

圖 9

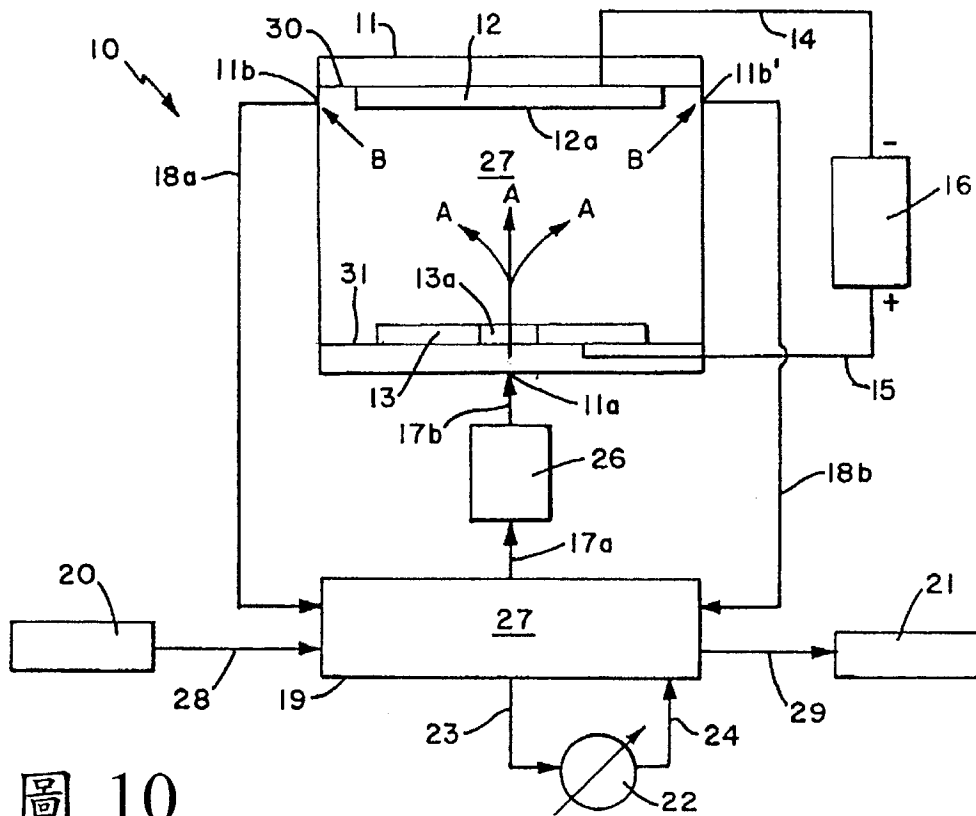
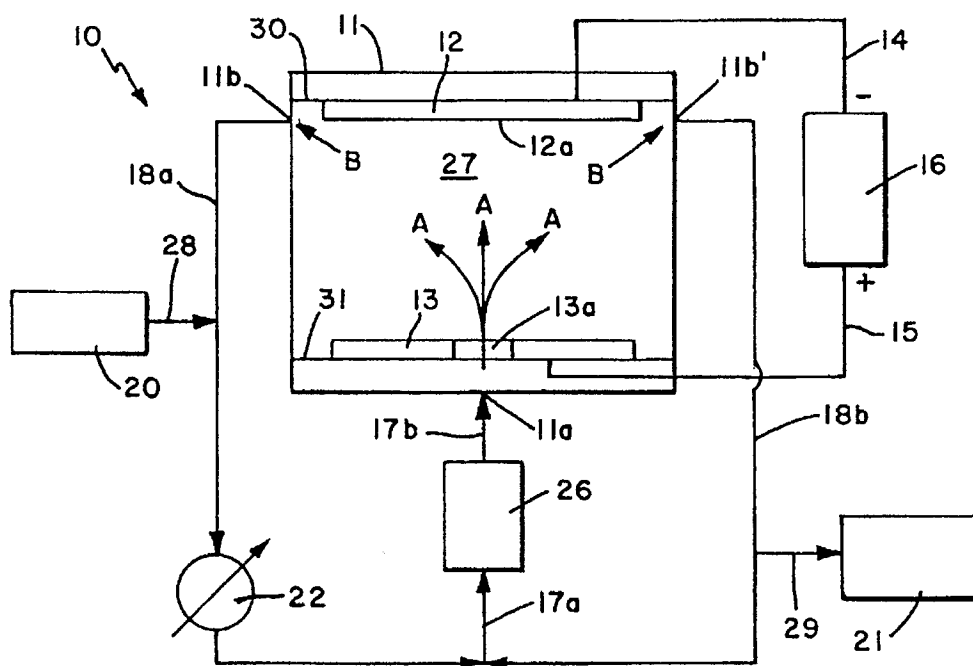


圖 10



98年8月6日修正本

## 發明專利說明書

公告本

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知, 作※記號部分請勿填寫)

※申請案號: 92104308      ※IPC 分類: C75D 3/38, 3/42  
 ※申請日期: 92年02月27日

## 壹、發明名稱:

(中文) 半導體應用之電沉積銅的缺陷減少(英文) Defect reduction in electrodeposited copper for semiconductor applications貳、發明人(共 5 人)

## 發明人 1

姓名:(中文) 約翰·柯曼德(英文) Commander, John住居所地址:(中文) 美國康乃迪克州奧倫吉馬許丘路一九三號(英文) 193 Marsh Hill Road, Orange, CT 06477, U.S.A.參、申請人(共 1 人)

## 申請人 1

姓名或名稱:(中文) 安頌股份有限公司(英文) Enthone Inc.住居所地址:(中文) 美國康乃狄格州〇六五一六西天堂·佛蘭堤奇路三五〇號(或營業所) (英文) 350 Frontage Road, West Haven, CT 06516, USA國籍:(中文) 美國 (英文) U.S.A.代表人:(中文) 1. 凱斯·諾(英文) 1.Noel, Keith F.

發明人 2

姓名：(中文) 理查·賀圖比斯

(英文) Hurtubise, Richard W.

住居所地址：(中文) 美國康乃迪克州奧倫吉馬許丘路一九三號

(英文) 193 Marsh Hill Road, Orange, CT 06477,  
U.S.A.發明人 3

姓名：(中文) 文生·潘納卡西歐

(英文) Paneccasio, Vincent

住居所地址：(中文) 美國康乃迪克州奧倫吉馬許丘路一九三號

(英文) 193 Marsh Hill Road, Orange, CT 06477,  
U.S.A.發明人 4

姓名：(中文) 林軒

(英文) Lin, Xuan

住居所地址：(中文) 美國康乃迪克州奧倫吉馬許丘路一九三號

(英文) 193 Marsh Hill Road, Orange, CT 06477,  
U.S.A.發明人 5

姓名：(中文) 科哈瑪·喬治

(英文) Jirage, Kshama

住居所地址：(中文) 美國康乃迪克州奧倫吉馬許丘路一九三號

(英文) 193 Marsh Hill Road, Orange, CT 06477,  
U.S.A.

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.美國 ; 2002/03/05 ; 10/091,106

---

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是關於半導體積體電路（IC）裝置的製造之矽晶圓的電解銅金屬化的方法，成分以及添加劑。

### 【先前技術】

製造有高電路速度、高封裝密度及低功率浪費的半導體 IC 裝置，如電腦晶片，要求在超大型積體及大型積體結構上特徵尺寸向下縮小。更小晶片尺寸及漸增的電路密度的傾向需要互接特徵最小化，但其因為增加互接電阻及有關如電致遷移的可靠度的關係嚴重地使結構的整個效能不利。

傳統上，此結構已將鋁及鋁合金用作以二氧化矽當作電介質金屬在矽晶圓上金屬化。通常，開口係在金屬化後以孔及槽的形狀在電介質中形成以形成互接。漸增的最小化正減少開口至次微米大小（如，0.5微米且更小）。

為達成裝置進一步的最小化，已導入銅取代鋁當作在晶片上形成連接線及互接之金屬。銅金屬化係在形成互接後形成。銅有較鋁低的阻抗所以同阻抗的銅線厚度可較鋁線薄。因此，以銅為基礎的互接在此裝置的製造上象徵未來趨勢。

銅可由電鍍（如無電及電解），噴鍍，電漿氣相沈積（PVD），及化學氣相沈積（CVD）而沈積於基板上。一般認為電化沈積是將銅用至該裝置的最佳方法，因為它可

(2)

提供高沈積率及低工具花費。然而，電鍍法必需符合半導體工業迫切的需要。例如，銅沈積必需是均勻且能夠完美無瑕地填入裝置中極小的溝及孔。電鍍處理也必需能夠被控制以使製程變化達最小。自酸銅鍍浴的銅沈積在電子工業中被認可當作將候選導至銅板積體電路裝置。

通常，銅電鍍包括使用能用盡的銅極或不溶的陽極藉由電解作用將銅層沈積於表面上。

不管用以沈積銅於基板表面上的方法為何，雜質可能與銅共沈積且有其它形態缺陷導入。在 IC 製造中，重要的是在電解液中不呈現雜質粒子，但雜質也許由在電鍍作業期間形成的陽極沈澱物所產生。

不利地影響經沈積銅的導電性的其它微小缺陷係源自內部空洞以及歸因於經沈積銅自包括孔及溝等特徵(features)的壁的分離之空洞。

### 【發明內容】

所以，本發明的目的是提供一種電鍍銅以填充積體電路裝置的次微米特徵有更少缺陷及經改進的表面形態之方法及成分。

所以，簡言之，本發明是針對電鍍銅沈積物於具有次微米大小特徵的半導體積體電路裝置基板上。該方法包括將基板浸入包括離子銅及有效量的缺陷減少劑的電鍍浴中；以及自該鍍浴電鍍銅沈積物於基板上以填充次微米大小的凹凸。自高填充的突出缺陷的發生，表面粗糙度，及由

(3)

於不均勻長晶的空洞被減少，且改進了遍佈晶圓的巨觀平坦性 (macro-scale planarity)。

在另一觀點，本發明是針對製備電鍍銅沈積物於具有次微米大小特徵的半導體積體電路裝置上之銅電鍍浴的濃縮液。該濃縮液有減少自高填充的突出缺陷的發生、表面粗糙度、及由於不均勻長晶的空洞、且改進遍佈晶圓的巨觀平坦性之缺陷減少劑。

#### 【實施方式】

根據本發明，一種化合物被併入有減少微小缺陷的形成的效果之電鍍浴。經沈積銅的某些缺陷可能由於銅結晶區域性不均勻的長晶而發生。申請人相信，沈積後形成的其它缺陷可歸因於沈積物的長晶及再結晶。特別是，有源自長晶之體積改變，此體積改變產生應力導致的缺陷。這些體積改變也引起沈積物自構成缺陷的孔及溝壁的分離的程度。而且隨著消除晶粒邊界，再結晶造成自發性內部空洞。

高填充指在特徵內快速自下而上的沈積，且由抑制劑 (suppressor) 及加速劑構成的兩添加劑系統建立。通常由兩部分系統建立的自下而上填充有在特徵上形成凸塊或突出表面缺陷的趨勢。本發明包括抑制此類缺陷形成的第三構成要素。此抑制的機制是以藉由在經加速成長率的地區更強力的壓制沈積物而達成的整平為基礎。

不是所有有此整平壓制能力的試劑都能減少在此所述

(4)

的多類缺陷。某些類別的化合物在此已被鑑定以減少多類缺陷。

也已注意到加到電鍍浴的這些整平化合物有藉由抑制，或至少減緩，沈積物的再結晶的速率而降低空洞的效果。本發明的缺陷減少劑成分是脂肪族多胺或聚合氮雜環類。在任一例中，它是選擇自可溶於銅電鍍浴，在電解狀況下保持它們的功能性，且在電解狀況下不產生有害的副產品，至少不是立即也不是隨後馬上，這樣的化合物。

適合的缺陷減少劑的一範例是苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺（來自紐約，Rensselear 的 BASF 公司在商標名 Lupasol SC 61B 下可得）的反應產物。

進一步適合的缺陷減少劑是 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺（來自紐約，Rensselear 的 BASF 公司在商標名 Lupasol SC 61B 下可得）的反應產物。聚乙烯基吡啶及它們的四級鹽，以及聚乙烯基咪唑及它們的鹽也適合。

如上述，本發明的缺陷減少劑有藉由抑制，或至少減緩，沈積物的再結晶的速率而降低空洞的效果。退火之後，且甚至缺乏特定經提升的溫度退火操作中，經沈積銅的各個晶粒有再結晶並成長的趨勢。圖 1 示例此長晶，在經電鍍沈積的橫截面而不用本發明的缺陷減少劑中可見到大的晶粒。如在圖 2，3 及 4 中可見，漸增本發明的缺陷減少劑的添加劑量減緩大晶粒的形成。這些圖形的沈積物在鍍浴中分別是以本發明的缺陷減少劑的 1.5 ml/L，2.0 ml/L，及 5.0 ml/L 做的。由減緩再結晶及長晶率，相信內應力在

(5)

再結晶及長晶期間被減少，該應力有顯示它們自己當作內部空洞的趨勢。因此，減少整個內部空洞。

本發明的缺陷減少劑的觀點是，相較在不用減少劑同樣條件下做的沈積物的氯化物含量增加銅沈積物的整個氯化物含量。使用本發明減少劑的沈積物的整個氯化物含量是，例如，至少大約  $2.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。在不同的實施例中，如相較在不用減少劑同樣條件下做的沈積物的氯化物含量是小於大約  $1.5 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>，使用本發明減少劑的沈積物的整個氯化物含量是，例如，至少大約  $4.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。在一實施例中，沈積物的整個氯化物含量是在大約  $4.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 及大約  $25 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 之間。在另一實施例中，經提升的氯化物含量是大於大約  $1 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>，它在不用減少劑相同條件下大於比較的沈積物。實驗結果展現包括 2.0 ml/L 的缺陷減少劑在電鍍浴中將氯化物含量自不用減少劑的  $0.34 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 增加到用減少劑的  $5.18 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。在用不同鍍浴成分的其它鍍浴及不同沈積參數中，包括 2.0 ml/L 的缺陷減少劑在鍍浴中將氯化物含量自不用減少劑的  $1.07 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 增加到用減少劑的  $18.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>，以及自不用減少劑的  $0.17 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 增加到用減少劑的  $11.6 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。更在用不同鍍浴成分的其它鍍浴及不同沈積參數中，在各別的實驗中包括 1.0 ml/L 的缺陷減少劑在鍍浴中將氯化物含量自不用減少劑大約  $0.1 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup> 增加到用減少劑的  $0.9 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>，

(6)

$1.0 \times 10^{19}$ 個原子/cm<sup>3</sup>， $1.2 \times 10^{19}$ 個原子/cm<sup>3</sup>以及 $3.0 \times 10^{19}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。

在另一觀點中，本發明的缺陷減少劑被觀測，相較於在不用減少劑相同條件下做的沈積物，增加銅沈積物的整個氮含量。使用本發明減少劑的沈積物的整個氮含量是，例如，至少大約 $1.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。在一實施例中，沈積物的整個氮含量是在大約 $1.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>及大約 $4.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>之間。實驗結果展現包括2.0 ml/L的缺陷減少劑在電鍍浴中將氮含量自不用減少劑的 $0.13 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>增加到用減少劑的 $1.11 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。在用不同鍍浴成分的其它鍍浴及不同沈積參數中，包括2.0 ml/L的缺陷減少劑在鍍浴中將氮含量自不用減少劑的 $0.53 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>增加到用減少劑的 $4.81 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>，以及自不用減少劑的 $0.21 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>增加到用減少劑的 $2.13 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。

本發明的缺陷減少劑也相信當與不用減少劑相同條件下做的沈積物相比時，增加銅沈積物的整個硫含量。沈積物的整個硫含量是，例如，至少大約 $3.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。在一實施例中，沈積物的整個硫含量是在大約 $3.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>及大約 $15.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>之間。更在另一實施例中，如較不用減少劑同樣條件下做的沈積物小於大約 $1.0 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>，沈積物的整個硫含量是至少大約 $1.5 \times 10^{18}$ 個原子/cm<sup>3</sup>。實驗結果展現包括2.0 ml/L的缺陷減少劑在電鍍浴中將硫含量自不用減少劑的 $0.38 \times 10^{18}$ 個原子

(7)

$/\text{cm}^3$ 增加到用減少劑的  $3.72 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 。在用不同鍍浴成分的其它鍍浴及不同沈積參數中，包括 2.0 ml/L 的缺陷減少劑在鍍浴中將硫含量自不用減少劑的  $1.72 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 增加到用減少劑的  $13.2 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ ，以及自不用減少劑的  $0.48 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 增加到用減少劑的  $8.12 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 。在用不同鍍浴成分的其它鍍浴及不同沈積參數中，包括 1.0 ml/L 的缺陷減少劑在鍍浴中將硫化物含量自不用減少劑大約  $0.8 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 增加到用減少劑的  $1.5 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ ， $2.5 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ ， $2.5 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 以及  $2.5 \times 10^{18}$ 個原子  $/\text{cm}^3$ 。

本發明的化合物有整平的優點。特別是，沈積金屬傾向於遵循，且事實上放大，對應於基板上特徵高度的改變，如圖 5-8 所示。本發明的化合物有在沈積物上整平效果，如圖 5-8 所示，各圖的上序列示例不用缺陷減少劑及本發明的整平劑在晶圓特徵上沈積物的表面擾動。相對的，各圖的顯微照片的下序列示例較緩的擾動，由缺陷減少劑更大的吸收而驅使的效應緩和這些位置的沈積。在那些由於溝的出現而緩和的表面地形區域中，較多的銅被沈積於此緩和的表面區域而非在不緩和的表面區域上。此產生較不用缺陷減少劑電鍍相比較的整個沈積物表面有更平的整個銅沈積物表面。由於此更平的沈積物，隨著該特徵以更整平的方式填充，整個沈積物的大小被減少。相當多的銅被沈積於此緩和的表面區域而非在不緩和的表面區域上，以致於整個沈積物較不用缺陷減少劑電鍍的整個沈積物表

(8)

面有更平的整個沈積物。所以，在待沈積的金屬量方面得到節省以及，也許更明顯地，節省填充特徵的沈積時間。在沈積物的所有位置達成最小厚度的整個沈積厚度因此較不用缺陷減少劑電鍍達成相同最小厚度所需的整個沈積物薄。

此外，對於沈積而言，由於自銅種晶層相當高的阻抗（種晶層將電流自邊緣帶至晶圓中心），銅沈積物在邊緣上較厚。由使用缺陷減少劑，改進了基板表面上經沈積銅的分佈。在一實施例中，沈積厚度大約是1微米，且該厚度遍佈沈積物各處變化不超過0.1微米，沈積厚度係自最厚點的沈積物的上表面測量到基板表面。

此整平效果進一步重大的優點是在後置沈積操作上必需移除的材料更少。例如，化學機械拋光（CMP）被用以揭露下層的特徵。本發明更平的沈積物對應於減少必需被沈積的金屬量，所以導致更少的藉由 CMP 移除。減少廢棄金屬量，且更重要地，減少 CMP 操作所需的時間。材料移除操作也不劇烈，再加上減少持續期間，使材料移除操作造成缺陷的傾向減少。

本發明的特性是減少所知的高電流密度邊緣效應。特別是，有在電流密度最高的基板的邊緣發生燃燒的傾向，燃燒減損亮度且減少產量。本發明的整平劑及缺陷減少劑減少此效應。

參考圖9，較佳的電鍍系統通常係顯示為10且被用作電鍍銅於基板12上。電鍍系統10及方法的說明是關於使用

(9)

不可溶性的陽極而電鍍矽晶圓，但那些熟知此技藝之人將了解也可電鍍其它基板。

較佳的電鍍系統 10 包含保存銅電解液 27 且由適當的材料如塑膠或其它對電解電鍍液反應遲鈍的材料之電鍍槽 11。尤其對晶圓電鍍，該槽最好是圓柱形。陰極 12 係水平地置於槽 11 的較上部分且可是任何類型的基板如具有開口如溝及孔的矽晶圓。晶圓基板 12a 典型地係覆與銅或其它金屬的種晶層以起始電鍍於晶圓基板上。可藉由 CVD，PVD 或其類似而施加銅種晶層。陽極 13 對於晶圓電鍍最好也是圓形且係水平地置於槽 11 的較低部分以形成陽極 13 及陰極 12 間の間隔。陽極 13 典型是可溶性陽極，但也可為在處理中不被消耗的不可溶性陽極。

陰極基板 12 及陽極 13 分別係由接線 14 及 15 電致連接至整流器（電源供應器）16。直流或脈衝電流的陰極基板 12 有淨負電荷以致於溶液中的銅離子在形成經電鍍銅金屬於陰極表面 12a 上的陰極基板被減少。氧化反應發生在陽極 13。陰極 12 及陽極 13 被顯示水平地放置，但也可垂直地置於槽 11 中。

電解液保存槽 19 包含銅電解液 27，該銅電解液 27 自保存槽 19 經由線路 17a，濾器 26 及線路 17b 再循環至電鍍槽 11 的入口 11a。電解液 27，隨著它進入槽中，經由陽極 13 的開口 13a 移動且如由箭頭 A 所示向上移動至電鍍槽 11 的出口 11b 及 11b'。陽極被定位在薄板 31 上。箭頭 B 顯示電解液係自保存槽 11 經由出口 11b 及 11b' 移入再循環轉移

(10)

線路 18a 及 18b。出口 11b 及 11b' 最好是接近陰極 12 的表面 12a 的邊緣且出口更好是繞著電鍍槽的周圍之連續開口以致電解液的流動撞在陰極表面上使其遍佈陰極表面是一致的，且電解液溢出開口且被導至保存槽 19 作為再循環。因此電解液流經陽極 13 的開口 13a 且向上流經槽 11 且當它離開槽 11 時撞在陰極 12 上。凸緣或薄板 30 固定陰極 12 在適當位置。如在圖中所示，電解液僅接觸陽極 13 的較上側及陰極 12 的較下側。出口電解液被再循環至保存槽 19。在電鍍系統將陰極基板 12 電鍍一層銅的操作期間，電解液 27 最好是連續地經由保存槽 19 及電鍍槽 11 再循環。此在系統中形成實質上均勻的電解液成分且有助於基板電鍍的整個有效性。

銅電鍍浴也許根據待被電鍍的基板及想要的類型銅沈積物而廣泛地變化。酸浴較佳且示範銅電鍍浴因為它展示有效性而有大約 15 至 19 g/l 的銅離子濃度及 59 至 75 g/l 的五水硫酸銅濃度。硫酸以大約 150 至 225 g/l 的量出現。氯離子也許也以直到 90 mg/l 的水準而用在浴中。該鍍浴最好包含有機添加劑系統如加速劑，抑制劑，及其它缺陷減少劑。

在電鍍系統 10 的操作期間，當整流器 16 被加能量時，銅金屬被鍍在陰極基板 12 的表面 12a 上。可使用脈衝電流，直流電，反向周期性電流或其它適當的電流。電解液的溫度可使用加熱/冷卻器 22 維持，藉此電解液 27 係自保存槽 19 移出且流經線路 23、加熱/冷卻器 22 且接著經由線路

(11)

24再循環至保存槽19。

處理的選擇特性是如美國專利案號6,024,856說明，當預定操作參數（條件）符合且新電解液在同時或移除之後以實質上相同的量被加到該系統時，藉由自該系統移除一部分的電解液而控制電鍍系統。新電解液最好是含所有維持電鍍浴及系統所需的材料之單一液體。加入/移除系統維持具有加強電鍍效果如固定電鍍特性的穩定狀態固定電鍍系統。用此系統及方法，電鍍浴達到浴成分實質上是穩定狀態值的穩定狀態。對於晶圓電鍍處理，電解液中銅濃度最好被維持在大約3 g/l內，2 g/l尤佳且1 g/l或更低想要的銅濃度更佳。用以做電解液的銅及包含溶液的銅最好是硫酸銅。

現在參考圖10，其顯示另一電鍍系統10，電鍍系統10除了不使用保存槽19以外是類似於圖9的電鍍系統。因此，電鍍槽11有由間隔分離的水平地放置之陰極12及陽極13在其內。槽中的電解液27係經由槽循環且經由出口18a及18b移出。自槽的出口係經由線路17a，濾器26及線路17b再循環至槽的入口在入口11a進入槽11中。進入槽之電解液的流動係由箭頭A顯示且電解液流至出口11b及11b'通過陰極12如箭頭B所示。陽極13有中心開口13a。

當到達預定操作參數時，自該設備經由線路29將電解液27移入槽或容器21且槽20中含溶液的銅係經由線路28饋入出口線路18a。加熱器或冷卻器22係在線路18a中如示地使用。

(12)

本發明也許係使用多種銅鍍浴而實現。電解液鍍浴包括酸性鍍浴及鹼性鍍浴。各種銅電鍍浴係在由 F. A. Lowenheim, John Reily & Sons 公司, 1974年, 名為現代電鍍的書第183-203頁中說明。示範鍍浴包括氟硼酸銅, 焦磷酸銅, 氰化銅, 磷酸銅以及其它銅金屬錯合物如硫酸甲烷且較佳的銅電鍍浴在酸性溶液中包含硫酸銅。銅及酸的濃度也許在廣泛的限制上變化。對於銅或銅離子, 構成成分通常根據酸濃度自10 g/L 的等級變化至50g/L 的等級, 且甚至到飽和。例如, 在一實施例中, 銅離子濃度大約是17 g/L, 其中  $H_2SO_4$  濃度大約是180 g/L。在另一實施例中, Cu 濃度大約是10 g/L。酸性溶液典型是量直到大約300 g/l 的硫酸。氯離子也許以直到大約200 mg/l 的水準用在鍍浴中。

各種添加劑典型是用在鍍浴中以提供想要的表面完成鍍銅金屬。通常超過一種添加劑被使用, 各添加劑形成想要的功用。添加劑通常用以開始由下至上填充互接特徵以及改進鍍金屬外表(亮度), 結構及物理特性如電致導電性。特別的添加劑(通常是有機添加劑)被用作晶粒修飾, 樹狀長晶的抑制以及改進覆蓋及均鍍能力(covering and throwing power)。典型用在電鍍的添加劑係在包括如上述的現代電鍍的一些參考中討論。特別想要的添加劑系統使用芳香族或脂肪族四級胺, 聚硫化物化合物, 聚亞胺以及聚醚的混合物。其它添加劑包括類金屬, 如硒, 碲及硫化合物。

(13)

電解條件如電流濃度，所用的電壓，電流密度，及電解液溫度基本上是與習知的鍍銅法相同。例如，鍍浴溫度典型大約是室溫如大約 20-27° C，但也可提升直到 40° C 或更高的溫度。電流密度典型大約是直到 100 安培每平方英尺 (ASF)，典型大約 2 至 40 ASF。最好使用陽極對陰極大約 1：1 的比例，但此也許也自大約 1：4 廣泛地變化到 4：1。該處理也可使用由攪動或最好由循環再循環電解液經由槽的循環流動供應之電鍍槽中的混合物。在如圖所示的較佳設備中，經由電鍍槽的流動以小於大約 1 分鐘典型小於 30 秒，如 10-20 秒的槽中提供電解液的停留時間。

前面僅是關於已僅提供作為示例的有限實施例。本發明的範圍意欲由所附申請專利範圍定義且在不違背本發明的範圍下而可對以上實施例做修改。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1-4 是缺陷減少劑量自 0 ml/L 至 1.5 ml/L 增加到 2.0 ml/L 至 5.0 ml/L 的銅沈積物的四個橫截面的 50,000X 顯微照片。

圖 5 及 6 是在沈積期間以連續時間間隔攝得的銅沈積物的橫截面的 120,000X 顯微照片。

圖 7 及 8 是在沈積期間以連續時間間隔攝得的銅沈積物的橫截面的 25,000X 顯微照片。

圖 9 及 10 是實行本發明的方法之另一電鍍系統的概要表述。

[符號說明]

(14)

- 10 電 鍍 系 統
- 11 電 鍍 槽
- 11 a 入 口
- 11 b 出 口
- 11 b' 出 口
- 12 基 板
- 12 a 晶 圓 基 板
- 13 陽 極
- 13 a 開 口
- 14 接 線
- 15 接 線
- 16 整 流 器
- 17 a 線 路
- 17 b 線 路
- 18 a 再 循 環 轉 移 線 路
- 18 b 再 循 環 轉 移 線 路
- 19 電 解 液 保 存 槽
- 21 容 器
- 22 加 熱 / 冷 卻 器
- 23 線 路
- 26 濾 器
- 27 銅 電 解 液
- 27 銅 電 解 液
- 28 線 路
- 29 線 路
- 30 薄 板

I316976

(15)

31 薄板

## 肆、中文發明摘要

發明之名稱：半導體應用之電沈積銅的缺陷減少

一種電鍍銅沈積物於具有次微米大小徵的半導體積體電路裝置基板上之方法，以及形成對應的電鍍浴之濃縮液。基板係浸入包括離子銅及有效量的缺陷減少劑的濃縮液形成的電鍍浴中，且自該鍍浴電鍍銅沈積物於基板上以填充次微米大小的凹凸。自高填充(superfilling)的突出缺陷的發生，表面粗糙度，及由於不均勻長晶的空洞被減少，且改進了遍佈晶圓的巨觀平坦性。

## 伍、英文發明摘要

發明之名稱：

DEFECT REDUCTION IN ELECTRODEPOSITED  
COPPER FOR SEMICONDUCTOR APPLICATIONS

A method for electroplating a copper deposit onto a semiconductor integrated circuit device substrate having submicron-sized features, and a concentrate for forming a corresponding electroplating bath. A substrate is immersed into an electroplating bath formed from the concentrate including ionic copper and an effective amount of a defect reducing agent, and electroplating the copper deposit from the bath onto the substrate to fill the submicron-sized reliefs. The occurrence of protrusion defects from superfilling, surface roughness, and voiding due to uneven growth are reduced, and macro-scale planarity across the wafer is improved.

(16)

**拾、申請專利範圍**

1. 一種電鍍銅沈積物於具有包括次微米大小特徵 (features) 的電致互接特徵之半導體積體電路裝置基板上以致於表面有次微米大小凹凸在其中的方法，該方法包含：

將半導體積體電路裝置基板浸入包括離子銅、抑制劑、加速劑、及有效量的缺陷減少劑的電鍍浴中；以及

自該鍍浴電鍍銅沈積物於半導體積體電路裝置基板上以藉由快速自下而上沈積於凹凸內而高填充次微米大小的凹凸，藉此自高填充的突出缺陷的發生，表面粗糙度，及由於不均勻長晶的空洞被減少，且改進了遍佈半導體積體電路裝置基板的巨觀平坦性；

其中缺陷減少劑係選自由以下所構成之群組：a) 苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物、b) 苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物、及 c) 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中沈積物有大約1微米且遍佈沈積物各處變化大約不超過0.2微米的沈積厚度，沈積厚度係自最厚點的沈積物的上表面測量到基板表面。

3. 如申請專利範圍第1項的方法，包含藉由化學及機械作用移除一部分銅沈積物以產生整平的基板，其中待移除的銅沈積物量小於以不用該缺陷減少劑電鍍的比較基板藉由化學及機械作用以產生整平的基板而必需移除的銅沈

(17)

積物量。

4.如申請專利範圍第1、2或3項的方法，其中缺陷減少劑是苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

5.如申請專利範圍第1、2或3項的方法，其中缺陷減少劑是苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物。

6.如申請專利範圍第1、2或3項的方法，其中缺陷減少劑是1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

7.一種電鍍銅沈積物於具有包括次微米大小特徵的電致互接特徵之半導體積體電路裝置基板上以致於表面有次微米大小凹凸在其中的方法，該方法包含：

將基板浸入包括離子銅、抑制劑、加速劑、及有效量的缺陷減少劑的電鍍浴中，該缺陷減少劑減少銅沈積物的長晶及再結晶速率，藉此減少銅沈積物內的內部空洞的形成；以及

自該鍍浴電鍍銅沈積物於基板上以藉由快速自下而上沈積於凹凸內而高填充次微米大小的凹凸，該沈積隨後以經減少的速率經歷再結晶及長晶且因此減少內部空洞的濃度；

其中缺陷減少劑係選自由以下所構成之群組：a) 苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物、b) 苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物、及 c) 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

8.如申請專利範圍第7項的方法，其中缺陷減少劑是苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

(18)

9.如申請專利範圍第7項的方法，其中缺陷減少劑是苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物。

10.如申請專利範圍第7項的方法，其中缺陷減少劑是1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

11.一種電鍍銅沈積物於具有包括次微米大小特徵的電致互接特徵之半導體積體電路裝置基板上以致於表面有次微米大小凹凸在其中的方法，該方法包含：

將基板浸入包括離子銅、抑制劑、加速劑、及有效量的缺陷減少劑的電鍍浴中，該缺陷減少劑導致較在相同條件下但不用缺陷減少劑做的沈積物具有經提升的氯化物含量的銅沈積物；以及

自該鍍浴電鍍銅沈積物於基板上以高填充次微米大小的凹凸，該沈積有該經提升的氯化物含量；

其中缺陷減少劑係選自由以下所構成之群組：a) 苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物、b) 苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物、及 c) 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物，其中沈積物中經提升的氯化物含量至少大約是  $2.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。

12.如申請專利範圍第11項的方法，其中沈積物中經提升的氯化物含量至少大約是  $4.0 \times 10^{19}$  個原子/cm<sup>3</sup>。

13.如申請專利範圍第11項的方法，其中沈積物較在相同條件下但不用缺陷減少劑做的該沈積物有經提升的氮含量。

14.如申請專利範圍第13項的方法，其中沈積物中經

(19)

提升的氮含量至少大約是  $1.0 \times 10^{18}$  個原子 /  $\text{cm}^3$ 。

15. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中沈積物較在相同條件下但不用缺陷減少劑做的該沈積物有經提升的硫含量。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中沈積物中經提升的硫含量至少大約是  $3.0 \times 10^{18}$  個原子 /  $\text{cm}^3$ 。

17. 一種濃縮液，係用於製備將銅沈積物電鍍於具有包括次微米大小特徵的電致互接特徵之半導體積體電路裝置基板上以致於表面有次微米大小凹凸在其中之銅電鍍浴，該濃縮液包含銅離子、抑制劑、加速劑、及缺陷減少劑，該缺陷減少劑減少自高填充的突出缺陷的發生，表面粗糙度，及由於不均勻長晶的空洞，且改進了遍佈晶圓的巨觀平坦性；

其中缺陷減少劑係選自由以下所構成之群組：a) 苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物、b) 苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物、及 c) 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

18. 如申請專利範圍第 17 項的濃縮液，其中缺陷減少劑是苯甲氯及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

19. 如申請專利範圍第 17 項的濃縮液，其中缺陷減少劑是苯甲氯及聚伸乙亞胺的反應產物。

20. 如申請專利範圍第 17 項的濃縮液，其中缺陷減少劑是 1-氯甲基萘及羥乙基聚伸乙亞胺的反應產物。

- 陸、(一)、本案指定代表圖為：第 4 圖  
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無