷。

[0073] 图 5 描绘适合于执行本文描述的预润湿过程的预润湿腔室的实施例的等距视图。图 5 是类似于图 4 所示的实施例的预润湿腔室的详细示意图。预润湿腔室 501 包含用于在处理期间旋转晶片的电动机 503,其通过电动机-轴承支撑部件 505 在腔室下方经由卡盘锚定到腔室基底 504,此两者还在轴承 507 与腔室和轴承的底侧之间产生流体密封。轴承是市售的真空穿通中心轴旋转轴承。电动机经由联轴节 509 附接到驱动轴 511,驱动轴 511 穿过真空隔离轴承到达卡盘基底 513。卡盘具有三个臂(515 是一个臂)以支撑晶片(晶片未图示)、限制销和其它对准设备 517(适当时)。

[0074] 在腔室的下部区段是排放口 519,用于移除在将预润湿流体施加到旋转晶片之后可能在该处积累的过量预润湿流体。流体朝向腔室壁冲出且下落到腔室基底。在一些实施例中,晶片外围“流体偏转器挡板”(未图示)近似定位于晶片的平面中以使从晶片边缘发射的流体在击打腔室壁之前向下偏转。偏转器挡板可为可移动的,或者晶片和晶片卡盘平面可通过适当的垂直移动机构和密封件来调节。而且,在腔室的基底处是真空入口和真空释放管线 521,其在一些实施例中容纳在流体保护挡板 523 中。此挡板帮助防止气体的浪涌不必要地干扰腔室内的流体以及使吸入到真空管线中的流体量最少(通过使两者隔离)。虽然真空管线(和挡板)可位于腔室的上部区段中,但有利的是从晶片下方吸取真空以便最小化任何微粒下落到晶片上且形成缺陷的可能。这可在用气体或在腔室门打开时从周围环境回填腔室的期间微粒或其它材料进入腔室的情况下发生。为了使进入腔室的微粒和其它材料最少,通常用例如氮气、二氧化碳或氩气等过滤微粒的惰性气体来回填腔室,且在门打开时将清洁的不含微粒的气体的稍正的压力馈送到腔室。回填气体通常经过滤,且进入的流体进入安装在腔室的壁上的流量扩散器,以便避免气流喷射,气流喷射可能会不必要地使晶片干燥或干扰任何腔室内含物。

[0075] 在一些实施例中,预润湿流体喷嘴 525 位于上方且在位于中心的晶片和晶片卡盘侧面而不在其上方,其经定向且经配置以喷溅或流溅流体以到达晶片中心区。在其它实施例中,预润湿流体喷嘴附接到可定位于晶片上方的可移动臂。在图 5 所示的实施例中,腔室真空门 527 沿着腔室的壁定位,且经配置以密封到腔室自身。其可远离腔室以及向下(或向上)移动因此晶片可自由地进入腔室,且随后在晶片置放于晶片固持卡盘上之后经再定位到密封位置。门和潜在地可固持挟带流体的其它元件应该设计以使得流体不可滴到晶片上。举例来说,门的收回位置和相关联的硬件可定位于晶片在插入腔室时产生的平面下方,以便避免滴下的流体在晶片输送进出腔室期间另外污染晶片。

[0076] 在一些实施例中,腔室的上部区段,尤其是在晶片搁置于卡盘中且通过门取出的平面上方的区域,被加热到高于待预润湿的晶片的温度的温度。这包含驻留在晶片上方的区域(顶部表面或真空圆顶,图5中未图示)以及晶片周围的外围区域两者。此加热有助于避免在建立真空条件之前液体从腔室的顶板滴到晶片上而潜在地在液滴落到的通孔内截留空气气泡,从而避免了仅在首先从通孔移除空气时将预润湿流体置于晶片上的所需过程。类似地,在将晶片置放于腔室中期间,从壁下落到晶片表面上的液体将具有类似效应。通过加热腔室壁,避免了壁和顶板上的冷凝,以及实现了可能原本到达那些位置的任何喷溅液滴的快速蒸发,进而保持这些区域干燥。

[0077] 虽然图5中未图示,但在一些实施例中,垂直可移动且可自动化的防溅挡板定位于晶片和卡盘的外围和腔室内部。防溅挡板可在流体施加期间或在适当的其它时间向上移动以最小化且尤其避免液体接触腔室门或上部壁。或者,在晶片插入之后,晶片卡盘可向下移动更深入腔室和真空门的平面下方,从而实现同一目的。

[0078] 在其它实施例中,并非将预润湿流体递送到晶片表面,而是将晶片浸没在预润湿流体中或用预润湿流体另外覆盖(例如,通过冷凝),同时在流体和晶片上方维持真空条件。由于腔室内真空的产生产生了腔室中大体上没有不可冷凝气体的条件,因此未阻碍预润湿流体进入通孔。换句话说,在预润湿期间,液体不需要代替位于通孔内的任何气体,因为在预润湿操作之前已在单独的操作(拉动真空)中移除了气体。

[0079] 举例来说,在一个实施例中,在将真空施加到预润湿腔室之后,在腔室内产生可冷凝的流体蒸气或将其引入到腔室(例如,水蒸气(例如,低压蒸汽)、甲醇、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、异丙醇、二甲亚砷和二甲替甲酰胺,或用作后续镀敷电解液的其它液体,不可容易地溶解于后续冲洗中,或可溶解于后续的镀敷电解液中)。在其中晶片衬底具有至少一个凹入特征且预润湿腔室经配置以将预润湿流体以气态形式递送到晶片衬底上的实施例中,预润湿流体冷凝而在晶片表面上形成液体膜,其以预润湿流体填充凹入特征。图6描绘经配置以用于此冷凝预润湿过程的预润湿腔室的实施例。图6展示腔室601,其具有允许进入腔室的可移动真空盖(或者进入门)609、到真空源的管线611、真空释放管线613和可冷凝流体入口615。真空密封件617使下部真空密闭器皿619密封于腔室的其余部分。晶片603搁置于作为晶片固持器具(卡盘)607的一部分的晶片冷却元件(冷冻器)605上。晶片冷却元件605将晶片衬底表面温度减少到作为蒸气通过入口615流入腔室的预润湿流体的冷凝温度以下的温度。在另一实施例中,在产生真空且以真空从腔室601移除可冷凝气体(例如,空气)之后,简单地加热水且允许其在腔室中蒸发(即,沸腾),且允许其在腔室内的表面上冷凝,包含且潜在地在较冷的晶片603上。举例来说,在不具有真空密封件617的腔室中,腔室的下部区段619中的少量水可被加热且允许其在当在腔室内拉动真空的同时闪现。可在过程期间的某个点移除(关闭)到真空的连接。

[0080] 在另一实施例中,在一时间周期中将晶片浸没到预润湿流体浴中。图7描绘经配置以用于此浸没预润湿过程的预润湿腔室的实施例。在图7中,在腔室703中的晶片固持器702中固持晶片701。腔室703具有用于接纳预润湿流体的入口711。如图示,将晶片面向上固持于晶片固持器中,且通过仍允许流体从外围边缘到达晶片的适当机构来固持。通过真空端口707在腔室703上拉动真空,真空端口707连接到真空系统(未图示)。随后,通过例如以下方式以预润湿流体来润湿晶片:1)晶片和晶片固持器向下移动到预润湿流体713

中,或 2) 预润湿流体水平面因通过入口 711 进入的流体而上升。在预润湿过程期间,可以电动机 705 缓慢地旋转晶片。在预润湿过程之后,液位降低,或晶片升高,且以电动机 705 使晶片以低 rpm 自旋以移除过量的挟带流体,从而留下薄预润湿流体层。也可在晶片的前侧保持润湿的同时使用通过端口 709 的氮气流来干燥晶片的背侧。随后将晶片传送到用于镀敷的标准蛤壳。

[0081] 在图 7 所示的预润湿腔室的其它实施例中,晶片可固持于面向下的位置中。在具有如图 7 所示的预润湿腔室的预润湿设备的一些实施例中,预润湿设备经配置以在腔室中的压力已减少到小于约 50 托之后起始将晶片浸没到预润湿流体中。图 7 所示的预润湿腔室 703 可在其中将外部压力施加到溶解气泡的实施例中使用,如本文所述。替代于或除了真空之外,腔室和其它组件将需要承受内部压力。

[0082] 图 8 描绘经配置以用于浸没预润湿过程的预润湿腔室的另一实施例。图 8 展示预润湿腔室 801、晶片 809 和流体 813 或晶片固持器 803 相对于彼此移动。在此实施例中,腔室和晶片固持器 803 可倾斜以用于精确控制预润湿前端和从腔室的完全液体移除。而且,晶片 809 与腔室底部之间的间隙较小。如图 7 中,图 8 中的预润湿流体可通过端口 811 进入/退出,且可通过真空端口 807 在腔室 801 上拉动真空,真空端口 807 连接到真空系统(未图示)。可通过以电动机 805 使晶片以低 rpm 自旋而从晶片表面移除过量的挟带流体。图 8 所示的实施例尤其有用于当以高成本预润湿流体预润湿晶片衬底表面时,或当另外期望使用最少量的预润湿流体(例如,因此溶解气体的含量可维持在低水平)时。在预润湿之后,将晶片传送到用于镀敷的标准蛤壳。在以引用方式并入本文的 2005 年 8 月 9 日申请的第 11/200,338 号美国专利申请案中描述窄间隙倾斜表面预润湿设备的类似设计,但其不具有用于在预润湿操作期间施加真空的机构。

[0083] 图 8 所示的腔室也可在其中施加外部压力的实施例中使用,如上文描述。在此实施例中,腔室和其它设备经设计或修改以能够承受且维持内部正压力。

[0084] 图 9 中展示其中在镀敷单元中执行预润湿过程的设备的实施例。或者,这也可陈述为预润湿腔室经配置以预润湿晶片衬底且在经预润湿晶片衬底上电镀金属层。在图 9 中,腔室 901 是镀敷单元,其中真空密封表面是单元壁 903 的一区段。晶片固持器具 905 固持晶片 915。在此图中描绘的实施例中,镀敷单元含有耐离子的离子可渗透高电阻虚拟阳极(HRVA)907 和分离阳极腔室(SAC)区 909。含有 HRVA 的设备的一个实例在 2008 年 11 月 7 日申请的第 12/291,356 号美国专利申请案中描述,所述申请案以引用方式在相关部分中并入本文。还参见 2006 年 8 月 16 日申请的第 11/506,054 号美国专利申请案,所述申请案以引用方式在相关部分中并入本文。

[0085] 起初,将晶片 915 固持于镀敷溶液 913 上方,且通过真空端口 911 在腔室上吸取真空。当在腔室上吸取真空时,通常应通过晶片固持器具在晶片的背侧上吸取真空,使得晶片不会破裂。随后,升高流体水平面 913,从而润湿晶片表面。在一些实施例中,此流体是预润湿流体,且在其它实施例中,此流体是镀敷溶液。在一些实施例中,在接触晶片表面之前将流体脱气。由于腔室中不存在气体,因此晶片面向下的事实不会导致表面下方或通孔内的任何挟带的含有气体的气泡。在预润湿完成之后,可释放真空。在晶片 915 上电镀金属(在一些实施例中,铜)可随后开始。在晶片旋转或不旋转的情况下在环境压力下执行镀敷大体上较简单(机械上和条件上)。或者,可在整个电镀过程中保持真空。又,在此和

其它实施例中有利的是在执行预润湿操作之前将流体脱气。否则流体可能释放溶解气体，从而在气体因较低压力而被驱出液体时在特征内或在表面上形成气泡。

[0086] 具有适合于与本文描述的实施例一起使用的方面的蛤壳型镀敷设备的一般描述在第 6, 156, 167 号和第 6, 800, 187 号美国专利中详细描述, 所述美国专利出于所有目的以引用方式并入本文。

[0087] 图 10 描绘用于处理晶片的电镀系统 / 模块 1001 的实施例。所展示的特定工具布局含有两个单独的晶片处置机械手: 1003, 其将“干燥”晶片从固定于前端 FOUNDRY (前端开口统一盒) 加载器 1005 中的匣移动到对准器模块 / 传送台 (未图示); 和传送腔室机械手 1004。对准器模块确保晶片适当对准于传送腔室机械手 1004 臂上以用于精确递送到系统的其它腔室 / 模块。在一些实施例中, 对准器模块在方位上 (所谓的“晶片缺口对准”) 以及在垂直和水平平面中使晶片对准于特定位置 (即, 固定晶片的 x、y 和 z 位置配准)。

[0088] 在处理和干燥完成之后, 使用相同或不同的传送腔室机械手来将晶片从工具的后端“湿式处理区域”馈送回到 FOUNDRY。后端机械手 (未图示) 可含有两个或两个以上臂, 其各自具有单个或多个“末端执行器”来抓取晶片。一些“末端执行器”通过真空“棍”在晶片的底部处抓取晶片, 且其它末端执行器可仅在外围边缘处固持晶片。在一些实施例中, 仅使用一个机械手晶片处置臂末端执行器来处置具有湿表面的晶片, 且其它末端执行器保留用于仅处置完全干燥的晶片, 进而最小化污染。

[0089] 在晶片进入传送台 (含有传送腔室机械臂 1004) 之后, 通常将晶片馈送到预润湿腔室 1013 (即, 预润湿设备是模块中的台, 所述模块进一步包含经配置以用金属电镀晶片的电镀台, 所述金属在一些实施例中是铜), 本文描述其各种实施例。在其它实施例中, 系统 1001 经配置以用于阳极工艺。在此实施例中, 模块进一步包含经配置以用于阳极工艺 (例如电蚀刻或电抛光) 的台。

[0090] 预润湿腔室 1013 经配置以在真空下预润湿晶片或将压力施加到经润湿的晶片, 且在一些实施例中执行这两者。使用经配置以在真空下预润湿晶片的预润湿腔室作为实例, 在晶片自旋时从腔室移除环境空气。一旦实现真空, 便将晶片的装置侧暴露于经脱气的预润湿流体 (在具有脱气流动回路的模块 1015 中脱气)。在润湿完成之后, 移除过量流体, 将气体再引入到腔室达到大气压力, 且打开腔室以允许通过机械手或其它传送机构提取晶片。在一些实施例中, 传送机构经配置以在少于约一分钟内将经预润湿的晶片衬底从预润湿台传送到电镀台。

[0091] 在一些实施例中, 随后将晶片置放于对准器 (未图示) 中, 例如缺口对准器。通过经过高精度缺口对准器, 可准确地置放于边缘密封镀敷单元中, 其从背面和极小的装置侧边缘排除区 (例如, 距边缘大约 1mm) 排除镀敷溶液。镀敷单元可经具体设计以具有横穿缺口区域的密封。镀敷和特征填充 (即, 在晶片衬底上电镀的金属层) 在镀敷单元 1021、1023 或 1025 (即, 电镀台) 中发生, 且在一些实施例中, 镀敷溶液是经脱气溶液。在一些实施例中, 金属是铜。电镀台经配置以将晶片浸没在电镀台经脱气镀敷电解液中。在一些实施例中, 电镀台经配置以在将晶片衬底浸没在经脱气镀敷电解液之前以阴极方式极化晶片衬底。可使镀敷溶液循环通过不同于主镀敷浴与镀敷单元之间的流动回路的单独脱气回路, 或通过浴 / 镀敷单元回路相同的回路中的脱气元件, 从而恰好在进入镀敷单元之前经脱气。

[0092] 在镀敷完成之后,在镀敷单元上方用水冲洗晶片,且使晶片自旋以移除过量的挟带流体,打开晶片固持蛤壳设备,从而释放边缘密封件且允许晶片提取。在一些实施例中,随后从镀敷单元拾取晶片且输送到金属移除各向同性蚀刻模块(ITE 模块)1031 中。ITE 模块是湿式蚀刻模块,其用以从晶片的顶部主要在经镀敷晶片的特征上的现场区中移除金属,同时在凹入特征内留下至少一些金属。在第 5,486,235 号、第 7,189,649 号、第 7,338,908 号、第 7,315,463 号美国专利和 2006 年 11 月 20 日申请的第 11/602,128 号美国专利申请案、2007 年 7 月 30 日申请的第 11/888,312 号美国专利申请案以及 2007 年 8 月 6 日申请的第 11/890,790 号美国专利申请案中描述合适的设备、蚀刻工艺以及蚀刻化学配方的各种设计,以上美国专利和美国专利申请案以引用方式并入本文。

[0093] 另外,在 ITE 模块 1031 中移除晶片的边缘处的金属。因为晶片经常固持于边缘排除蛤壳设备中,所以在此处执行顶部侧全局蚀刻之前仅在最外的外围(原始晶种层)处存在晶种金属薄层。因此,在此处的处理之后,晶片的极端边缘常常完全不含金属,同时较中心的未镀敷保护的且边缘排除的区可能具有一些金属剩余(然而,在其它情况下,同样从所述区移除金属)。此模块可因此执行整体地从晶片全局蚀刻移除金属,以及从晶片的外部外围边缘和外部外围底部移除金属,从而经常避免执行较复杂的边缘特定蚀刻工艺、边缘斜角移除(EBR)的需要,如以引用方式并入本文的第 6,309,981 号美国专利中描述。

[0094] 在一些实施例中,例如通过用涡流计测量横穿晶片薄层电阻或声信号的反射来在蚀刻模块中监视蚀刻工艺的进展和膜的厚度分布。或者,可在工艺中稍后在干燥状态下在传送台中测量在蚀刻之后的厚度,且适当监视或修改过程结果以最小化任何晶片到晶片性能漂移。在蚀刻之后,可在蚀刻模块中冲洗且干燥晶片,或移动到单独的模块:晶片冲洗、清洁和干燥台 1041。在该处,移除或减少(例如,通过将稀酸溶液施加到表面)可能已在工序中形成的任何氧化物膜,移除在蚀刻台中的较匆忙冲洗并未移除的任何残余化学物质(晶片的前部和后部),且在需要时执行边缘斜角移除操作(参见例如第 6,309,981 号美国专利)。在用水冲洗晶片之后,使晶片自旋干燥,且随后移除到传送台,在该处前端机械手将其重新放到晶片固持器匣中。

[0095] 预润湿过程的一个问题在于,在预润湿与镀敷之间的时间中(即,在预润湿腔室中在真空下时使晶片暴露于预润湿流体之后,但在镀敷开始之前),可能使晶片表面“除湿”。除湿可描述为预润湿流体从表面的物理排放和凝结(即,并非表面的干燥),从而使表面的一个区段留下较厚的预润湿流体膜,且另一区段上没有预润湿流体。此特征行为大体上与相对于预润湿流体的高度疏水性表面相关联。如果润湿层从先前经润湿表面拉回或凝结,那么预润湿过程的属性丢失。为了避免此现象,可将润湿剂添加到预润湿流体以避免流体合并成液体块。

[0096] 晶片表面上暴露于空气和湿气的表面氧化物、表面污染物和其它沉积的材料可能极为疏水。举例来说,暴露于空气和水蒸气的薄铜金属晶种分层晶片将形成薄氧化亚铜层,其相对于水为疏水性的。为了避免此潜在问题,在某些实施例中可例如通过将处于氧化物不再稳定的 pH 下的少量酸(例如,  $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ ) 添加到在预润湿过程中使用的预润湿流体来移除氧化物膜。酸将与氧化物反应以形成水和金属盐。预润湿流体也可含有少量表面张力和接触角降低润湿剂(例如,表面活性剂、乙醇),其也避免了所述现象。此处进一步论述预润湿流体化学物质。

[0097] 在其中在镀敷之前在单独腔室中执行预润湿操作的一些实施例中,预润湿流体可含有例如少量金属离子,以帮助避免在系统中形成细菌或改动氧化物移除性质。或者,可将金属氧化物合适的还原剂添加到润湿溶液,例如甲醛、乙醛酸或二甲胺硼烷,或添加金属离子配位添加剂(对于铜,实例可能包含氨、甘氨酸、乙二胺)。此外,可通过在预润湿操作之前在加热或不加热的情况下在还原气氛(例如,合成气体或氩气中的氢气)中处理晶片来移除表面氧化物或其它污染物。预润湿流体和晶片表面的温度也可从环境条件增加或减小以优化流体在表面上的保持。

[0098] 在一些实施例中,预润湿腔室或作为电镀系统的部分的预润湿腔室中的操作由计算机系统控制。计算机包含控制器,控制器包含程序指令。程序指令可包含用以执行预润湿晶片衬底所需的所有操作的指令。在一个实施例中,指令用于将处理腔室中的压力减少到低于大气压的压力,且随后在低于大气压的压力下使晶片衬底与预润湿流体接触以在衬底表面上形成润湿层。晶片衬底可在低于大气压的压力下将液体预润湿流体递送到晶片衬底上期间以第一旋转速率旋转,所述流体递送是在大约 10 到 120 秒之间执行。随后,停止预润湿流体的递送。在停止预润湿流体的递送之后,以第二旋转速率旋转晶片衬底以从晶片衬底上移除过量的表面挟带预润湿流体。在一些实施例中,在停止预润湿流体的递送之后且在过量挟带预润湿流体的移除之前释放处理腔室中的真空。在替代实施例中,在过量挟带预润湿流体的移除之后释放真空。在不同实施例中,可以不同速率旋转晶片。在一些实施例中,在液体预润湿流体递送到晶片衬底上期间的第一旋转速率小于大约 300rpm,且用以从晶片衬底上移除过量挟带预润湿流体的第二旋转速率为至少大约 300rpm。在其它实施例中,第一旋转速率为大约 100rpm 或更小,且第二旋转速率为至少大约 500rpm。在又一些实施例中,预润湿设备经配置以用于通过选自由以下各项组成的群组的方法从晶片衬底上移除过量挟带预润湿流体:离心自旋、空气刀干燥,和擦拭,且控制器包含用于执行这些操作的程序指令。

[0099] 过程 / 方法

[0100] 在用于本文揭示的一些实施例的一般预润湿方法中,首先在晶片周围的环境中产生真空。随后,以充足的(在一些实施例中,经脱气的)预润湿流体喷溅、流溅、覆盖或浸没晶片表面,最终使整个晶片暴露于充分厚的液体层。所述层可能不总是覆盖整个表面,直到过程中稍后时间为止。随后在一时间周期中将晶片表面保持浸没或另外暴露于预润湿流体层(例如,通过继续以额外流体喷溅、流溅、覆盖或浸没所述表面)直到晶片表面处的任何预润湿流体组分的吸收(或反应)已大体上达到完成/平衡且实现有利/均匀的润湿特征(亲水性、低接触角)为止。在预润湿之后,停止以预润湿流体喷溅、流溅或覆盖晶片。在一些实施例中,释放真空且随后从(现在)完全亲水的表面移除过量挟带流体(例如,通过离心自旋、空气刀干燥、滚压擦拭等),从而在表面上留下预润湿流体的薄均匀附着层。在其它实施例中,在释放真空之前移除过量挟带流体。最终,将晶片传送到镀敷单元以镀敷晶片。

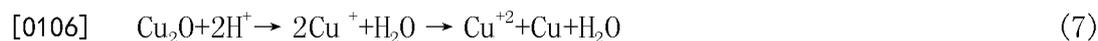
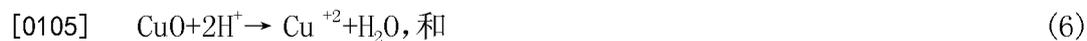
[0101] 因为在从晶片表面移除挟带预润湿流体的时间与金属沉积起始之间存在几秒到超过一分钟的任何可能,所以重要的是晶片全局为亲水性的且保持在整个表面上完全涂覆有流体。在随后的时间,疏水性表面/流体组合可导致流体例如从晶片边缘开始从晶片表面后退且露出晶片表面的一部分。此除湿可致使从晶片衬底内的任何凹入特征内吸出流体,从而可能导致在浸没到镀敷浴中时气体截留于特征内。疏水性表面,尤其是在某些区中

已完全除湿的那些疏水性表面,在晶片衬底上具有不均匀的流体预润湿层厚度。在使用中的预润湿流体具有与镀敷浴不同的组合物的情况下,如果预润湿流体未正确润湿晶片,那么随后将经预润湿晶片浸没到镀敷溶液中将不会带来均匀润湿的表面。未均匀润湿的晶片将致使由于经润湿层的厚度而在晶片表面上各种组分的扩散时间和浓度不同。这可导致特征填充行为的变化或各种晶片表面缺陷的产生,例如挟带气泡的线、金属坑、金属厚度变化或生长突起。因此,在预润湿过程之后,预润湿流体应产生相对于整个晶片表面的均匀的小接触角,例如大约 45 度或更小(如果可能)的接触角。当较低接触角可能时,可产生极薄且附着的预润湿流体层。

[0102] 经常观察到表面的接触角可随着时间改变,且疏水性表面可在暴露于某些液体时随着时间而变为较亲水性的。某些晶片表面,例如通过例如等离子气相沉积以铜膜涂覆的那些晶片表面,在使表面连续暴露于预润湿流体时可展现液体/表面接触角随着时间的显著减小。特定来说,在真空条件下时此表面的连续暴露可导致表面从大体上经除湿的疏水性状态快速且完全转变为经润湿的亲水性状态。

[0103] 此外,尤其当在真空下且以经脱气预润湿流体发生时,此转变在与后续的镀敷操作组合时导致尤其有利的低缺陷率。虽然不希望受到任何特定润湿模型或理论的限制,但如果在以表面张力降低预润湿流体浸没、喷溅、流溅、覆盖或另外处理表面时允许经过足够时间(例如,5 秒到 1 分钟),那么表面可经历从疏水性到亲水性状态的转换。举例来说,通过允许低浓度组分(例如,润湿剂)吸附到晶片界面的时间,或者允许驻留在表面上(例如,从大气暴露)的虚假吸附物质从表面脱离吸附的时间,可获得合适的稳定润湿行为。或者,预润湿流体中的试剂可反应以稍微粗糙化表面和/或移除薄表面层,例如表面氧化物、氮化物或碳酸盐。

[0104] 作为具体实例,需要含氧化亚铜或氧化铜的表面向亲水性金属表面的变换,所述含氧化亚铜或氧化铜的表面往往固有地对水为极疏水性的。通过简单地暴露于去离子(DI)水(不与氧化物反应),表面可保持较大程度的疏水性。或者,通过使表面暴露于稍微酸性的氧化物移除溶液,例如含有具有或不具有溶解的金属离子和盐的少量溶解酸(例如,硫酸、甲基磺酞酸或乙酸,得到大约 2 到 4 之间的 pH)、少量金属(例如,铜)配位剂(例如,pH 在大约 3 到 6 之间的柠檬酸盐、pH 在大约 6 到 12 之间的甘氨酸或乙二胺)的 DI 水,或暴露于含有适当的金属氧化物还原剂/化合物(例如,甲醛、乙醇酸、二甲胺硼烷)的溶液,有效地移除表面氧化物且使疏水性界面转变为亲水性界面。弱酸中的铜表面氧化物移除反应的两个实例是:



[0107] 铜上的氧化亚铜和氧化铜的薄氧化物表面层几乎立即形成,且随着时间而持续增加厚度,原因只是经溅镀铜表面暴露于大气空气,尤其是潮湿空气(即,具有湿气的空气)。可通过暴露于适当的移除剂(例如本文列出的那些)来转换/移除氧化物,但重要的是考虑铜层的完全氧化(又,例如在特征内)。通过使用氧化物移除过程(与氧化物还原过程相反)后续移除金属氧化物层可抑制经完全氧化的铜层的后续膜生长。而且,润湿转换过程(例如本文中列出的那些)是具有有限反应速率的化学反应。举例来说,使晶片暴露于氧化物移除预润湿流体或镀敷浴将开始在流体接触点处形成亲水性表面层。具有对预润湿(例

如,氧化物移除)流体的较长暴露的区域可防止晶片的其它区域在过程中变得润湿。可能产生的亲水性区域可往往以通道引导其上的流体流,从而防止其它区域的润湿。因此,一个目的是修改接触角、润湿性质和一般润湿过程以使得整个表面能够在宏观上和微观上均变为最终以液体均匀覆盖。

[0108] 通过将经脱气预润湿流体施加到表面,同时维持低压力/真空气氛,大体上消除了同时扩展、冲刷或另外从表面移除截留的气体的障碍,且因此可减少使晶片的由于未暴露或有限的先前暴露于预润湿流体而仍为疏水性的区域暴露的障碍。考虑未采用真空和润湿组合的过程,晶片表面的各种区将属于5个润湿种类:1)疏水性润湿:以预润湿流体覆盖且润湿,但时间不足,因此其仍为疏水性的;2)亲水性润湿:以预润湿流体覆盖且润湿充足时间,因此其变为亲水性的;3)未润湿:疏水性的,暴露于空气,且从未暴露于预润湿流体;4)经除湿:先前经润湿,但已变为经除湿,且再次暴露于空气;5)截留气泡:含有气泡,其在表面处和预润湿流体层下含有截留空气。

[0109] 重要的是注意到,处于状态3、4或5的区域将不经历任何吸附或化学反应,从而导致不存在任何疏水性到亲水性的表面转变,除非且直到所述区稍后变为润湿。此外,处于状态1或2的在状态3附近的区域经润湿且变为或将变为亲水性的,从而允许流体在此表面上自由且连续流动,且使得邻近表面的气泡移除或润湿相当地更困难。而且,先前已暴露于预润湿流体的当前疏水性表面区可在无液体覆盖与经覆盖但疏水性的状态之间重复。在流体通过毛细作用离开而到达邻近亲水性区域时过程继续在这些状态之间转换,从而从状态1到状态3来回振荡多次,直到最终其 i) 改变到状态2且变为亲水性和润湿,随后停留在状态2,或 ii) 变为由较润湿的区域围绕,囊封有气泡且转变到状态4。

[0110] 在大气条件(即,在空气中)下执行的以上过程应与在真空下(且以经脱气预润湿流体)执行的过程进行对比。在这些过程中,仅存在三种经润湿类别:1)经润湿:以预润湿流体覆盖且润湿;2)未经润湿:暴露于真空且从未暴露于预润湿流体;3)经除湿:先前经润湿,但已变为经除湿且再暴露于真空。

[0111] 在真空下执行的预润湿过程确保了只要晶片的特定部分已暴露于预润湿流体(状态1)充足时间,那么晶片的所述特定部分就将最终变为亲水性的。不同于在大气中执行的预润湿过程,不需要高流体速率预润湿流体流来“冲刷掉”截留的气泡。此外,气泡冲刷不是100%有效的,且将经常导致气泡分段,从而留下大量较小的难以移除的气泡。因此,与在大气下简单地喷溅、覆盖或将晶片浸没到预润湿流体中相比,真空下的预润湿是可靠得多的低缺陷过程。有利于真空下的预润湿的其它因素是 a) 真空/液体/金属界面的表面能量不同,且接触角经常低于空气/液体/金属界面,b) 避免了金属氧化物/氮化物/碳酸盐再形成,和 c) 使用经脱气流体防止了气体沉淀到流体外的可能性,例如由于在液体-晶片界面处在一些点处的虚假温度或压力改变。

[0112] 图11a是预润湿过程(1100)的一般实施例的流程图。将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室(1105)。随后将处理腔室中的压力减少到低于大气压的压力(1110)。随后在低于大气压的压力下使晶片衬底与预润湿流体接触以在晶片衬底表面上形成润湿层(1115)。可在本文描述的预润湿设备设计中执行此预润湿过程。

[0113] 在不同实施例中,晶片衬底具有不同的特征。晶片衬底可具有至少一个凹入特征。

凹入特征可为镶嵌特征,其是通过镶嵌图案化工艺形成。镶嵌镀敷工艺是其中用金属膜填充半导体晶片的电介质层中通过镶嵌图案化工艺形成的凹座的工艺。凹入特征也可为穿掩模特征。

[0114] 在一些实施例中,预润湿流体大体上不含溶解气体。在一些实施例中,在使晶片与预润湿流体接触之前从预润湿流体移除一种或一种以上溶解气体。为了帮助移除溶解气体,在一些实施例中,在移除气体期间将预润湿流体冷却到小于大约 20°C。在一些实施例中,为了从预润湿流体移除气体以获得大体上不含溶解气体的预润湿流体,预润湿流体处理罐在特定时间周期(通常为 1/2 小时,取决于脱气器的能力和容量)使预润湿流体循环通过脱气回路,之后使晶片表面与预润湿流体接触。本文相对于图 3 论述此情况。通常这表示在真空泵接通且处于真空下时流体正在流过回路,且连接脱气器且将预润湿罐连接到泵的阀打开。这确保随后施加到晶片表面的预润湿流体大体上不含溶解气体。如此设计的系统的测量展示残余水平的溶解氧气达到小到来自空气的氧气饱和的情况的大约 1-2% 或更小。

[0115] 此外,处理腔室上的圆顶和壁加热器可接通,设定到比预润湿流体温度高大约 10°C 的温度,且在一些实例中设定到比预润湿流体温度高大约 20°C 或更高的温度。举例来说,如果流体温度为大约 20°C,那么大约 40°C 到 50°C 的壁温度是适当的。圆顶和壁加热器避免了表面上的冷凝,和在真空下的预润湿之前液体液滴下落到暴露表面上的可能。腔室表面的清空可通过将腔室带到真空来实现,其中门关闭且壁处于目标加热温度。举例来说,在腔室中不存在晶片且壁经加热的情况下,将腔室带到真空且保持在真空大约 10 分钟或更多,以便移除可能已积累在腔室顶板和上部壁上的任何液体。可通过例如以清洁的干燥氮气回填来移除真空。此程序从腔室壁移除任何可能的冷凝物且最小化气体产生的微粒的形成。在确认 a) 所有腔室流体水平面传感器处于适当值(例如,罐充满、腔室空),b) 加热器接通,和 c) 真空准备好用于处理之后,可打开预润湿腔室处理门且放下门挡板(如果如此配备)。接着,将晶片置放于卡盘中且收回机械臂,关闭真空门,且升高液体防溅挡板或将晶片下降到挡板下方(如果如此配备)。

[0116] 在一些实施例中,用于预润湿过程的目标真空水平是在大约 10 与 100 托之间,例如大约 40 托。在一些实施例中,真空(即,低于大气压的压力)为大约 50 托。在一些实施例中,在抽气完成之后,可关闭真空管线,而在其它实施例中,在将预润湿流体注射到腔室中和晶片上的同时,泵继续拉动真空。

[0117] 在一些实施例中,将液体预润湿流体递送到晶片衬底表面上。这可能必须将晶片衬底浸没在预润湿流体中。或者,这可能必须以预润湿流体喷溅或覆盖晶片衬底。在其它实施例中,使晶片衬底与预润湿流体接触是通过将气态预润湿流体递送到晶片衬底上来执行的。允许气态流体在晶片衬底上冷凝且形成润湿层。在这些实施例中,在使晶片衬底暴露于预润湿流体之前,可将晶片衬底的温度减少到预润湿流体的冷凝温度以下。

[0118] 在一些实施例中,可在将液体预润湿流体递送到晶片衬底表面上的同时旋转晶片。在一些实施例中,以大约 10rpm 到 300rpm 之间的速率旋转晶片衬底。在另外实施例中,以大约 10rpm 到 100rpm 之间的速率旋转晶片衬底。在其它实施例中,以从 100 到 400rpm,例如以大约 300rpm 的速度使晶片衬底自旋。在一些情况下可在短时间(大约 2 到 10 秒)中使用较高旋转速率(例如,大约 400 到 800rpm)或旋转速率循环,其中克服高度疏水性晶

片的流体润湿抵抗力是个问题。可在开始晶片旋转之前或之后起始腔室抽空。

[0119] 在其中使用液体预润湿流体的实施例中,将预润湿流体流起始到腔室中和晶片表面上。使用大约 0.5 与 2lpm 之间(例如大约 0.8lpm)的典型流动速率历时大约 3 秒与 1 分钟或 1 分钟以上之间,例如历时大约 20 秒,这取决于实现特定表面的完全润湿所必要的时间、晶片的旋转速率和流体的润湿性质。在一些实施例中,从大约 10 秒到 120 秒使预润湿流体与晶片衬底接触。在润湿过程完成之后,例如通过关闭预润湿流体流量阀来停止预润湿流体流。

[0120] 接着,将腔室带到大气压力。在一些实施例中,将腔室带到具有不含氧气的气体(例如,干燥氮气)的大气压力。

[0121] 在一些实施例中,从衬底表面移除过量的预润湿流体。这可在将腔室带到大气压力之前或之后完成。在一些实施例中,通过旋转晶片衬底来从晶片衬底表面移除过量的预润湿流体。将晶片衬底旋转速率增加到其中可从晶片衬底表面移除过量的挟带流体但保留有薄液体层的值。在过量预润湿流体的移除期间可从大约 300rpm 到 1000rpm 来旋转晶片衬底。可在过量预润湿流体的移除期间在少于大约 20 秒的时间旋转晶片衬底。在另一实施例中,将晶片衬底旋转速率增加到大约 250 与 800rpm 之间历时大约 5 秒与 60 秒之间,同时避免预润湿流体的完全干燥。虽然大体上可在真空释放之前起始旋转过程,但通过在真空释放之后执行此步骤,据信减少了晶片干燥的可能,因为从薄层的蒸发性干燥和在晶片上的某点处产生干燥表面的可能性可较小。

[0122] 在从晶片衬底表面移除过量的挟带流体之后,停止晶片衬底旋转,下降防溅挡板且/或升高晶片衬底(如果如此配备),打开真空门,且从腔室移除晶片且置放于电镀腔室中。在一些实施例中,使经预润湿晶片衬底暴露于腔室外的环境和电镀腔室历时少于大约一分钟。在其它实施例中,经预润湿晶片衬底具有润湿层,在所述经预润湿晶片衬底传送到电镀腔室时恰好在电镀之前所述润湿层具有大约 50 到 500  $\mu\text{m}$  之间的厚度。在晶片衬底处于电镀腔室中之后,在一些实施例中,使用经脱气镀敷溶液来电镀晶片衬底。在一些实施例中,在使晶片衬底与镀敷溶液接触之前相对于镀敷溶液以阴极方式极化经预润湿的晶片衬底。

[0123] 预润湿处理腔室和电镀腔室可为一个设备模块的完全不同的台。在其它实施例中,在与用于预润湿的腔室相同的腔室中电镀晶片衬底。在这些实施例中,可使用经脱气镀敷溶液执行电镀。

[0124] 在替代实施例中,在从预润湿处理腔室移除经预润湿晶片衬底之后,将经预润湿晶片衬底传送到经配置以执行阳极工艺(例如电蚀刻和电抛光)的腔室。

[0125] 图 11b 是预润湿过程(1150)的另一实施例的流程图。将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室(1155)。随后将处理腔室中的压力减少到低于大气压的压力(1160)。随后在低于大气压的压力下使晶片衬底与预润湿流体接触(1165)。随后增加处理腔室中的压力以促进气泡的移除(1170)。可在本文描述的预润湿设备设计中执行此预润湿过程。

[0126] 本文描述的设备设计和方法可用以预润湿部分制造的半导体装置结构。在一些实施例中,经预润湿部分制造的半导体装置结构包含至少一个凹入特征。凹入特征具有为所述特征加衬的金属层。凹入特征还包含填充所述特征的大体上不含气体的预润湿流体,所

述预润湿流体包括大体上不含镀敷加速剂和平衡剂的金属盐水溶液。

[0127] 如本文所述,在与电镀过程组合的预润湿过程中可使用预润湿流体组合物与镀敷溶液组合物的不同组合。图 12 是用于在晶片衬底上电镀铜层的电镀过程 1200 的实施例的流程图。将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室 (1205)。随后使晶片与预润湿流体接触以在晶片衬底上形成预润湿流体层 (1210)。随后使经预润湿晶片与包含金属离子的镀敷溶液接触以在晶片衬底上电镀金属层 (1215)。

[0128] 除了电镀 / 特征填充外,本文描述的设备设计和方法有用于各种其它液体半导体过程和环境,其中高纵横比特征内的气泡或截留气体可能带来问题。

[0129] 本文描述的所有操作,包含各种润湿、预润湿、脱气、对准、传送和镀敷操作,均可在提供于所描述的模块和系统上或结合所描述的模块和系统另外提供的一个或一个以上控制器中配置或编程。如本文描述,这些操作的任一组合或序列可使用这些控制器来如此编程或配置。可使用固件、软件宏、专用集成电路、共享件和类似物来实施控制器指令。

[0130] 预润湿流体的化学物质

[0131] 通过适当控制预润湿流体的化学物质,可实现本文描述的预润湿过程的另外益处,包含用金属填充特征的时间减少 50% 或更多。此外,特征填充过程可显著更快地开始,由以下事实反应:在类似条件下(即,相同的条件,但预润湿流体的组合物除外),在同一时间在特征的底部处选择性地沉积的金属量大得多。在对预润湿流体的特定有机和无机添加剂组合的情况下,预润湿过程允许优良的侧壁和现场(现场指代平坦且在特征外的晶片衬底区)金属生长选择性对比特征金属生长选择性的底部,从而允许在特征底部比上部侧壁和现场处大一个数量级的相对镀敷速率 / 生长的高速率选择性沉积。通过控制预润湿流体的化学物质而实现的选择性实现了倒置的(经常为插入填充)生长和快速填充高纵横比特征而无空穴的能力。

[0132] 在历史上,用来沉积铜的许多不同的镀敷浴溶液已用于满足各种需要 / 目标。硫酸铜和甲基磺酸铜是最常用的用于电镀铜的金属盐,尤其是在集成电路工业中。还使用酸性氟硼酸铜浴(铜和氟硼酸与硼酸的混合物),其具有铜的高溶解度和高沉积速率的可能,但已较大程度地不流行且被甲基磺酸系(也具有高铜溶解度)代替,至少部分是由于 BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 阴离子分解且形成有害 HF 的趋势。碱式氰化铜和焦磷酸铜浴也已广泛使用,其中氰化物浴具有大体上良好的镀敷性能,但出于有毒和稳定性原因而已不流行。

[0133] 虽然本描述的范围不限于特定金属的电镀或限于在实例中描述的特定镀敷溶液与预润湿流体组合,但在含有硫酸铜和 / 或甲基磺酸铜的镀敷溶液浴中电镀铜将用作特定实施例的说明。应了解,本文揭示的实施例可用于沉积除铜之外的金属,例如镍、铁、金、银、锡、铅、锌以及铜与其它金属的共沉积合金(例如,例如铅锡和银锡等各种焊料,或含有铁、钴和镍的磁性合金材料)。还应了解,在铜电镀中,可使用除了硫酸铜和甲基磺酸铜之外的多种其它盐。

[0134] 硫酸铜和甲基磺酸镀敷浴溶液通常以影响表面电沉积反应的小浓度(10ppb 到近似 1000ppm)含有三种或三种以上材料(所谓的镀敷“添加剂”)。通常,添加剂包含加速剂(例如含有氢硫基的物质,也称为增白剂)、抑制剂(通常为例如聚乙二醇等聚合物,也称为载剂)、平衡剂和卤化物(例如,氯化物离子和溴化物离子),其各自在产生具有所需微观和宏观特性的铜膜时具有唯一且有益的作用。

[0135] 本文描述的预润湿流体和镀敷溶液组合物可用于设备设计或方法中的任一者。举例来说,预润湿流体和镀敷溶液组合物能够与图 11a、图 11b 和图 12 中描述的方法一起使用。

[0136] 存在在为晶片衬底选择最佳预润湿流体时应考虑的若干不同类别的过程反应。此处论述这些各种问题以及其对特征填充的影响的假定或测得的实例。

[0137] 一种考虑是预润湿流体的表面张力应与晶片衬底表面充分相容(例如,亲水性的),以使得从在真空下将预润湿流体施加到表面之后的时期和晶片移动到且浸没在镀敷浴中的时间,整个表面保持以预润湿流体覆盖。在一些实施例中,恰在浸没到镀敷溶液之前,预润湿层较薄(例如,大约 50 到 500  $\mu\text{m}$  厚)且均匀。通过膜较薄,镀敷浴浓度的浓度增加或稀释/修改的量保持较小,且在镀敷添加剂对一般镀敷表面(即,现场区)的吸附时膜具有最小延迟。通过膜厚度均匀,从以预润湿流体组合物溶液覆盖的状态向镀敷浴溶液组合物的均匀转变是可能的,且控制起来容易得多。

[0138] 另一考虑是,当将晶片从预润湿台传送到镀敷台时,特征填充有预润湿流体且一般表面涂覆有预润湿流体。在表面对镀敷溶液的初始暴露与镀敷的起始之间的随后时间期间,单独地或与来自气氛的气体组合地与预润湿流体的组分的不合意的反应可能发生。通过将预润湿流体脱气(例如,通过使用脱气器,如本文描述),可减少或消除涉及溶解的气体的那些反应。仍然,如果且当经预润湿晶片的液体表面层暴露于空气时,气体进入经脱气预润湿流体中的再吸收将发生(例如,在 15 秒或 15 秒以上之后),且可导致有害的腐蚀或其它效应。或者,在预润湿流体的组合物中包含适当选择的组分和/或向镀敷单元的及时/快速的晶片传送的情况下,可减少或完全避免这些反应和效应。

[0139] 大体上,预润湿流体与晶片上的晶种层之间的反应是由于具有适度激活能量的化学驱动力(即,用于反应的负自由能)的存在。消除驱动力或抑制动力学可预防有害的反应。反应涉及一种或一种以上溶剂(例如,水、乙醇、碳酸盐或酮)、预润湿流体溶质(例如,酸、无机盐、有机电解质或中性镀敷添加剂物质)和溶解气体的组合。

[0140] 尤其有害的反应的实例是金属晶种层的腐蚀反应。晶种腐蚀速率将例如取决于例如以下各项的参数:经预润湿晶片传送时间、预润湿流体和镀敷溶液浴的温度、预润湿溶剂的选择、预润湿流体的 pH、预润湿流体中的特定溶解成分,以及在晶片初始浸没到镀敷溶液浴中期间的任何空间和时间变化的分布或再分布(即,由于向特征内或特征外的扩散而带来的浓度差)。此处描述这些不同的反应。

[0141] 金属腐蚀的电解反应可表示为两个半反应,其通过金属中的电子的传送而关联。举例来说,溶剂中的氧或其它氧化剂(经还原的元素)的还原与铜金属的氧化关联。铜金属与氧的反应以两个步骤发生:与亚铜离子,且取决于溶剂环境、配位剂的存在和 pH,与铜离子。



[0143] 针对酸或碱条件写出,氧的还原反应是:



[0146] 使用不含氧的预润湿流体完全防止反应 9a 或 9b 发生,且因此从此来源抑制铜的腐蚀。因此,在一些实施例中,从预润湿流体移除氧是合意的。然而,如果氧从环境再引入

到电解液中（例如，在从预润湿位置向镀敷溶液的传送期间），那么再次允许反应 9a 或 9b 发生。类似地，如果质子的供应较少（例如，大于大约 3 的 pH），那么将减少反应 9a。

[0147] 参见图 13 中描绘的实例情形，晶片衬底 1302 中的结构 1301 由填充有预润湿流体 1303 的空穴组成。结构的特征表面 1305、壁 1306 和底部 1307 通常涂覆有势垒层（未图示），其在可电镀的“晶种层”（例如，铜，1304）下方。在壁当中，尤其在下部壁 1308 上的金属的厚度通常比表面 1305 上的金属厚度薄得多（且经常还比特征底部 1307 处的金属厚度薄），原因是晶种沉积工艺（例如，PVD）的特征。初始地，将经脱气预润湿流体 1303 引入到真空下的表面，其不含气泡且含有极少或不含溶解气体（例如，氧气）。然而，在晶片的传送期间一些气体可能随后被从气氛引入到液体中，其中在暴露的液体层表面 1308 处产生近似饱和条件。在短得多的扩散距离和对到达表面 1305 的抵抗力的情况下，氧还原反应 9a 将优选在该处首先开始发生。虽然反应 8 可沿着表面在任何地方发生，但所述反应可优选在表面上其最粗糙处且膜最薄处其影响最有害（存在丢失所有晶种金属的可能）的点处发生。而且，金属腐蚀半反应可优选在氧还原反应没有共同发生的位置，例如在特征内的深处（例如，在位置 1307 和 1308 处）发生。通过使特征内的反应 8 所产生的电子沿着壁行进通过金属到达特征顶部和现场，在该处其经由反应 9a 或 9b 而与氧组合，来完成总体反应。由于特征产生方法（例如，重复应用 SF<sub>6</sub> 各向同性 RIE 蚀刻 / C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 钝化序列，称为先进硅蚀刻或“博世 (Bosche)”工艺）和 / 或沉积工艺，壁在显微尺度上可能是粗糙的。粗糙的金属表面往往具有较高的局部电化学活性，因此在粗糙金属表面处的腐蚀将比均匀光滑表面处的腐蚀程度高。这些现象将增加对从这些粗糙金属表面的金属损失的驱动。例如参见第 6, 946, 065 号美国专利中对这些现象的论述。

[0148] 在一些实施例中，大体上不导电（即，非离子的且不含电解质）的溶剂可有效地用于在真空下执行的预润湿过程的预润湿流体。无论原本将导致避免使用此流体的因素如何，情况都是这样。一种此类概念上的消极因素是，此预润湿流体的电导率很小。在紧接在将晶片浸没到镀敷浴溶液中之后的时间，预期由于其无法支持离子电流而无法支持镀敷从而阻碍了填充有不导电或低电导率溶剂的特征底部处的沉积。另一潜在有害的因素是在晶片进入电镀浴中之后形成电位，以及由于溶解的金属在晶片表面处和特征内的不同活动性而建立内部腐蚀单元。在特征的底部与特征的顶部之间溶液的电化学电位差可以能斯特 (Nernst) 方程式的形式来表达：

[0149]

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(\text{特征})}{C(\text{表面})} \quad (10)$$

[0150] 在方程式 10 中，R 是通用气体常数，T 是绝对温度，n 是用于腐蚀反应的电子的数目，F 是法拉第常数，且 C(特征) 和 C(表面) 是所述两个位置处的金属离子浓度。产生浓度单元，其中方程式 10 给出由浓度差产生的腐蚀驱动电位。当使用不含溶解金属离子的预润湿流体时，在浸没到含有金属离子的镀敷浴中之后的某个时间周期中，特征的底部将遇到小于 C(表面) 的 C(特征) 浓度。因此，在特征的底部与表面的位置之间将存在腐蚀电位差，其中腐蚀电位致使特征的壁和底部上的金属优选氧化，释放电子，且通过在表面处与来自溶液的金属离子组合而完成循环。

[0151] 具体来说，反应



[0153] 将在表面区处发生,且将与以下氧化反应关联

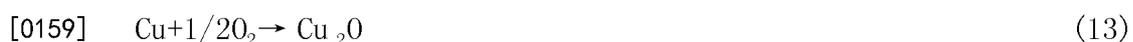


[0155] 以上反应在特征的壁和底部处的下部表面上发生。为了在使用此类型的预润湿流体时避免此不合意的过程,重要的是在将晶片表面浸没到镀敷溶液中之前或之后极短的时间建立晶片表面对镀敷溶液的阴极(镀敷)极化。(参见第7,211,175号、第6,562,204号和第6,551,483号美国专利,其有关于进入阴极保护和恒电势进入,以引用方式在相关部分中并入本文。)这是通过在晶片浴进入之前在晶片与溶液之间施加阴极电位差或小的阴极电流来实现。或者或另外,在一些实施例中,可使用以具有相对低的金属离子浓度的溶液(例如,DI水)快速冲洗晶片表面,随后是高速自旋或其它方法以移除表面溶液。此过程相对于特征中的金属浓度减少了表面处的金属浓度,但也从晶片边缘移除了电解质,从而减少了将在晶片的边缘上镀敷的电解质和镀敷设备接触的趋势(例如,当在闭合或密封接触“镀敷杯”中镀敷时)。作为另一替代,预润湿溶液中的金属离子浓度可至少等于或大于后续镀敷浴的金属离子浓度。

[0156] 大体上不导电类的预润湿流体的实施例的实例是不含电解质的异丙醇或其它可水溶的非水溶剂(即,可水混合的溶剂)。其它实施例包含乙醇、碳酸二烷基酯、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。另一实施例是含有小浓度的非金属配位四甲基硫酸铵和/或四甲基氢氧化铵的水溶液,pH范围在大约3.5与11.5之间。再一实施例是含有例如阴离子表面活性剂正十二烷基磺酸盐(具有碱金属阳离子或四甲基铵阳离子)等表面活性剂的水溶液。在一些实施例中使用具有与水相比减小的表面张力、相对小的电导率(例如,与酸或强碱相比)且非铜配位的预润湿流体。

[0157] 在用于在图12所示的晶片衬底上电镀金属层的电镀过程1200的一些实施例中,将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室(1205)。随后使晶片与预润湿流体接触以在晶片衬底上形成预润湿流体层(1210)。预润湿流体包含可水混合的溶剂。可水混合的溶剂可为乙醇、酮、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲基亚砷或二甲基甲酰胺。随后使经预润湿晶片与包含金属离子的镀敷溶液接触以在晶片衬底上电镀金属层(1215)。在一些实施例中,镀敷溶液包含铜离子以在晶片衬底上电镀铜层。

[0158] 为了阐述,因为半氧化反应(例如,反应8和9)必须完成电路且因此在氧化和还原反应发生的两个位置之间传递离子电流,所以在一些实施例中,有利的是使用具有小的离子电导率的预润湿流体,例如自身将不直接与铜反应的低电导率溶剂,或大体上不含离子离解且导电离子的溶剂(例如,溶解酸、碱和盐)。许多不含可水溶溶质的溶剂,例如DI水、异丙醇、乙二醇、丙二醇、碳酸丙烯等,在不含溶质时具有高电子阻力,且亚铜离子或铜离子在中性pH溶剂中的溶解度也大体上极小。由于这些因素,金属在这些溶剂中的腐蚀可仅因以溶解的氧的直接氧化而发生,这在环境温度和氧浓度下大体上是极缓慢的过程:



[0160] 因此,使用例如为水或DI水等不含离子溶质的溶剂(即,非电解溶液)执行预润湿是一个实施例,且使用例如为经脱氧DI水等经脱氧去离子溶剂(为了避免反应13)是另一实施例。在一些实施例中,镀敷溶液在接触/暴露于晶片表面之前和期间也经脱氧/脱气,且在进入之前将电位或电流施加到晶片,从而建立比方程式10给出的电压大的电压,

进而防止特征内发生反应 12。相对于防止侧壁腐蚀,含有非离子溶解物质(例如,经添加以降低表面张力的非离子表面活性剂或两性离子表面活性剂,或经添加以与氧反应的有机材料)的预润湿流体在一些实施例中比例如酸和碱等高导电离子溶剂有用。这是由于氧化和腐蚀半反应的大体上较低的溶液特定导电性和离子电流耦合。此情况的例外是添加表面吸附电化学活性的非离子材料(例如,非离子平衡剂化合物)。在一些实施例中,用于铜镀敷的不合意的预润湿流体组合的又一实例是聚乙二醇或聚乙烯/聚丙烯氧化物共聚物(其已知充当镀敷“抑制剂”),其以几乎极小的浓度与少量的溶解卤化物(例如,氯化物)离子组合。在一些实施例中,不具有吸附和电化学活性增强卤化物的抑制剂表现是不合意的,除非在极低的浓度下。

[0161] 在根据本文描述的实施例执行的一个实验中,用铜电镀具有8000 Å铜晶种层的60 μm深/10 μm宽 TSV 通孔结构。以经脱氧去离子水来预润湿所述特征。在将晶片暴露于大气历时5分钟之后,随后将其传送到镀敷单元,随后浸没到镀敷溶液中。镀敷溶液是具有添加的组分的经脱氧镀敷浴,其以乐思有限公司(Enthone Inc.)的商标 DVF 200™出售(DVF 200™是甲基磺酸铜/甲基磺酸镀敷溶液,其中添加加速剂、抑制剂和平衡剂添加剂以及50ppm 氯离子)。使用此方法对多个个别特征的多遍填充特性在几乎所有情况下均展示了完全不含空穴的特征填充。在一些实验中,在进入镀敷溶液之前晶片经阴极方式极化。此结果展示使用在真空下执行的经脱气 DI 水预润湿过程继之以恒电势进入铜镀敷溶液的组合来产生不含空穴的倒置填充的工艺稳健性。

[0162] 在其它实施例中,使用大体上不导电的预润湿流体,其除金属外还含有一些溶解化合物(例如,以例如相对小的量添加以减少表面张力且辅助润湿的电解质或非离子、有机或无机化合物)但大体上不含具电化学活性和/或被视为镀敷浴添加剂的材料。举例来说,在一些实施例中,使用大体上不含任何加速剂/增白剂或平衡剂(通常可能在后续使用的镀敷浴中发现)的预润湿流体,而不是含有这些电化学活性剂的预润湿流体。

[0163] 在根据本文描述的实施例执行的一个实验中,用铜电镀具有8000 Å铜晶种层的60 μm深/10 μm宽 TSV 通孔结构。以含有甲基磺酸铜(铜盐,80g/L 铜离子)、20g/L 甲基磺酸、50ppm 氯离子和3或12ppm的铜镀敷加速剂二巯基丙磺酸(SPS)的预润湿流体来预润湿所述特征。在预润湿之后,将晶片暴露于大气历时大约1分钟,且随后将其传送到镀敷单元,随后浸没到镀敷溶液中。镀敷溶液是具有添加的组分的经脱氧镀敷浴,其以乐思有限公司的商标 DVF 200™出售。随后将铜镀敷到晶片上。在两种情况下(即,以3ppm的二巯基丙磺酸和12ppm的二巯基丙磺酸的溶液预润湿),形成侧壁空穴。

[0164] 在一些实施例中,预润湿流体包含水和铜盐。这帮助避免由于设立关于方程式10论述的电化学差异而带来的晶种层的腐蚀。在某些实施例中,铜盐处于饱和极限的至少大约50%的浓度。在某些实施例中,铜盐是硫酸铜、烷基磺酸铜及其混合物。在某些实施例中,铜盐处于大于大约20g/L铜的浓度。在一些实施例中,在以包含水和铜盐的预润湿流体预润湿晶片衬底之后,通过含铜镀敷溶液以铜来电镀经预润湿的晶片衬底;预润湿流体含有铜盐,其铜浓度相同于或高于镀敷溶液中的铜浓度。在一些实施例中,预润湿流体中的铜浓度比镀敷溶液中的铜浓度高至少大约25%。在其它实施例中,预润湿流体基本上由水和铜盐组成。

[0165] 在一些实施例中,使用具有与镀敷溶液的组合物相同或极为类似的组合物的预润

湿流体（即，具有相同的金属盐和 / 或相同的金属离子浓度、相同的酸和 / 或相同的酸浓度、相同的卤化物和 / 或相同浓度的卤化物以及相同的添加剂和 / 或相同浓度的添加剂的溶液）。在预润湿流体和镀敷溶液具有相同组合物的实施例，可在用于预润湿的同一腔室中在晶片衬底上镀敷金属层。然而，当晶种层为边缘性的（例如，在特征内粗糙且薄）时，此预润湿流体（即，相同或极为类似于镀敷溶液）由于来自预润湿流体的晶种腐蚀而可能容易经受特征填充空穴。如本文所述，也可通过使用与镀敷浴溶液不同的预润湿溶液来改善特征填充速率。

[0166] 在根据本文描述的实施例执行的一个实验中，用铜电镀具有8000 Å铜晶种层的60 μm深 / 10 μm宽 TSV 通孔结构。以镀敷溶液初始预润湿特征（即，预润湿流体具有与镀敷溶液相同的组合物）。通过以乐思有限公司的商标 DVF 200™出售的市售的具有添加的组分（即，在本文描述的其它实验中与 DVF 200™一起使用的镀敷添加剂组分）的经脱氧镀敷浴，经由本文描述的在真空下执行的预润湿过程来预润湿特征 / 晶片。使表面暴露于经脱氧镀敷浴且随后在真空释放与传送 / 浸没到镀敷浴中且起始金属沉积之间暴露于大气历时 1 或 3 分钟。在进入镀敷溶液之后立即将晶片以阴极方式极化。在其中表面暴露于大气历时 1 分钟的一种情况下，特征以金属填充且不含空穴，且没有侧壁腐蚀的证据。然而，来自同一晶片的特征展示某些特征未被填充，其中通常特征的一侧具有不规则形状的空穴。大体上据信这与特征侧面处的晶种金属损失相关联。对于以完全相同方式（除了在真空释放与镀敷起始之间暴露于大气 3 分钟之外）制备且处理的晶片，特征填充非常不完整。在许多情况下，特征的整个底部未经镀敷。在固定的大气暴露时间中类似的趋势（即，从不空穴到显著侧壁空穴的转变）也发生，但晶种层厚度减小。因此，使用镀敷溶液作为预处理溶液在一些实施例中不是最优的，原因在于其对由于侧壁腐蚀带来的不完整特征填充的显著敏感性。尤其在晶种层厚度很薄的情形中，侧壁空穴型缺陷的数目在两种情形中显著增加，指示晶种层对此预润湿流体的较窄容限。

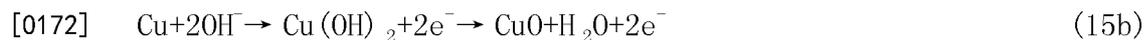
[0167] 返回参见反应 8 和 9，因反应 8 与反应 9a 或 9b 的关联而产生的金属离子必须能够通过流体将电流（离子电流）传递回到表面，因此在一些实施例中，具有实质导电性的溶液是不合意的预润湿流体性质。这与在镀敷溶液中大体上期望的实质导电性形成对比，在镀敷溶液的情况下导电性经调整以便使溶液中和特征内的电压降最小以促进沉积过程。尤其关注的是质子的高离子迁移率，其为任一阳离子的最高离子迁移率。此性质往往对具有给定摩尔浓度的酸溶液赋予极高的导电性。因此，作为一般规则，具有高浓度的高离解酸的预润湿流体（例如，产生小于大约 2 的 pH 或产生大于大约 0.01 摩尔的自由质子的那些预润湿流体）在一些实施例中是不合意的，因为其由于其高导电性而促进了腐蚀反应。在这些酸性条件下，特征的壁 1308（图 13）的底部处的金属经受不合意的条件，且可能导致区域腐蚀且产生不具有可电镀晶种层的侧壁。

[0168] 作为主要考虑，期望避免此特征内腐蚀和特征填充缺陷（例如空穴）。高导电性、酸性以及添加剂和卤化物与金属的潜在不合意的吸附和反应组合起来可导致例如特征侧壁腐蚀和填充缺陷，以及抑制或延迟针对最优特征填充速率或不含空穴的填充所需的添加剂在各种表面上的合意分布的建立。因为在预润湿流体暴露之前侧壁上的金属可较薄且经氧化，所以涉及酸或其它组分的腐蚀反应可导致所有可镀敷金属的损失，从而留下不可镀敷的金属，例如铜扩散势垒钽或氮化钽，其上具有暴露的氧化物层。表面的长时间未经极化

(阴极保护)暴露于预润湿流体的不适当的组分混合物因此可能导致不良的特征填充。与使用强酸性电解质(具有小于大约 2 的 pH)相比,使用较中性或接近中性的预润湿流体可限制反应 9a 的质子的供应,从而减小腐蚀速率、减小缺陷率且大体上改善总体预润湿的可靠性和成功。应注意,此描述的预润湿流体将大体上对于铜金属沉积不是最优或可接受的,但其在一些实施例中有利于预润湿。pH 范围在大约 2 到 12 的不含溶解金属离子配位阴离子的溶液不允许例如 8 和 9 等反应以明显速率发生。

[0169] 在一些实施例中,预润湿流体包含去离子水、酸和铜盐,其中预润湿流体 pH 不低于大约 2。在另外的实施例中,此预润湿流体的 pH 在大约 2 与 4 之间。这些实施例中的酸可为硫酸、烷基磺酸和这些酸的混合物。在一些此类实施例中,预润湿流体也可包含小于大约 2g/L 的硫酸或甲磺酸。在其它实施例中,预润湿流体基本上由水、酸和铜盐组成,其中预润湿流体 pH 大于大约 2。在其它实施例中,预润湿流体包含水和酸,且预润湿流体具有大于大约 2 的 pH。

[0170] 根据各种公开的 pH/ 电位稳定性图和计算(也称为甫尔拜(Pourbaix)图),铜金属向具有大约 3 或更大的 pH 且进一步具有氧化源(例如溶解的氧气)的非配位电解溶液的暴露预期形成金属表面氧化物。氧化物替代于铜的溶解金属盐的形成可进一步抑制氧化。热动力学上有利的是在界面处形成的亚铜离子直接与水或氢氧基反应以形成氧化亚铜或氢氧化亚铜(而不是形成溶解的亚铜或铜盐)。



[0173] 在极高的 pH 下,铜的氢氧化物稍微可溶,因此从此看来此条件稍微不合意。铜氧化半反应与氧还原反应的关联可在中性溶液中减少,且因此 pH 范围从大约 2 到 12、更特定来说在大约 3.5 到 10.5 之间的不含铜配位剂的预润湿流体是有用类别的用于在真空下使用的预润湿流体。此类别的预润湿流体是可含有某些溶解化合物(例如用以减少表面张力且辅助润湿的电解质和非离子、有机或无机化合物)但大体上不含以电化学方式改变金属镀敷且具活性和/或被视为镀敷浴添加剂的材料溶液。铜配位剂的存在也改变条件,从而允许形成配位体而不是钝化氧化物/氢氧化物;如果氧存在,那么在含有具有溶解氧化剂的溶液的金属配位剂中预期有不合意的高速率腐蚀。通常作为浴添加剂的某些材料可形成金属配位体,例如含有氢硫基团的增白剂/加速剂(例如,巯基丙磺酸、二巯基丙磺酸等)和各种含氮基团的平衡剂(例如,二嗪黑和詹纳斯绿 B(Janus Green B))。举例来说,不含在随后使用的镀敷浴中通常可能发现的任何增白剂或平衡剂的预润湿流体可避免相关的预润湿晶种金属腐蚀。例如聚醚(例如,聚乙二醇、聚氧化丙烯等)或金属离子配位剂等抑制剂本身特定来说不是腐蚀性的,且因为其往往作润湿剂而减少表面张力,所以可在高速率填充不是主要问题时添加。然而,与大体上被视为实现抑制剂电化学活性的必要共组分的氯离子相结合的抑制剂的添加在一些实施例中不是有利的。

[0174] 在一些实施例中,预润湿流体可帮助移除氧化物表面。在图 12 所示的用于在晶片衬底上电镀金属层的电镀过程 1200 的一些实施例中,将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室(1205)。随后将预润湿处理腔室中的压力减少到低于大气压的压力(未图示)。随后使晶片与预润湿流体接触以在晶片衬底上形成预润湿流体层(1210)。在一个实施例中,预润湿流体包含用以从晶种层至少部分移除表面氧化

物的酸,且预润湿流体具有大约 2 到 6 之间的 pH。随后使经预润湿晶片与包含金属离子的镀敷溶液接触以在晶片衬底上电镀金属层 (1215)。镀敷溶液具有大约 2 到 6 之间的 pH,且镀敷溶液和预润湿流体具有不同的组合物。

[0175] 在其它实施例中,预润湿流体可帮助使含金属氧化物的表面转变为金属表面(例如,氧化亚铜或氧化铜,参见反应 6 和 7 以及相关论述)或移除氧化物表面。在图 12 所示的用于在晶片衬底上电镀金属层的电镀过程 1200 的一些实施例中,将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室 (1205)。随后使晶片与预润湿流体接触以在晶片衬底上形成预润湿流体层 (1210)。在一个实施例中,预润湿流体包含少量的还原剂以至少部分地减少晶片层上的表面氧化物。在另一实施例中,预润湿流体包含金属配位剂以至少部分地移除暴露金属层上的表面氧化物,且预润湿流体具有大约 4 到 12 之间的 pH。随后使经预润湿晶片与包含金属离子的镀敷溶液接触以在晶片衬底上电镀金属层 (1215)。

[0176] 在一些实施例中,镀敷溶液包含铜离子以在晶片衬底上电镀铜层。在此些实施例中,晶片衬底上的暴露金属层大体上是铜或铜合金。用于铜的还原剂的实例包含甲醛、乙醇酸(及其盐)和二甲胺硼烷。当暴露金属层为铜时,预润湿流体在一些实施例中包含铜配位剂以至少部分移除暴露铜层上的表面氧化物,且预润湿流体具有大约 4 到 12 之间的 pH。

[0177] 大体上,小浓度(例如,百万分率,通常 10 到 100ppm)的卤化物离子(例如氯化物或溴化物)在许多镀敷浴溶液中存在且经常是关键。卤化物也是众所周知的腐蚀剂。大体上知道含有卤化物的溶液将比不具有卤化物的相同溶液(即,一致的 pH 和离子强度)更快地腐蚀表面。因为其在成功镀敷中较关键且其浓度较低,所以可能假定在预润湿流体中其不存在将抑制其均匀地暴露于特征内部表面,且进而对特征填充过程具有不利影响。然而,在一些实施例中,不将这些即使极低含量的卤化物包含或添加到预润湿流体是有用的。在一些实施例中,预润湿流体大体上不含卤化物。单独地或与其它镀敷浴添加剂相结合,即使具有较低百万分率含量的卤化物,也会观察到侧壁特征上的金属的腐蚀速率的急剧增加。虽然不希望限于任何特定理论,但总体来说,金属的腐蚀可能因卤化亚铜反应剂的形成而被催化或稳定。

[0178] 在根据本文描述的实施例执行的一个 TSV 特征填充实验中,类似于本文描述的其他实验,预润湿流体含有 100g/L 甲基磺酸铜、16g/L 甲基磺酸且不含氯化物或含有 50ppm 的氯离子。随后使用与针对本文描述的其他实验所述的相同溶液和过程来执行铜镀敷。即使预润湿流体中的少量卤化物离子也大大加剧侧壁晶片层腐蚀。

[0179] 镀敷浴抑制剂包含聚乙二醇(PEG)、聚丙烯二醇(PPG)、聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PP0)和这些单体的各种共聚物。抑制剂用以抑制晶片上的特征外的铜镀敷,从而允许此些特征内的铜沉积。其也是良好表面张力还原剂(表面活性剂),且因此可能被视为预润湿流体中的有用组分。如本文所述,这些化合物的抑制性镀敷特性大体上是与卤化物相结合而得出,且卤化物的存在可造成特征侧壁腐蚀。在一些实施例中,预润湿流体大体上不含卤化物、镀敷加速剂和镀敷平衡剂,且以小浓度(例如,通常小于大约 15ppm)包含镀敷抑制剂。

[0180] 使用含有 100g/L 甲基磺酸铜、16g/L 甲基磺酸(有时称为原生构成溶液或“VMS”)且不含氯离子的预润湿流体和各种量的 8000 分子量聚乙二醇来执行实验以确定抑制剂对

预润湿流体的影响。在这些不含氯化物的预润湿流体中大体上未观察到侧壁腐蚀。然而，在抑制剂的浓度达到大约百万分之 5 与百万分之 25 之间的某处时显著影响特征填充。填充特性从大约 0 到 5ppm 抑制剂下的倒置填充转变为大约 25ppm 抑制剂下的底部空穴。在大约 50ppm 和 50ppm 以上的抑制剂下，镀敷较大程度地保形。因此，在一些实施例中从特征填充的观点来看，使用高于大约 15ppm 的抑制剂是不合意的。

[0181] 在图 12 所示的用于在晶片衬底上电镀铜层的电镀过程 1200 的一些实施例中，将在其表面的至少一部分上具有暴露金属层的晶片衬底提供到预润湿处理腔室 (1205)。随后使晶片与预润湿流体接触以在晶片衬底上形成预润湿流体层 (1210)。预润湿流体包含水和铜离子，且大体上不含镀敷添加剂。在此实施例中，镀敷溶液包含镀敷添加剂。预润湿流体中铜离子的浓度大于镀敷溶液中铜离子的浓度。在一些实施例中，预润湿流体大体上不含添加剂（包含卤化物、加速剂和平衡剂，及其组合）。在一些实施例中，预润湿流体以小于大约 15ppm 的浓度包含聚环氧乙烷。在一些实施例中，镀敷溶液添加剂包含卤化物、加速剂、抑制剂及其组合。随后使经预润湿晶片与包含铜离子的镀敷溶液接触以在晶片衬底上电镀铜层 (1215)。

[0182] 除了特定预润湿流体辅助或阻碍特征填充过程（例如，避免侧壁腐蚀或产生保形型填充行为）的可能性之外，在预润湿流体的组合物与特征填充速率之间也存在关系。在经执行以比较特征填充速率的实验中，镀敷浴溶液组合物和镀敷电流对时间是固定的，且监视过程结束时的特征填充量。实验展示预润湿流体的选择可对特征填充速率和时间具有显著影响，有时使填充速率增加且使填充时间减小两倍或两倍以上。

[0183] 虽然不希望限于针对此效应的任何特定阐释或模型，但据信具有主要含有大量金属盐的导电电解质（例如，与例如 DI 水相比）对于在特征的底部快速起始和维持镀敷是必要的。在一些实施例中，预润湿流体不应包含在现场抑制其上的镀敷所必要的一些或全部镀敷浴添加剂（即，平衡剂和抑制剂）。在一些实施例中，预润湿流体大体上不含镀敷平衡剂。将加速剂添加到预润湿流体在一些实施例中是有用的，但加速剂（例如二巯基丙磺酸，SPS）往往仅因为表面暴露于预润湿流体而二分叉且形成极强吸附的加速剂单体（例如巯基丙磺酸，MPS）。此加速剂二分叉可能充分快而使得在起始镀敷之前，整个表面以加速剂吸附物饱和。因此，在开始后续镀敷后，现场和上部侧壁可能即刻需要移除或减活加速剂以便致使将电流驱动到特征的复杂处。相比之下，含有金属离子但不含加速剂或其它添加剂的预润湿流体将在进入浴后即刻以高速率镀敷，直到抑制添加剂变为表面活性的为止。在一些实施例中，预润湿流体大体上不含卤化物、镀敷加速剂和镀敷平衡剂中的一者或一者以上。

[0184] 较小的加速剂可从镀敷浴快速地扩散到特征的嘴部和下部区，而抑制剂和平衡剂分子将较缓慢地扩散且初始主要在特征的上部侧壁上作用，因此产生极化接触且将电流驱动到特征中。加速剂分子主要用于减活、移除或阻止因抑制剂 / 卤化物组合形成的极化。加速剂自身仅是相对于不含极化抑制剂 / 卤化物组合的不含添加剂的溶液的弱极化剂。虽然一些卤化物（例如氯化物）可相对小且与加速剂分子以相似的活性扩散，但在特征底部不存在抑制剂和平衡剂的情况下，表面动力学仍将较快且镀敷阻力极低（单独地卤化物大体上是非极化的，但事实上一些文献称其自身为去极化的）。此外，使 SPS 向强吸附的 MPS 加速剂分子的电化学转换在不含抑制剂的局部环境中在某个持续时间中发生（即，在任何抑

制剂可到达往往减少抑制剂稍后吸附的可能的“惰性”镀敷条件之前)的能力避免了极化,且增加了对特征底部的相对镀敷。相比之下,在特征的上部壁和现场,在暴露于镀敷溶液之后极短的时间,抑制剂被吸收,且平衡剂完成加速剂的吸收以移除该处的极化,因此极化在该处极快地形成。在浸没到镀敷浴中之后随着时间过去,例如加速剂和卤化物等小分子将快速扩散到特征中,但较大的平衡剂和大得多的抑制剂的扩散将缓慢的多,从而在内部延迟其抑制作用且实现快速填充。

[0185] 取决于特征大小、特征内引晶的质量、各种处理成本以及其它目的,在某些实施例中,一种或一种以上预润湿流体可比其它预润湿流体有利。表 1 到 4 是基于大量的特征填充实验和观察(类似于本文描述的那些),其定性归类且比较若干不同预润湿流体组合的特征腐蚀的趋势和特征填充的增强/延缓(填充速率)。表项“优良”指示大体上高度合意的结果(例如,极少的晶种腐蚀证据或者增强或另外高的特征填充速率)。表项“良好”指示潜在可接受的结果,但其可能不是在所有情况下都是最优的(例如,取决于晶种质量、镀敷浴等)。表项“较好”包含通常很边缘性的或可能不可靠的性能,且可能经常导致消极或不良结果。最终,表项“不良”指示几乎恒定不可接受的晶种腐蚀或显著更改(例如,保形填充)或减小的填充速率行为。

[0186] 给出针对不同的酸浓度的结果。还给出关于硫酸盐或甲基磺酸的金属的结果,但发现两者之间的差异大体上很小。在给出标记“硫酸或甲基磺酸”的表中,额外组分产生所述两种类型的酸的混合物(不仅仅是同一化学物质的更多酸)。举例来说,在表 2 中,所有预润湿流体包含大于 2g/L 的硫酸或甲基磺酸。行 1 中的预润湿流体[即, > 2g/L 甲基磺酸(或硫酸)]含有 2g/L 的硫酸和 2g/L 的甲基磺酸两者。行 2 中的预润湿流体[ < 2g/L 甲基磺酸(或硫酸)]含有 2g/L 的硫酸或 2g/L 的甲基磺酸。硫酸具有与甲基磺酸大约相同的分子量,因此在两种情况下浓度大约相同,但认识到硫酸是双质子的且具有不同的离解常数( $H_2SO_4$ :MW = 98,  $pK_{a1} = 3.0$ ,  $pK_{a2} = 2$ ;  $CH_3SO_3H$ :MW = 96,  $pK_a = 1.9$ ),因此含有相同量的硫酸的溶液的 pH 将较低。最终,来自不同盐的铜溶液的浓度是以铜离子( $Cu^{++}$ )而不是无水盐或水合盐的克/升来计算。

[0187] 根据这些表,可识别出良好预润湿流体的若干一般趋势,具体来说是有极少或不含酸(2 或更高的 pH)、适度到高的金属离子浓度、极少或不含卤化物(< 10ppm)、少于大约 15ppm PEG 类的抑制剂且不含平衡剂或加速剂镀敷添加剂的那些预润湿流体。含有从 20g/L 到 100g/L 金属离子的除溶剂(水)之外不具有其它组分且具有小浓度的表面活性剂(或无表面活性剂)的溶液是良好预润湿流体组合物的实例。

[0188]

材料 DI 水和一种其它组分	特征侧壁腐蚀易 受性	特征倒置 填充速率
仅 DI 水	优良	较好-良好
> 2 g/L 硫酸	不良	良好
> 2 g/L 甲基磺酸	不良	良好
< 2 g/L 硫酸	较好-良好	较好-良好
< 2 g/L 甲基磺酸	较好-良好	较好-良好
< 20 g/L 硫酸铜	优良	良好
< 20 g/L 甲基磺酸铜	优良	良好
>20 g/L 硫酸铜	优良	优良
> 20 g/L 甲基磺酸铜	优良	优良
>10 ppm 氯化物/溴化物	不良	不良
> 15 ppm 抑制剂	良好	较好
加速剂	较好	不良
平衡剂	较好	不良

[0189] 表 1 :DI 水和一种其它组分的预润湿流体。

[0190]

材料 DI 水、大于 2 g/L 的硫酸或甲基磺酸和一种其它组分	特征侧壁腐蚀易 受性	特征倒置 填充速率
> 2 g/L 甲基磺酸 (或硫酸)	不良	良好
< 2 g/L 甲基磺酸 (或硫酸)	不良	良好
< 20 g/L 硫酸铜	较好	良好
< 20 g/L 甲基磺酸铜	较好	良好
>20 g/L 硫酸铜	较好	优良
> 20 g/L 甲基磺酸铜	较好	优良
>10 ppm 氯化物/溴化物	不良	不良
> 15 ppm 抑制剂	良好	较好
加速剂	不良	不良

[0191]

平衡剂	不良	不良
-----	----	----

[0192] 表 2 :DI 水、大于 2g/L 的硫酸或甲基磺酸和一种其它组分的预润湿流体。

[0193]

材料 DI 水、< 2 g/L 的硫酸或甲基磺酸和一种其它组分	特征侧壁腐蚀易 受性	特征倒置 填充速率
> 2 g/L 甲基磺酸 (或硫酸)	不良	良好
< 2 g/L 甲基磺酸 (或硫酸)	较好-良好	良好
< 20 g/L 甲基磺酸铜	良好	良好
< 20 g/L 硫酸铜	良好	良好
> 20 g/L 硫酸铜	优良	优良
> 20 g/L 甲基磺酸铜	优良	优良
> 10 ppm 氯化物/溴化物	不良	不良
> 15 ppm 抑制剂	良好	较好
加速剂	较好	不良
平衡剂	较好	不良

[0194] 表 3 :DI 水、少于 2g/L 的硫酸或甲基磺酸和一种其它组分的预润湿流体。

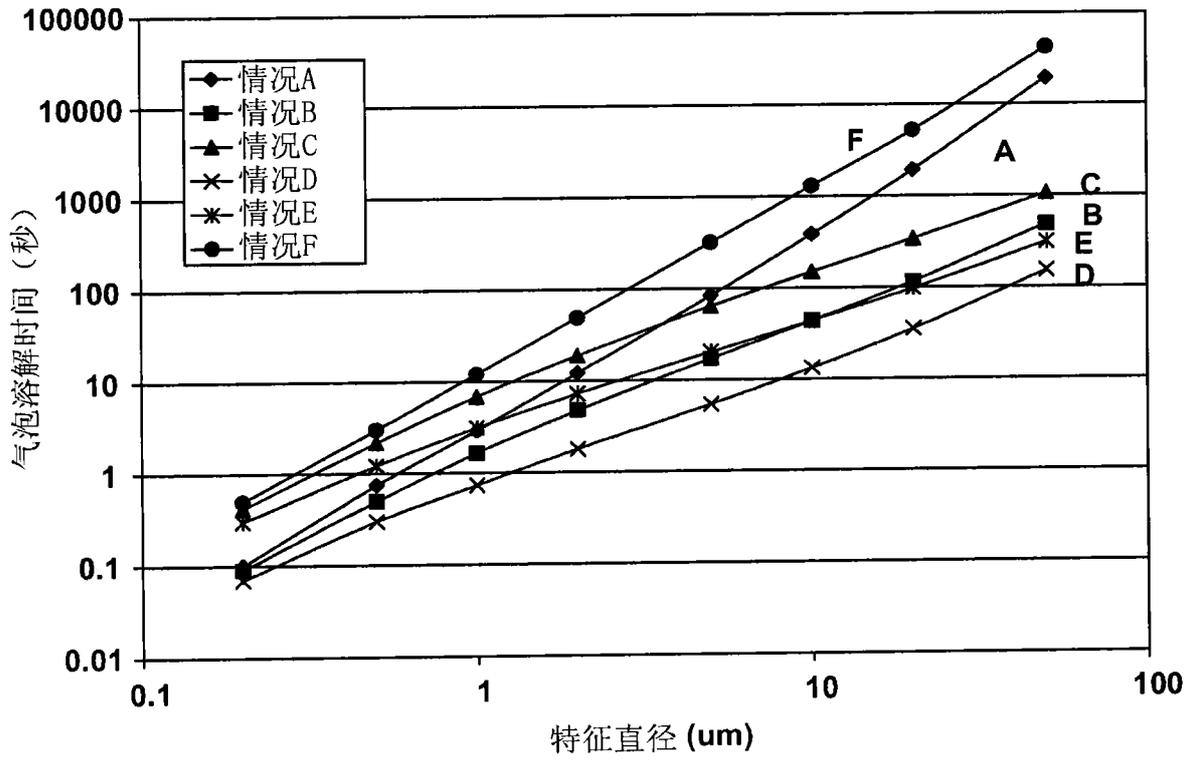
[0195]

材料 DI 水、< 2 g/L 的硫酸或甲基磺酸、> 20 g/L 的硫酸铜和一种 其它组分	特征侧壁腐蚀易 受性	特征倒置 填充速率
> 2 g/L 硫酸 (或甲基磺酸)	较好	优良
< 2 g/L 硫酸 (或甲基磺酸)	良好	优良
< 20 g/L 甲基磺酸铜	优良	优良
> 20 g/L 甲基磺酸铜	优良	优良
> 10 ppm 氯化物	不良	不良
> 15 ppm 抑制剂	优良	较好
加速剂	较好	不良
平衡剂	较好	不良

[0196] 表 4 :DI 水、少于 2g/L 的硫酸或甲基磺酸、大于 20g/L 的硫酸铜和一种其它组分的预润湿流体。

[0197] 结语

[0198] 虽然已为了理解的清楚而详细描述以上设备设计和方法,但将明了,可在所附权利要求书的范围内实践某些改变和修改。应注意,存在实施本文描述的过程和组合物的许多替代方法。因此,本发明实施例应视为说明性而不是限制性的,且实施例不应限于本文给出的细节。



过程	$P_{ext}$ 大气压	$P_{dis}$ 大气压	$\omega$ rpm	经预脱气的流体
A	1	1	90	否
B	0.2	1	90	是
C	0.2	1	12	是
D	3	1	90	是
E	3	1	12	是
F	1	1	12	否

图 1

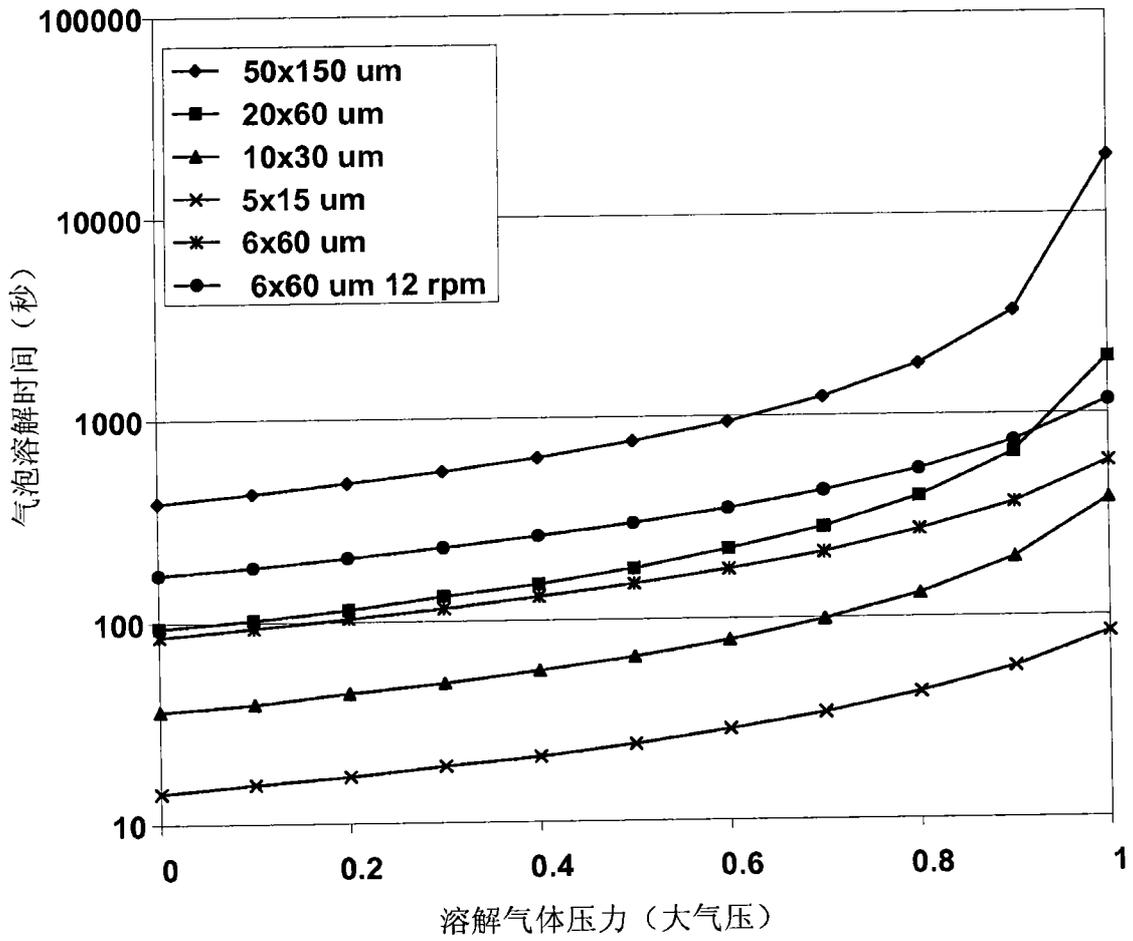


图 2

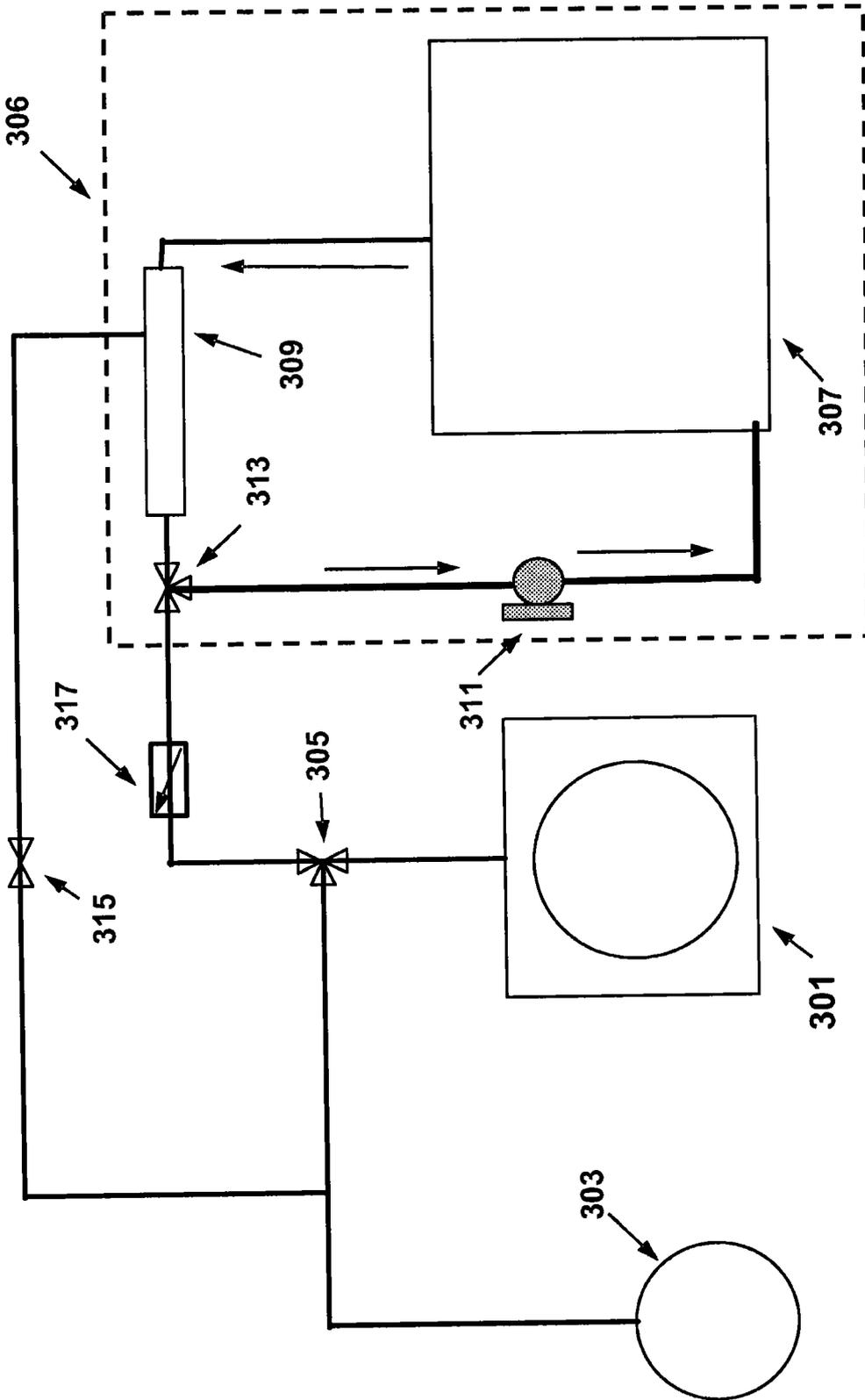


图 3

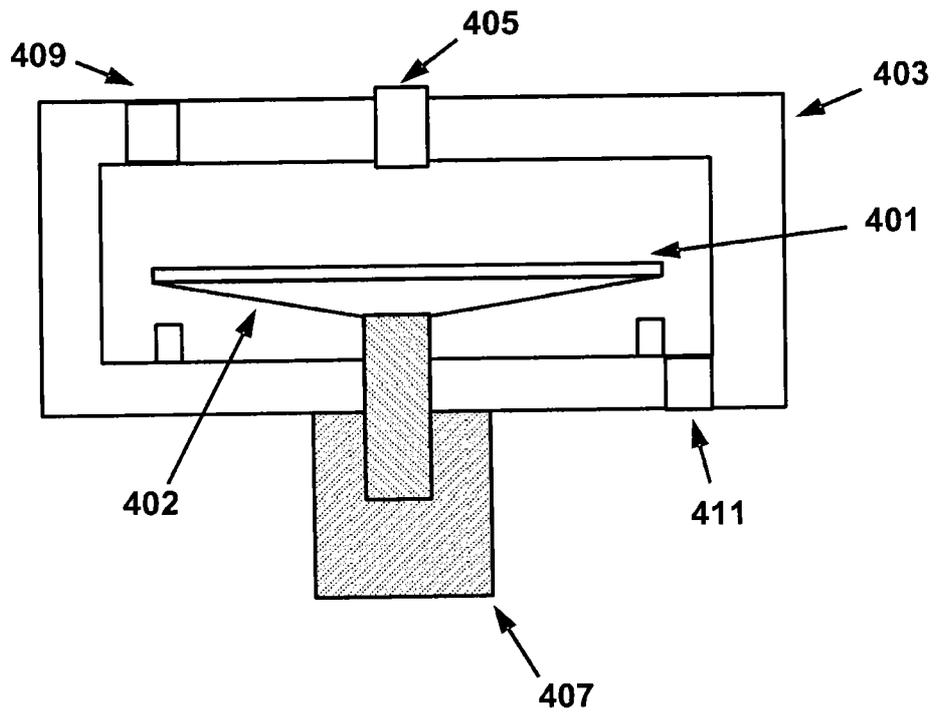


图 4

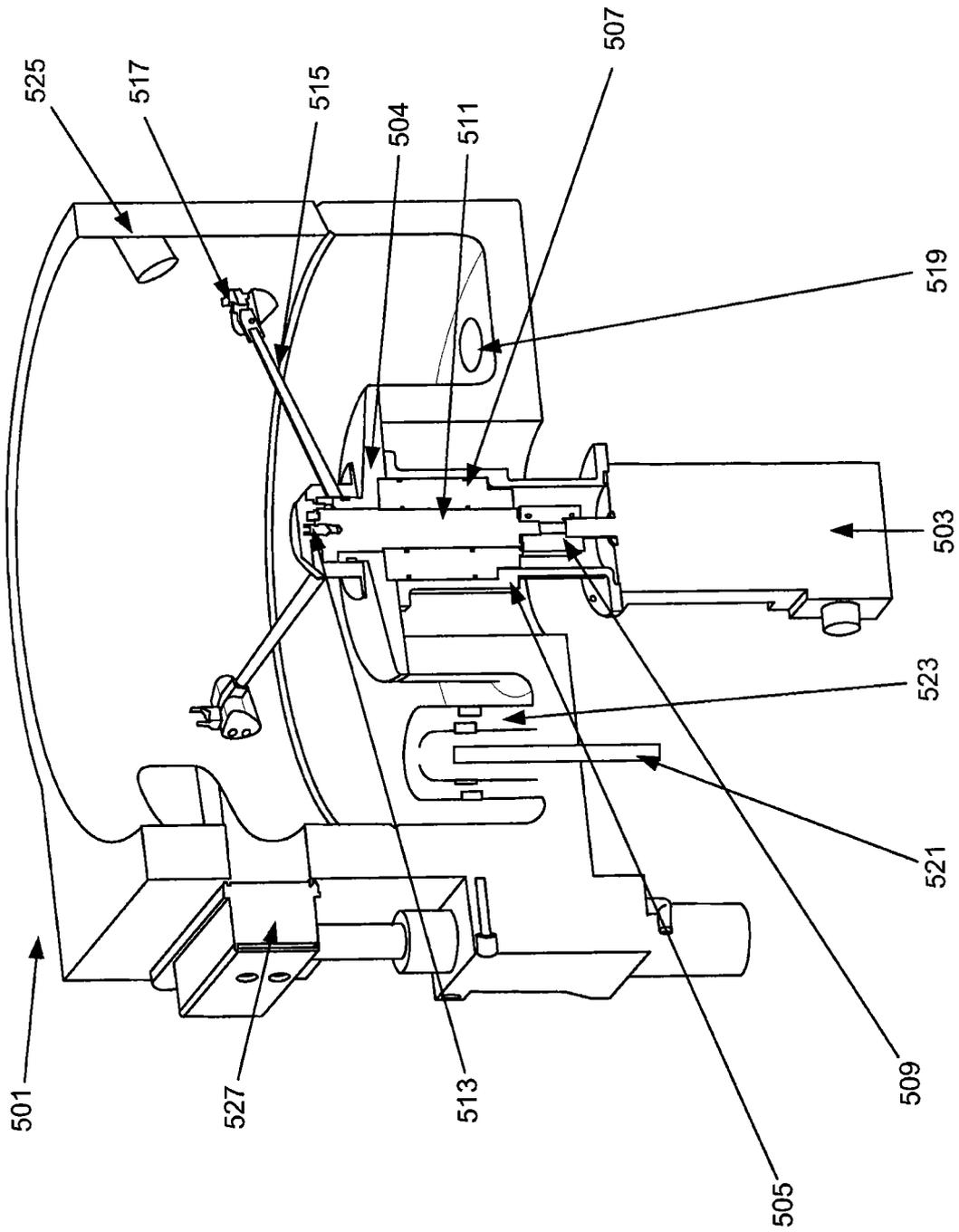


图 5

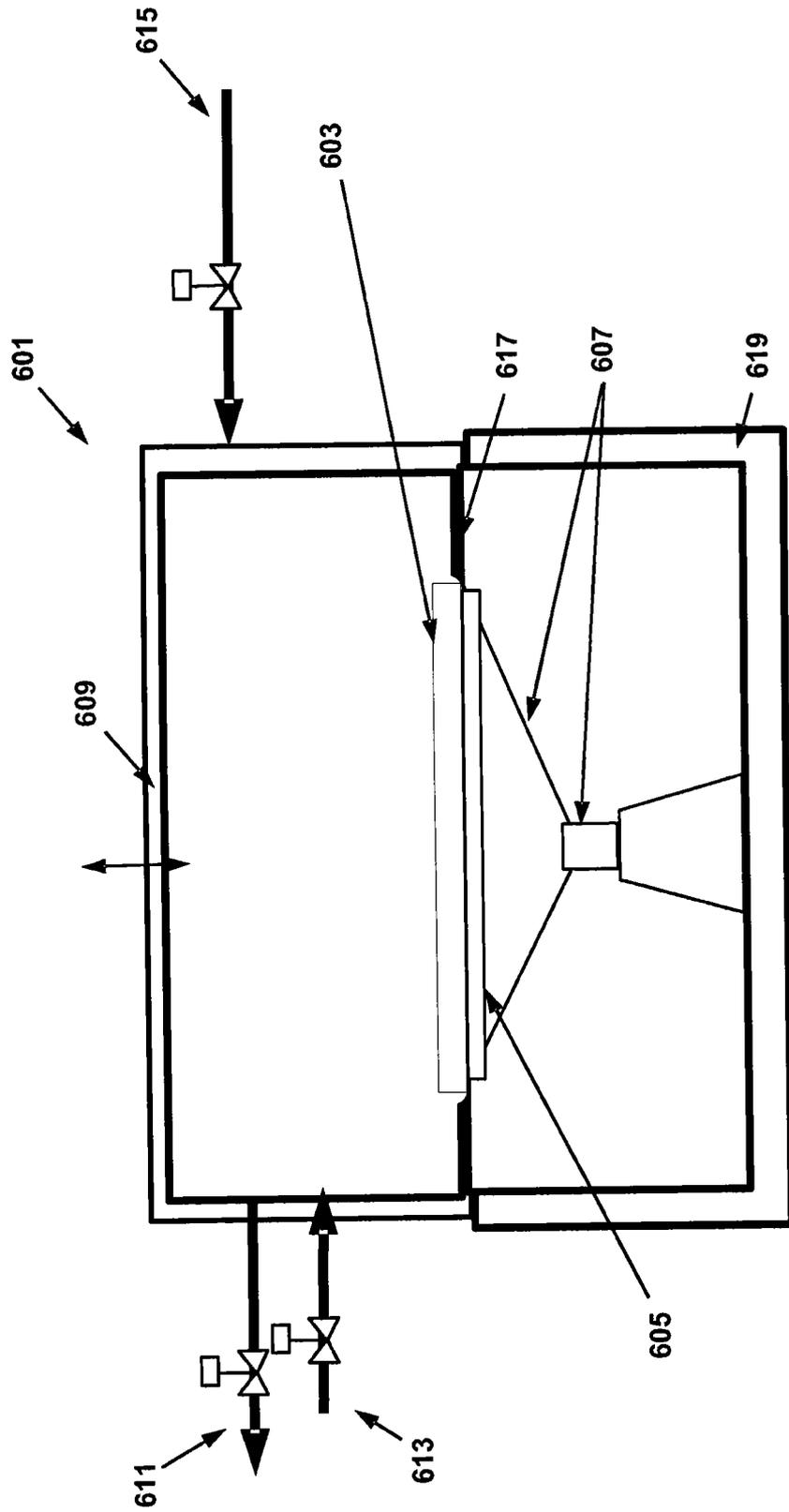


图 6

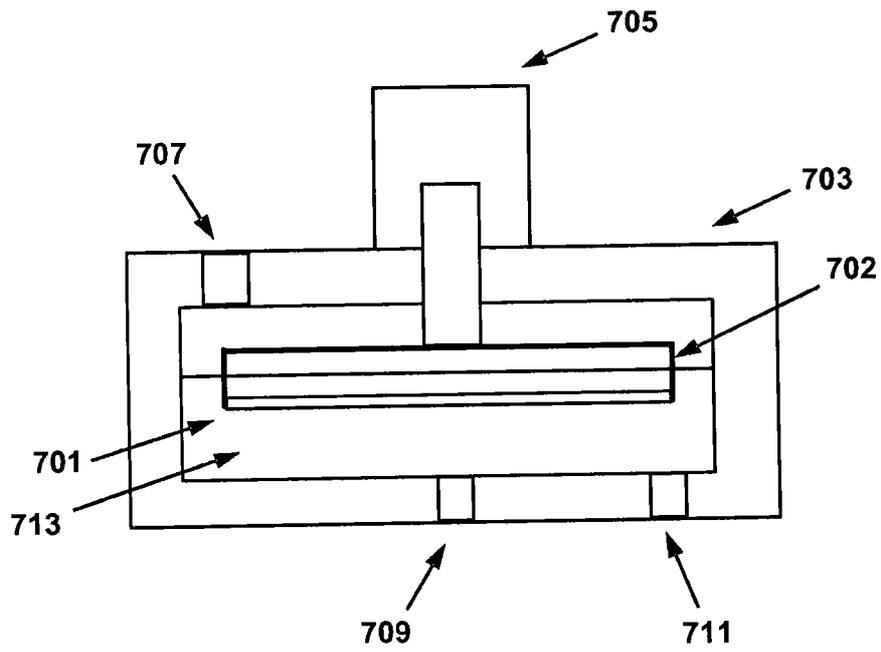


图 7

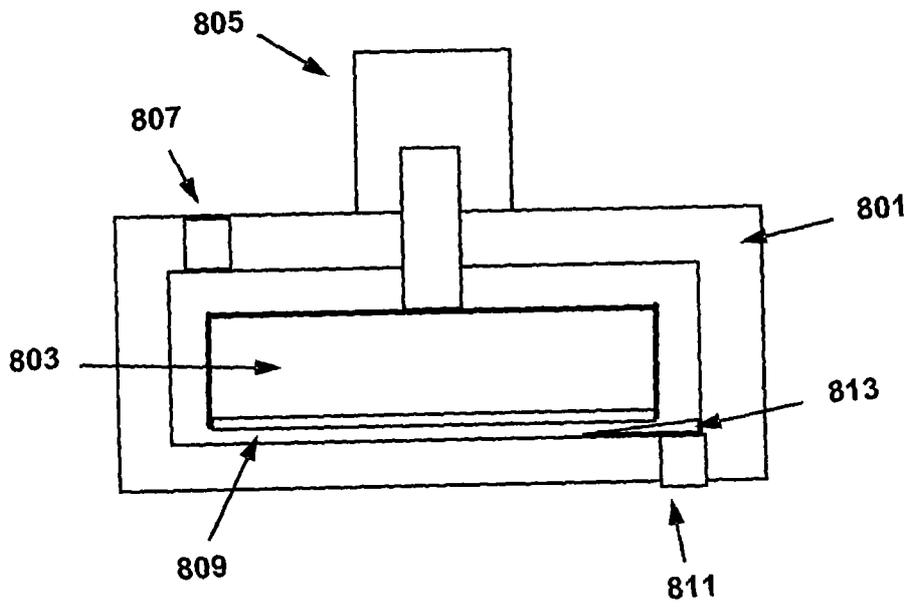


图 8

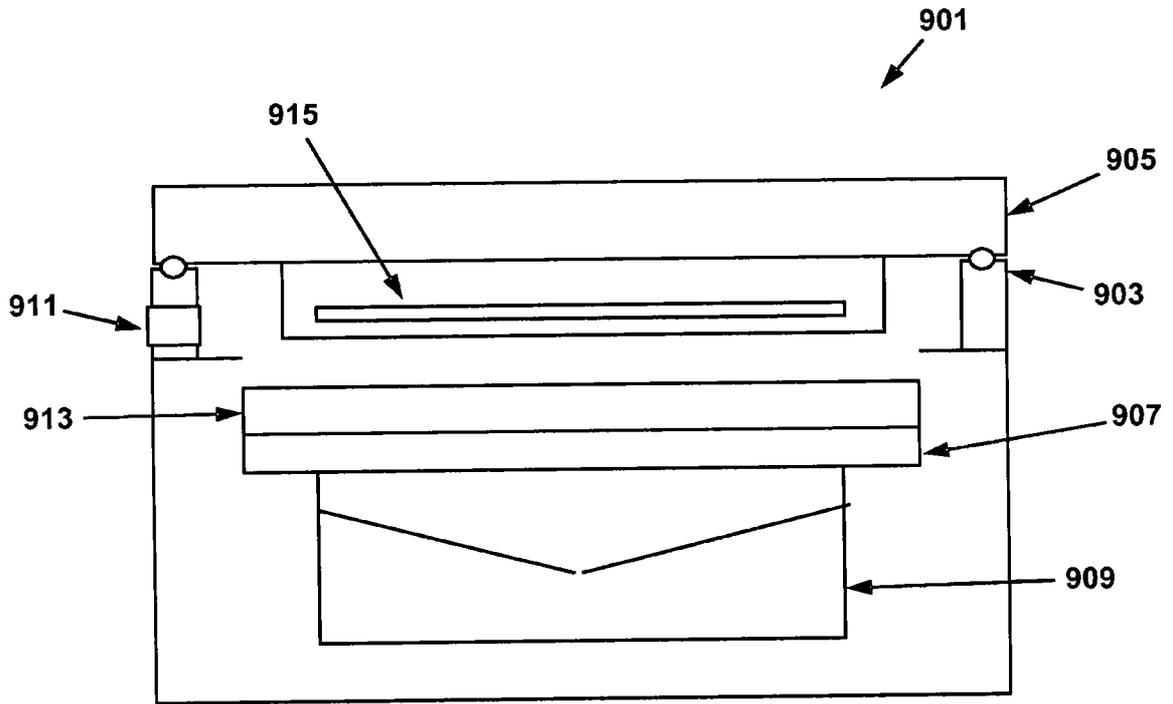


图 9

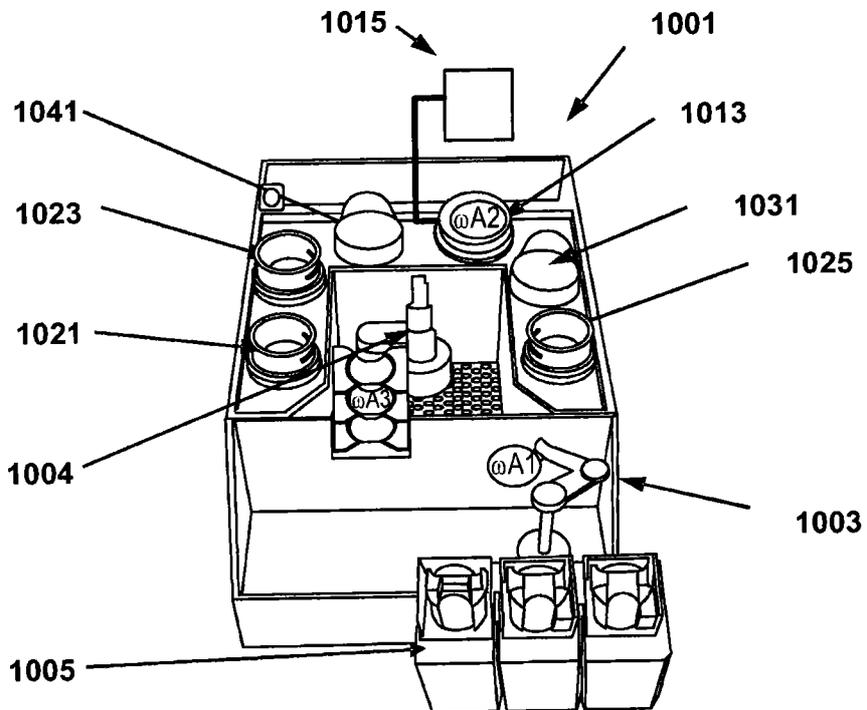


图 10

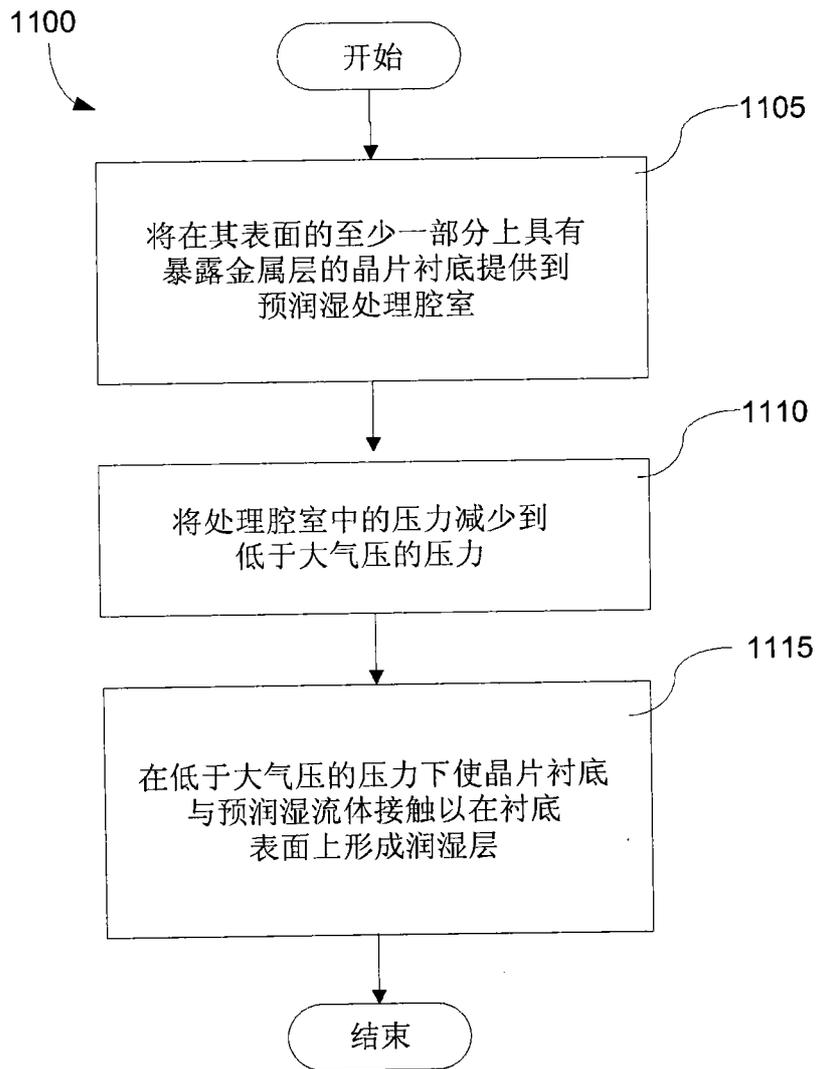


图 11a

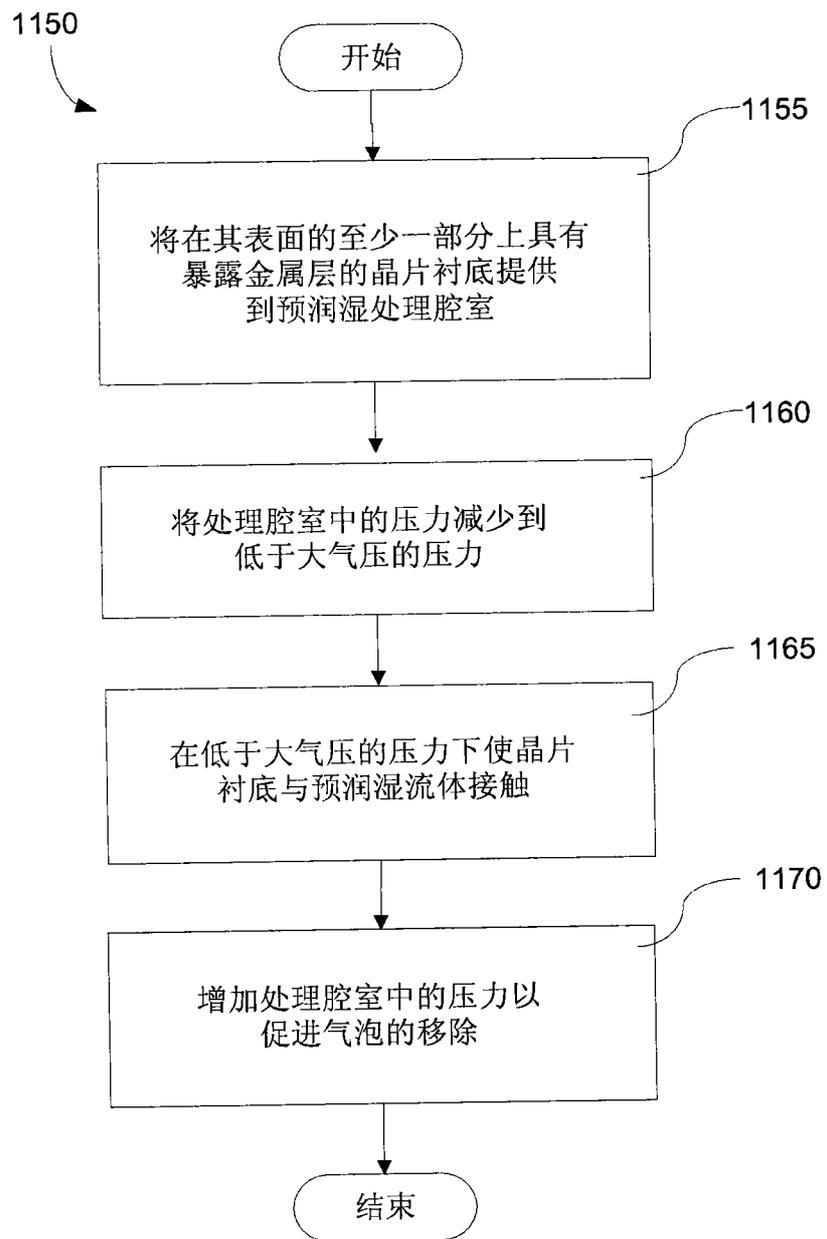


图 11b

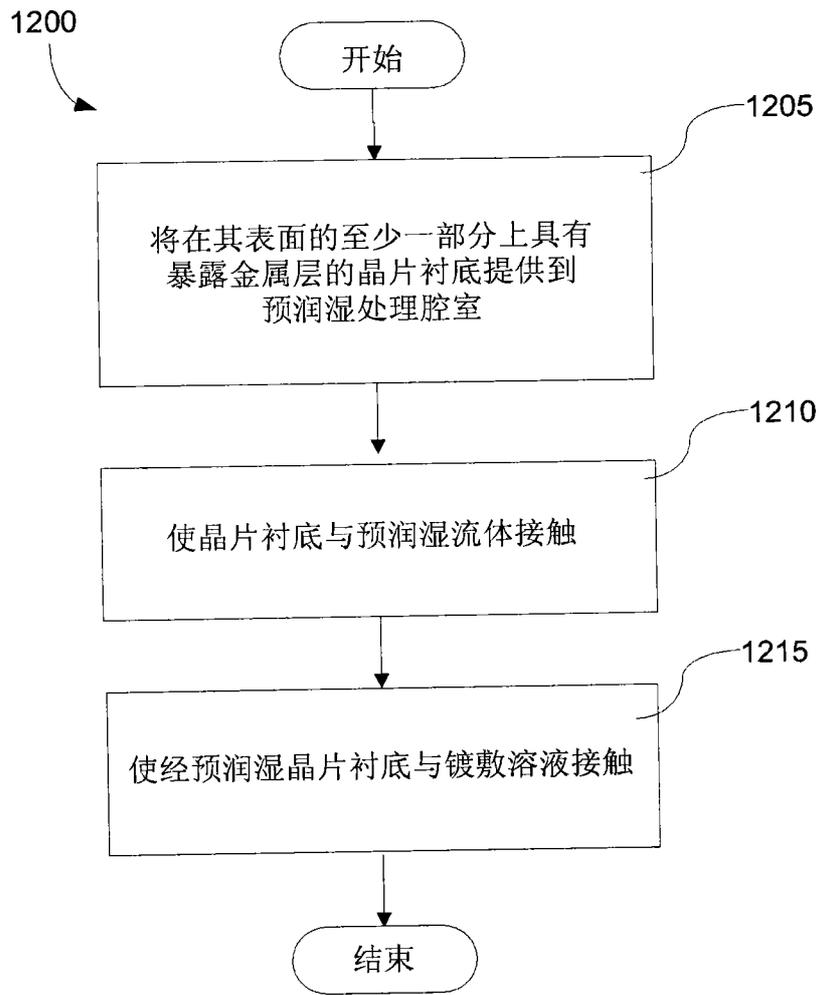


图 12

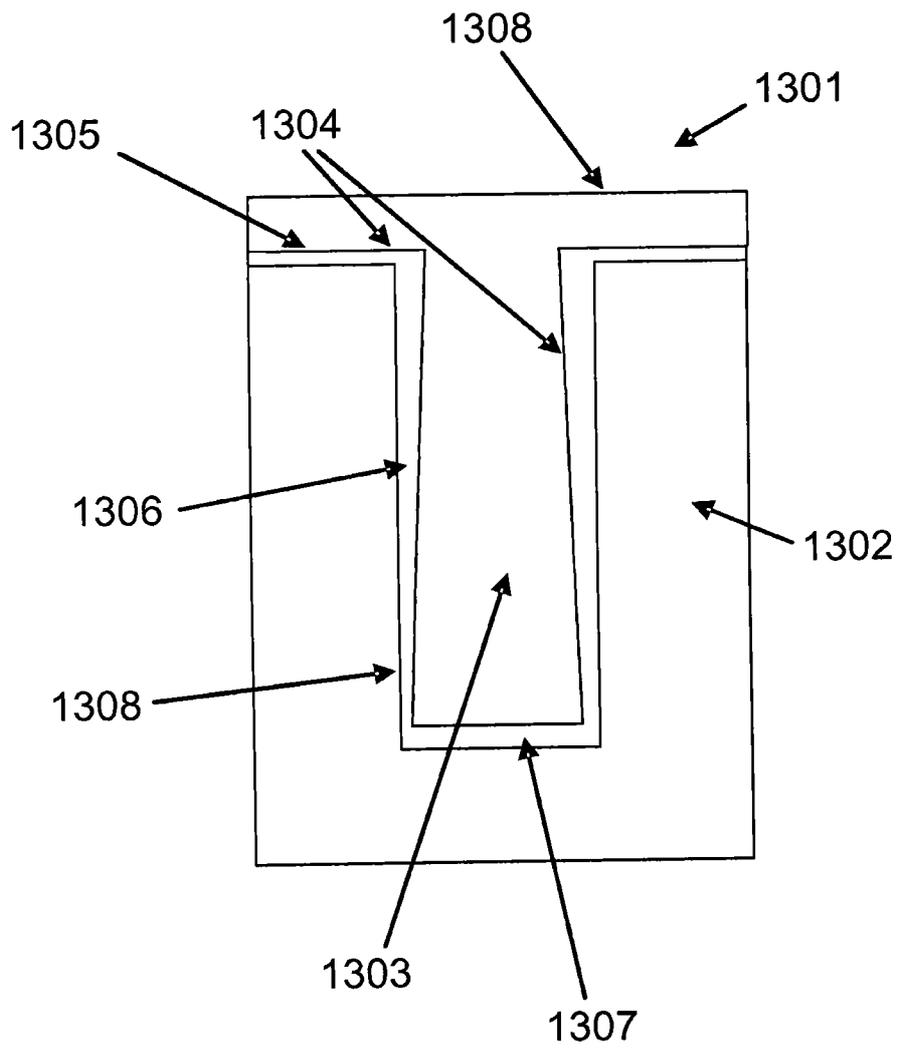


图 13