



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101490308 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200780026452. 5

(22) 申请日 2007. 05. 10

(30) 优先权数据

11/382, 906 2006. 05. 11 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/068691 2007. 05. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02007/134182 EN 2007. 11. 22

(73) 专利权人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 阿尔及尔达斯·瓦斯凯利斯

尤金厄斯·诺尔库斯

简·翟希欧斯科因

阿尔东娜·杰阁弥尼恩

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 周文强 李献忠

(51) Int. Cl.

C23C 18/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4650691 A, 1987. 03. 17, 全文.

US 2006/0040487 A1, 2006. 02. 23, 说明书第
0030, 0054-0057, 0267-0273 段.

US 2004/0253450 A1, 2004. 12. 16, 说明书第
0016-0024 段.

US 6911068 B2, 2005. 06. 28, 全文.

审查员 朱永全

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

用于无电铜沉积的电镀溶液

(57) 摘要

本文披露了一种无电铜电镀液。该电镀液包含了水性铜盐成分、水性钴盐成分、基于三胺的络合剂以及 pH- 调节物质, 该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性。本文还提供了制备无电铜电镀液的方法。

1. 无电铜电镀液,其包含:

水性铜盐成分;

水性钴盐成分;

络合剂,其为三胺化合物;以及

pH 调节物质,该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性,其中该无电铜电镀液的 pH 值介于 4.3 和 4.6 之间,其中该酸性 pH- 调节物质从硫酸、硝酸、氢氯酸、氟硼酸和醋酸所组成的组中选取。

2. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液,其中该水性铜盐成分选自由硫酸铜 (II)、硝酸铜 (II)、氯化铜 (II)、四氟硼酸铜 (II) 和醋酸铜 (II) 构成的铜盐的组合。

3. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液,其中该水性铜盐成分选自由乙二胺硫酸铜 (II)、双(乙二胺)硫酸铜 (II)、二乙烯三胺硝酸铜 (II)、和双(二乙烯三胺)硝酸铜 (II) 构成的络合铜盐的组合。

4. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液,其中该水性钴盐成分选自由硫酸钴 (II)、硝酸钴 (II)、氯化钴 (II)、四氟硼酸钴 (II) 和醋酸钴 (II) 构成的组合。

5. 如权利要求 1 所述的无电铜电镀液,其中该三胺化合物选自由二乙烯三胺、二丙烯三胺和乙烯丙烯三胺构成的组合。

6. 无电铜电镀液,其包含:

水性铜盐成分,其具有介于 0.001 摩尔 (M) 至该水性铜盐成分溶解限度的浓度;

水性钴盐成分;

络合剂,其为三胺化合物;以及

pH 调节物质,该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性,其中该 pH 调节物质为可将该无电铜电镀液的 pH 值调节至 4.0 和 5 之间的缓冲液,其中该酸性 pH- 调节物质从硫酸、硝酸、氢氯酸、氟硼酸和醋酸所组成的组中选取。

7. 如权利要求 6 所述的无电铜电镀液,其中该水性铜盐成分选自由硫酸铜 (II)、硝酸铜 (II)、氯化铜 (II)、四氟硼酸铜 (II) 和醋酸铜 (II) 构成的组合。

8. 如权利要求 6 所述的无电铜电镀液,其中该水性钴盐成分选自由硫酸钴 (II)、硝酸钴 (II)、氯化钴 (II)、四氟硼酸钴 (II) 和醋酸钴 (II) 构成的组合。

9. 无电铜电镀液,其包含:

水性铜盐成分;

水性钴盐成分,其具有介于 0.001 摩尔 (M) 至该水性钴盐成分溶解限度的浓度;

络合剂,其为三胺化合物;以及

pH 调节物质,该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性,其中该无电铜电镀液的 pH 值在 4 到 5 之间。

10. 如权利要求 9 所述的无电铜电镀液,其中该水性铜盐成分选自由硫酸铜 (II)、硝酸铜 (II)、氯化铜 (II)、四氟硼酸铜 (II) 和醋酸铜 (II) 构成的组合。

11. 如权利要求 9 所述的无电铜电镀液,其中该水性钴盐成分选自由硫酸钴 (II)、硝酸钴 (II)、氯化钴 (II)、四氟硼酸钴 (II) 和醋酸钴 (II) 构成的组合。

12. 无电铜电镀液,其包含:

水性铜盐成分;

水性钴盐成分；

络合剂,其为三胺化合物,其中该络合剂具有介于 0.005 摩尔 (M) 至 10.0 摩尔 (M) 的浓度;以及

pH 调节物质,该 pH 调节物质的数量足以使该无电铜电镀液呈酸性,其中该无电铜电镀液的 pH 值在 4 到 5 之间。

13. 如权利要求 12 所述的无电铜电镀液,其中该无电铜电镀液通过混合第一混合物与第二混合物进行制备,其中,

该第一混合物主要由该水性铜盐成分、该 pH 调节物质和该络合剂的一部分组成;且

该第二混合物主要由该水性钴盐成分和该络合剂的剩余部分组成。

14. 如权利要求 12 所述的无电铜电镀液,其中该无电铜电镀液可通过如下顺序制备:将该水性铜盐成分与水合并,然后将该 pH 调节物质添加至该水性铜盐成分 / 水混合物,然后添加该络合剂,最后添加该水性钴盐成分。

15. 无电铜电镀液的制备方法,其包括:

将水性铜盐成分、络合剂的一部分以及酸合并成为第一成分;

将水性钴盐成分和剩余的络合剂部分合并成为第二成分;及

在使用于沉积操作之前将该第一成分和该第二成分混合,

其中,该络合剂是基于聚胺的化合物。

16. 如权利要求 15 所述的无电铜电镀液的制备方法,其中

该水性铜盐成分选自由硫酸铜 (II)、硝酸铜 (II)、氯化铜 (II)、四氟硼酸铜 (II) 和醋酸铜 (II) 构成的组合。

17. 如权利要求 15 所述的无电铜电镀液的制备方法,其中

该水性钴盐成分选自由硫酸钴 (II)、硝酸钴 (II)、氯化钴 (II)、四氟硼酸钴 (II) 和醋酸钴 (II) 构成的组合。

18. 如权利要求 15 所述的无电铜电镀液的制备方法,其中该络合剂为三胺化合物。

用于无电铜沉积的电镀溶液

技术领域

[0001] 本发明涉及无电铜电镀液。本发明进一步涉及无电铜电镀液的制备方法。

背景技术

[0002] 在半导体装置如集成电路、存储单元等的制造中涉及一系列为在半导体晶圆 ("wafers") 上定义特征而实施的生产操作。该晶圆包括了以多层结构形式定义在硅基底上的集成电路装置。在基底水平,形成具有扩散区的电晶体装置。在随后的水平中,图案化内连线金属线并使其电连接至电晶体装置,以形成所需的集成电路装置。此外,图案化的导电层通过介电材料与其它导体层绝缘。

[0003] 为了建立集成电路,首先在晶圆的表面上产生电晶体。然后通过一系列的制造处理步骤以多重薄膜层的形式添加配线和绝缘结构。通常,介电(绝缘)材料的第一层沉积于已形成的电晶体的上部上。后续的金属(例如,铜、铝等)层形成于该基础层的上部上,经过蚀刻已形成承载电流的导电路径,然后用介电材料填充以形成线路间的必要绝缘体。

[0004] 尽管铜线通常由PVD种子层(PVD Cu)以及随后的电镀层(ECP Cu),但考虑使用无电化学材料来代替PVD Cu,甚至代替ECP Cu。因此,可使用被称为无电铜沉积的处理来建立铜导线。在无电铜沉积过程中,电子从还原剂被转移至溶液中的铜离子,导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。无电铜电镀液的配方被最佳化,以将牵涉到该溶液中的铜离子的电子转移过程最大化。

[0005] 传统的配方需要将电镀液维持在高碱性pH(即, $\text{pH} > 9$)。无电铜沉积使用高度碱性铜电镀液的限制在于与晶圆表面上的正性光刻胶、较长诱导时间以及由于铜表面羟化(其发生于中性至碱性环境)产生的抑制引起的核密度下降等情况不相同。如果将该溶液维持在酸性pH环境,则可消除这些限制。

[0006] 综上所述,需要铜电镀液的改良配方,其可维持在低酸性pH环境中,以用于无电铜沉积处理。

发明内容

综述

[0007] 大体而言,本发明通过提供铜电镀液的改良配方来满足这些需求,该铜电镀液的改良配方可维持在酸性pH环境中,以用于无电铜沉积处理。应当了解:本发明可以多种方式来施行,该方式包括作为方法和化学溶液。以下将描述本发明的多个发明性实施方式。

[0008] 在一个示范性实施方式中披露了一种无电铜电镀液。该溶液包含:水性铜盐成分、水性钴盐成分、基于三胺的络合剂以及pH调节物质。在另一实施方式中,该无电铜电镀液包含:水性铜盐成分,其具有介于约0.001摩尔(M)至该铜盐溶解限度的浓度范围。在另一实施方式中,该无电铜电镀液包含:水性钴盐成分,其具有介于约0.001摩尔(M)至该钴盐溶解限度的浓度范围。在另一实施方式中,无电铜电镀液包含:具有三胺基团的络合剂,其

具有介于约 0.005 摩尔 (M) 至 10.0M 的浓度范围。

[0009] 在本发明的另一方面披露了一种无电铜电镀液的制备方法。该方法涉及将电镀液的水性铜盐成分、络合剂成分的一部分和酸成分结合成为第一混合物。将该水性铜盐成分和剩余的络合剂合并成为第二混合物。在用于无电铜沉积操作之前,结合该第一混合物和该第二混合物。

发明详述

[0010] 将叙述用以提供铜电镀液的改良配方的发明,该铜电镀液的改良配方可维持在酸性 pH 环境,以用于无电铜沉积处理。然而,本领域技术人员应当了解:无需部分或全部该种特定的细节仍可实施本发明。在其它的情况下,为了避免产生不必要的混淆,将不会详细叙述公知的处理操作。

[0011] 半导体制造应用中所用的无电金属沉积处理基于简单的电子转移概念。该种处理涉及将已经制备的半导体晶圆放置到无电金属电镀液浴中,然后诱导溶液中的金属离子接受来自还原剂的电子,导致经过还原的金属沉积至晶圆表面上。无电金属沉积处理的成功高度依赖于电镀液的各种物理(例如,温度等)以及化学参数(例如,pH、试剂等)。此处所用的还原剂为氧化还原反应中的一种元素或化合物,其将另一种化合物或元素还原。在进行还原期间,还原剂变成氧化态。即,还原剂为一种电子供体,其将电子提供给受到还原的化合物或元素。

[0012] 络合剂(即,螯合物或螯合剂)为可用于可逆地结合至化合物及元素,以形成复合物的任何化学剂。盐为带正电荷的阳离子(例如, Cu^{2+} 等)和带负电荷的阴离子构成的任意离子化合物,因此该产物为中性且不具有净电荷。单盐为仅包含一种正离子(非酸性盐类中的氢离子)的任何盐类物质。络合盐为包含络合离子的任何盐类物质,络合离子由粘附至一个或多个电子供体分子的金属离子所构成。通常络合离子由一种金属原子或离子构成,而一个或多个电子供体分子粘附至该金属原子或离子(例如, Cu(II) 乙二胺²⁺等)。质子化的化合物为已接受氢离子(即, H^+)以形成具有净正电荷的化合物。

[0013] 以下将描述在无电铜沉积应用中所用的铜电镀液。该溶液的成分为铜(II)盐、钴(II)盐以及基于聚胺的络合剂。在一个示范性实施方式中,采用去氧化的液体制备铜电镀液。去氧化液体的使用基本排除了晶圆表面的氧化,且抵消了液体在最终制备的铜电镀液的氧化还原电位上的任何作用。

[0014] 在一个实施方式中,该铜(II)盐为单盐。铜(II)单盐的范例包括:硫酸铜(II)、硝酸铜(II)、氯化铜(II)、四氟硼酸铜(II)、醋酸铜(II)及其混合物。应了解:基本上在溶液中可使用任何铜(II)的单盐,只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并在酸性环境中可被还原剂还原,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0015] 在一个实施方式中,该铜(II)盐为具有粘附至铜(II)离子的聚胺电子供体分子的络合盐。络合铜(II)盐的范例包括:乙二胺硫酸铜(II)、双(乙二胺)硫酸铜(II)、二乙烯三胺硝酸铜(II)、双(二乙烯三胺)硝酸铜(II)及其混合物。应注意:基本上在溶液中可使用附着至聚胺分子的铜(II)的任何络合盐,只要该盐类可被溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并在酸性环境中可被还原剂还原,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0016] 在一个实施方式中,铜电镀液的铜(II)盐成分被维持在介于约0.0001摩尔(M)至上述各种铜(II)盐的溶解限度的浓度。在另一示范性实施方式中,铜电镀液的铜(II)盐成分的浓度被维持在介于约0.01M至10.0M之间。应了解:只要所得到的铜电镀液在无电铜沉积处理期间可在晶圆表面上实施铜的无电镀沉积,铜电镀液的铜(II)盐成分的浓度基本上可被调整至最大为铜(II)盐溶解限度的任何值。

[0017] 在一个实施方式中,该钴(II)盐为单盐。钴(II)单盐的范例包括:硫酸钴(II)、氯化钴(II)、硝酸钴(II)、四氟硼酸钴(II)、醋酸钴(II)及其混合物。应了解:基本上在溶液中可使用任何钴(II)的单盐,只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并可在酸性环境中可被还原剂还原钴(II)盐,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0018] 在另一实施方式中,该钴(II)盐为具有粘附至钴(II)离子的聚胺电子供体分子的络合盐。络合钴(II)盐的范例包括:乙二胺硫酸钴(II)、双(乙二胺)硫酸钴(II)、二乙烯三胺硝酸钴(II)、双(二乙烯三胺)硝酸钴(II)及其混合物。应了解:基本上在溶液中可使用任何钴(II)的单盐,只要该盐类可被有效地溶解至溶液中、可通过基于聚胺的络合剂络合并可在酸性环境中可被还原剂还原铜(II)盐,以导致已还原的铜被沉积至晶圆表面上。

[0019] 在一个实施方式中,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度被维持在介于约0.0001摩尔(M)至上述各种钴(II)盐的溶解限度之间。在一个示范性实施方式中,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度被维持在介于约0.01M至1.0M之间。应了解:只要所得到的铜电镀液在无电铜沉积处理期间可在晶圆表面上实施铜的无电镀沉积,铜电镀液的钴(II)盐成分的浓度基本上可被调整至最大为钴(II)盐溶解限度的任何值。

[0020] 在一个实施方式中,该基于聚胺的络合剂为二胺化合物。可用于溶液中的二胺化合物的范例包括:乙二胺、丙烯二胺、3-亚甲二胺及其混合物。在另一实施方式中,该基于聚胺的络合剂为三胺化合物。可用于溶液中的三胺化合物的范例包括:二乙烯三胺、二丙烯三胺、乙烯丙烯三胺及其混合物。应了解:基本上可使用任何二胺或三胺化合物作为电镀液的络合剂,只要该化合物可在溶液中与自由金属离子(即,铜(II)金属离子和钴(II)金属离子)络合、易于溶解于溶液中并可在酸性环境中被质子化。在一个实施方式中,在铜电镀溶液中包含低浓度的其它化学添加剂以促进溶液发挥特性功能,该化学添加剂包括均匀剂(胺涂层化合物,如偶氮染料(即,杰纳斯绿))、加速剂(即,SPS,磺酸磺丙酯)和抑制剂(即,PEG,聚乙二醇)。

[0021] 在另一实施方式中,铜电镀液的络合剂成分的浓度维持在介于约0.0001摩尔(M)至上述各种基于二胺或基于三胺的络合剂的溶解限度之间。在一个示范性实施方式中,铜电镀液的络合剂成分的浓度维持在介于约0.005M至10.0M之间,但必需大于溶液中的总金属浓度。

[0022] 通常,铜电镀液的络合剂成分使溶液变得高度碱性,因此略微不稳定(由于铜(II)-钴(II)氧化还原对间的过大电位差)。在一个示范性实施方式中,将足量的酸添加至电镀液,以使溶液具有 $\text{pH} \leq \text{约 } 6.4$ 的酸性。在另一实施方式中,添加缓冲剂以使溶液具有 $\text{pH} \leq \text{约 } 6.4$ 的酸性,且避免调整后所得的溶液pH值改变。在另一实施方式中,添加酸和/或缓冲剂,以将溶液的pH值维持在介于约4.0至6.4之间。在另一实施方式中,添加酸

和 / 或缓冲剂,以将溶液的 pH 值维持在介于约 4.3 至 4.6 之间。在一个实施方式中,酸的阴离子种类与铜电镀液的铜 (II) 和钴 (II) 盐成分的相应阴离子类别相配合,但应注意:阴离子种类并非必需配合。

[0023] 当用于无电铜沉积应用时,酸性的铜电镀液具有许多优于碱性电镀液的操作优点。酸性铜电镀液可抑制溶液中进行的铜 (II) - 钴 (II) 氧化还原反应生成 H_2 。这减少了沉积在该晶圆表面的铜层中孔洞或堵塞的形成。此外,酸性铜电镀液改善了被沉积在晶圆表面上的已还原铜离子的附着性。这通常为在利用碱性铜电镀液时,由于端羟基基团的形成、抑制成核反应并使得成核密度减少、较大晶粒成长及表面粗糙度增加,所会现察到的问题。此外,对于例如将铜无电沉积通过以图案化的膜层直接图案化铜线的应用而言,酸性的铜电镀液帮助改善相对晶圆表面上的阻挡和掩模材料的选择性,并允许使用通常会溶解于碱性溶液中的正性光刻胶树脂材料。

[0024] 除了上述优点外,相较于使用碱性铜电镀液所沉积的铜,使用酸性铜电镀液所沉积的铜表现出较低的预退火电阻特性。应当了解:如本文所披露,只要在没有电铜沉积处理期间得到可接受的铜沉积速率且溶液表现出上述的所有操作优点,铜电镀液的 pH 值基本上可被调整至任何酸性 (即, $pH \leq 7.0$) 环境。一般而言,当溶液的 pH 值下降 (即,变得更酸) 时,铜沉积的速率减少。然而,改变络合剂 (即,二胺类和三胺类化合物) 的选择并辅以铜 (II) 和钴 (II) 盐的浓度,可帮助补偿任何因酸性 pH 环境所导致的铜沉积速率降低。

[0025] 在一个实施方式中,在无电铜沉积处理期间将铜电镀液维持在介于约 0 摄氏度 ($^{\circ}C$) 至 $70^{\circ}C$ 之间。在一个示范性实施方式中,在无电铜沉积处理期间将铜电镀液维持在介于约摄氏 $20^{\circ}C$ 至 $70^{\circ}C$ 之间。应了解:温度会影响到铜沉积期间铜沉积至晶圆表面的成核密度及沉积速率 (主要地,铜的成核密度及沉积速率直接与温度成比例)。沉积速率会影响到所得铜层的厚度,而成核密度会影响到孔洞大小、铜层内的堵塞形成及铜层与下方阻挡材料之间的粘着。因此,应最佳化无电铜沉积处理期间铜电镀液的温度设定,以提供致密的铜成核及在大块沉积的成核相之后的控制沉积,以最佳化铜沉积速率而达到铜膜厚度目标。

[0026] 本发明将通过以下包含了本发明多个实施方式的表 1 中的实施例得到进一步的理解。

表 1

电镀液 A (pH=4.3)0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

0.6M 二乙烯三胺

0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ **电镀液 A 配方**11.2 毫升(mL) $[\text{H}_2\text{O}]$ 1 mL $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ 3.5 mL $[\text{HNO}_3 \text{ 5M}]$

1.3 mL [二乙烯三胺 99%]

氩气

3.0 mL $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ **电镀液 B (pH = 4.6)**0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

0.6M 二乙烯三胺

0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ **电镀液 B 配方**11.7 mL $[\text{H}_2\text{O}]$ 1 mL $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ 3.0 mL $[\text{HNO}_3 \text{ 5M}]$

1.3 mL [二乙烯三胺 99%]

氩气

3.0 mL $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ **电镀液 C (pH=5.4)**0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$

0.6M 二乙烯三胺

0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ **电镀液 C 配方**13.2 mL $[\text{H}_2\text{O}]$ 1.0 mL $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$ 1.0 mL $[\text{HBF}_4 \text{ 5M}]$

1.3 mL [二乙烯三胺 99%]

氩气

3.53 mL $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$

电镀液 D (pH = 6.15)

0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$

0.6M 二乙烯三胺

0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$

电镀液 D 配方

13.47 mL $[\text{H}_2\text{O}]$

1.0 mL $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$

0.7 mL $[\text{HBF}_4 \text{ 5M}]$

1.3 mL $[\text{二乙烯三胺 99\%}]$

氩气

3.53 mL $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$

[0027] 如上文表 1 所示, 在一个示范性实施方式中 (即, 电镀液 A), 披露了 pH 为 4.3 的硝酸铜 / 二乙烯三胺电镀液, 其包含了 0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.6M 二乙烯三胺和 0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。在另一实施方式中 (即, 电镀液 B), 披露了 pH 为 4.6 的硝酸铜 / 二乙烯三胺电镀液, 其包含 0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、0.6M 二乙烯三胺和 0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 。应当理解: 该硝酸铜 / 二乙烯三胺电镀液中 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、二乙烯三胺和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 成分的浓度可调整至最大为该成分的溶解限度的任意值, 只要所得的溶液在该溶液的 pH 设定下能得到可接受的铜沉积速率。

[0028] 在本发明的一个示范性实施方式中, 披露了该电镀液 A 的配方 (即, 电镀液 A 配方)。应理解: 电镀液的各个化学成分在配制中的混合顺序将影响所得溶液的铜电镀性能。在该示范性实施方式中, 每批 20 毫升 (mL) 的电镀液 A 可按照如下方式配制: 将约 11.2mL 的水 (H_2O) 添加至适当大小的容器, 然后添加约 1.0mL 的 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、约 3.5mL 的 5M HNO_3 溶液和约 1.3mL 的二乙烯三胺 (99%)。在该配制过程中, 由 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 成分释放的铜离子与混合物中的二乙烯三胺分子络合。所得的混合物在添加 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液前导入惰性气体 (例如氩气) 进行去氧化, 以防止 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的钴元素的提前氧化。应当理解: 氩气可通过市场上任意气体鼓泡系统传递进入该混合物, 只要该传递的气体足量足以将该混合物去氧化至无电铜电镀应用中所需的水平。应理解: 也可使用其它类型的惰性气体 (例如, N_2 等), 只要该气体不干扰该无电铜沉积处理。最后, 向该混合物添加约 3.0mL 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 以完成该电镀液 A 的配制。

[0029] 在表 1 中的另一实施方式中, 披露了电镀液 B 的配方 (即, 电镀液 B 配方)。在该实施方式中, 每批 20 毫升 (mL) 的电镀液 B 可按照如下方式配制: 将约 11.7mL 的水 (H_2O) 添加至适当大小的容器, 然后添加约 1.0mL 的 1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、约 3.0mL 的 5M HNO_3 溶液和约 1.3mL 的二乙烯三胺 (99%)。然后在添加约 3.0mL 的 1M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液以完成该电镀液 B 的配制之前, 向该混合物导入氩气进行去氧化。

[0030] 在一个实施方式中, 在无电铜电镀液的制备中可首先将该络合剂成分的一部分与该铜盐成分、酸成分和水预混合成为第一预混合溶液。络合剂成分的剩余部分与钴盐成分被预混合为第二预混合溶液。接着, 在用于无电铜沉积操作之前, 将该第一预混合溶液及第

二预混合溶液添加至适当的容器中,以最终混合为最终的无电铜电镀液。

[0031] 依然如表 1 所示,在一个实施方式中(即,电镀液 C),披露了 pH 为 5.4 的四氟硼酸铜(II)/二乙烯三胺电镀液,其包含了 0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、0.6M 二乙烯三胺和 0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 。在另一实施方式中(即,电镀液 D),披露了 pH 为 6.15 的四氟硼酸铜(II)/二乙烯三胺电镀液,其包含 0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、0.6M 二乙烯三胺和 0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 。应当理解:该四氟硼酸铜/二乙烯三胺电镀液中 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、二乙烯三胺和 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 成分的浓度可调整至最大为该成分的溶解限度的任意值,只要所得的溶液在该溶液的 pH 设定下能得到可接受的铜沉积速率。

[0032] 在一个实施方式中,披露了电镀液 C 的配方(即,电镀液 C 配方)。在该实施方式中,每批 20.03 毫升(mL)的电镀液 C 可按照如下方式配制:将约 13.2mL 的水(H_2O)添加至适当大小的容器,然后添加约 1.0mL 的 1M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 溶液、约 1.0mL 的 5M HBF_4 溶液和约 1.3mL 的二乙烯三胺(99%)。然后在添加约 3.53mL 的 0.85M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 溶液以完成该电镀液 C 的配制之前,向该混合物导入氩气进行去氧化。

[0033] 在表 1 中的另一实施方式中,披露了电镀液 D 的配方(即,电镀液 D 配方)。在该实施方式中,每批 20.0 毫升(mL)的电镀液 D 可按照如下方式配制:将约 13.47mL 的水(H_2O)添加至适当大小的容器,然后添加约 1.0mL 的 1M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 溶液、约 0.7mL 的 5M HBF_4 溶液和约 1.3mL 的二乙烯三胺(99%)。然后在添加 3.53mL 的 0.85M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 溶液以完成该电镀液 D 的配制之前,向该混合物导入氩气进行去氧化。

[0034] 虽然已详细描述了本发明的数个实施方式,但本领域的普通技术人员应了解:在不脱离本发明的精神与范围下,可以许多其他的特定形式来施行本发明。因此,本发明的实例与实施方式应被视为是说明性而非限制性,且本发明并不限于此文中所提供的细节,但在随附的权利要求的范围内可修改及施行本发明。在权利要求中,除非明确指出,元素和/或步骤并未暗示任何特定的操作顺序。