



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201224202 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100138482

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C23C18/31 (2006.01)**

C23C18/52 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 美國

12/916,427

(71)申請人：蘭姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：寇力克斯 亞圖 KOLICS, ARTUR (HU)

(74)代理人：許峻榮

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

金屬沉積之溶液及方法

SOLUTIONS AND METHODS FOR METAL DEPOSITION

(57)摘要

本發明之一實施態樣為如針對製造電子裝置之用以沉積金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。本發明之又另一實施態樣為製造電子裝置的方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201224202 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100138482

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C23C18/31 (2006.01)**

C23C18/52 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/29 美國

12/916,427

(71)申請人：蘭姆研究公司 (美國) LAM RESEARCH CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：寇力克斯 亞圖 KOLICS, ARTUR (HU)

(74)代理人：許峻榮

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

金屬沉積之溶液及方法

SOLUTIONS AND METHODS FOR METAL DEPOSITION

(57)摘要

本發明之一實施態樣為如針對製造電子裝置之用以沉積金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。本發明之又另一實施態樣為製造電子裝置的方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於如積體電路的電子裝置之製造；更具體而言，本發明有關於用於電子裝置的金屬及／或金屬合金之沉積的沉積溶液。

【先前技術】

濕式化學處理已成為廣泛採用來處理使用銅金屬化的電子裝置。如無電沉積(electroless deposition, ELD)及電化學電鍍(electrochemical plating, ECP)的濕式化學處理係用於溝槽之鑲嵌及雙鑲嵌銅填充物、沉積頂蓋或阻障層、沉積黏著層、沉積晶種層、及其他沉積處理。眾多使用各種沉積溶液的已建立之沉積處理存在且用來製造此裝置。

本發明人已完成一或更多可能與沉積溶液有關的發現，該沉積溶液適用於可用來製造電子裝置的如金屬及／或金屬合金之濕式化學沉積的應用。一或更多沉積溶液可提供超過現存沉積溶液的一或更多改善效果。

【發明內容】

本發明有關於電子裝置之製造。本發明之一實施態樣為如用以沉積製造電子裝置之金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。本發明之又另一實施態樣為製造電子裝置的方法。

吾人應理解本發明在其應用方面並不侷限於下列描述中所提出的建構細節及成分配置。本發明可具有其他實施例且能以各種方式實施及執行。此外，吾人應理解於此運用的措辭及用語係為了描述之目的且不應被視為侷限性。

就其本身而言，熟悉本技藝者將察知本揭露內容所依據的概念可輕易用作執行本發明之態樣的其他結構、方法、及系統之設計的基礎。因此，重要的是在此相等解釋意義不悖離本發明之精神及範圍的情況下，申請專利範圍係視為包含此均等解釋意義。

【實施方式】

對於下列所定義的用語，除非在申請專利範圍中或在本說明書中之他處賦予不同定義，否則均將使用該等定義。無論是否明確指示，所有數值均於此定義為受到用語「大約」所修飾。用語「大約」通常意指在本技術領域中具有通常技藝者將視為與所述值相等以產生實質上相同性質、功能、結果等的數量範圍。

由低值及高值所指出的數值範圍係定義成包含數值範圍內所納入的所有數目及數值範圍內所納入的所有次範圍。例如，10 至 15 的範圍包含但不侷限於：10、10.1、10.47、11、11.75 至 12.2、12.5、13 至 13.8、14、14.025、及 15。

用語「金屬」此處用以意指元素週期表中的金屬元素及／或包含一或更多與至少一其他元素混合之金屬元素的金屬合金。金屬及金屬合金具有如高導電性的來自元素週期表之金屬元素的一般性質。

以下將討論本發明之實施例的操作，主要在處理用來製造積體電路的如矽晶圓之半導體晶圓的情況下。積體電路的金屬化層可涉及如形成在鑲嵌或雙鑲嵌介電結構中的銅之金屬線，且可具有包含如鈷及如鎳之化學元素的沉積頂蓋。選擇性地，介電質為如碳摻雜矽氧化物(SiOC:H)的低 k 介電材料。然而，吾人應理解依據本發明之實施例可用於其他半導體裝置、非銅金屬、包含非鈷及非鎳的元素之金屬、及非半導體晶圓的晶圓。

本發明之一或更多實施例包含如水溶液的沉積溶液以於基板上形成金屬。該溶液包含用於沉積的金屬離子及一或更多 pH 調節劑。沉積溶液中的金屬離子可由一或更多金屬鹽提供。一或更多 pH 調節劑係選自包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 之官能基

的化學化合物之群組，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同並代表氫、烷基、芳香族羥基、及／或烷芳香族羥基。烷基包含通式 C_nH_{2n+1} 且芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。本發明之一或更多實施例的 pH 調節劑之具體實例包含但不侷限於：胍 $(NH_2)(H_2N)C=NH$ (CAS # 113-00-8)；1,1,3,3-四甲基胍 $(CH_3CH_3N)(CH_3CH_3N)C=NH$ (CAS # 80-70-6)、三氮雙環癸烯 $C_7H_{13}N_3$ (CAS # 5807-14-7)；其他胍衍生物；及其混合物。依據本發明之一或更多較佳實施例的沉積溶液包含具有較如氫氧化四甲銨的 pH 調節劑為低之毒性的 pH 調節劑。

本發明之一或更多實施例的沉積溶液可包含無電沉積溶液，用於在不需要施加外來電流的情況下受到化學驅動以沉積金屬的氧化還原反應。對於無電沉積溶液而言，金屬離子具有適於參與無電反應以藉由無電沉積來形成金屬的性質。

用於無電沉積的本發明之實施例可更包含一或更多還原劑且選擇性地包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、一或更多界面活性劑、及一或更多添加劑。無電沉積技術之描述可於 Kolics et al. 的美國專利第 6,794,288 號及 Kolics et al. 的美國專利第 6,911,067 號中尋得；該等專利全部內容係整體併於此作為參考。所有該等參考文獻由本發明之受讓者共同擁有。

用於本發明之一或更多實施例的沉積處理可包含電化學電鍍溶液，用於藉由施加外來電流加以驅動以沉積金屬的氧化還原反應。對於電化學電鍍溶液而言，金屬離子具有適於參與電化學電鍍反應以藉由電化學電鍍來形成金屬的性質。作為選項，用於電化學電鍍的本發明之實施例可更包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、一或更多界面活性劑、及一或更多添加劑。

吾人應理解選定一或更多 pH 調節劑之總量使足以提供沉積溶液的預期 pH。該總量某種程度上將由沉積溶液的預期 pH、pH 調節劑的化學性質、及沉積溶液之其他成分的總量及化學性質所決定。總之，一或更多 pH 調節劑之有效總量係包括於內以產生用

於沉積溶液及／或用以溶解金屬鹽的預期 pH。依據本發明之一或更多實施例，pH 調節劑產生用於沉積溶液的自 4.5 至 14 之 pH 及於此納入的所有數值與次範圍。依據本發明之一或更多其他實施例，pH 調節劑產生用於沉積溶液的自 8 至 11.5 之 pH 及於此納入的所有數值與次範圍。

本發明之一實施例為包含胍及／或胍衍生物的無電沉積溶液以提供用於無電沉積溶液的 4.5 至 14 之 pH。更具體而言，胍及／或胍衍生物係包含於能將無電沉積溶液之 pH 提升至 4.5 至 14 的範圍中的數值及於此納入之所有數值與次範圍的總量中。依據本發明之實施例，無電沉積溶液之 pH 為自約 8 至約 11.5 之數值。

各種金屬離子可適用於本發明之實施例。依據本發明之一實施例，金屬離子包含鈷及／或鎳的離子。在其他實施例中，金屬離子可包含或亦可包含銻、砷、鎘、鉻、銅、金、鈾、鉍、鐵、鉛、錳、鉬、鐵、鈮、鉑、銻、鈦、銀、錫、鎢、鋅、或其混合物。

作為選項，本發明之一或更多實施例可具有包含第一金屬離子及第二金屬離子的金屬離子。第一金屬離子與第二金屬離子不同。第二金屬離子係選自週期表第四週期、週期表第五週期、及週期表第六週期。對於本發明之一或更多實施例而言，第二金屬離子實例包含但不侷限於：鉻、鎳、銅、鋅、鉬、鈦、銻、鈮、銀、鎘、鈾、錫、銻、鎢、銻、鐵、鉍、鉑、金、鈮、及鈹。

配製本發明之一或更多實施例的沉積溶液以便形成金屬、金屬合金、或金屬複合膜。本發明之實施例的合適金屬薄膜之實例包含但不侷限於：銅、鈷、鎳、鈷鎢、及鈷鎢磷。

各種還原劑可適用於本發明之實施例。更具體而言，依據本發明之一或更多實施例的無電沉積溶液包含還原劑以藉由無電沉積反應形成金屬。本發明之實施例的還原劑實例包含但不侷限於：一或更多烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，具有通式： $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ ，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基且 n 為連接至胺硼烷的烷基數，其中 n 可為 0、1、2、及 3。還原劑之

額外實例包含但不侷限於：次亞磷酸鹽、硼烷、硼氫化物、聯銨、二甲基胺硼烷、次亞磷酸二甲基胺硼烷、醛、抗壞血酸鹽、及硫代硫酸鹽之至少一者。選擇性地，還原劑包含以選自由次亞磷酸、次亞磷酸之無鹼金屬鹽、及次亞磷酸之錯合物所組成的群組之化合物形式引進沉積溶液中的次亞磷酸鹽。作為另一選項，諸如但不侷限於鈦(III)、錳(II)、銅(I)、鈷(II)的一或更多金屬離子還原劑可用於本發明之一或更多實施例中。本發明之一或更多實施例包含以自每公升約 0.1 公克至每公升約 10 公克的範圍內之總量出現在無電沉積溶液中之一或更多還原劑。

本發明之一或更多實施例更包含至少一錯合劑。眾多化合物係適用為本發明之實施例中的錯合劑。用於本發明之實施例的錯合劑之名單包含但不侷限於：檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸。作為選項，可將錯合劑引進沉積溶液中作為諸如但不侷限於檸檬酸、酒石酸、焦磷酸、或其混合物之一或更多酸。選擇性地，本發明之一或更多實施例可使用諸如但不侷限於羧酸、羥基羧酸、胺基酸、膦酸、植酸、及其組合的錯合劑。本發明之一或更多實施例的額外錯合劑係列示於：Stability Constants Database and Mini-SCDatabase, IUPAC and Academic Software, Version 5.3, 2003, Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, UK；或 National Institute of Standards and Technology Standard Reference Database 46, Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, compiled by R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, Version 7.0 for Windows, 2003, U.S. National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD 20899，該等參考文獻全部係整體併於此作為用於所有目的之參考。本發明之一或更多實施例包含無電沉積溶液中以自每公升約 0.1 公克至每公升約 150 公克的範圍內之總量之一或更多錯合劑。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液可更包含緩衝劑。緩衝劑用來協助將沉積溶液之 pH 維持在諸如對於沉積較佳之 pH

範圍內。各種化合物可用作緩衝劑。硼酸通常用作將 pH 維持在 8 至 10 範圍內之緩衝劑。

作為選項，本發明之一或更多實施例可包含沉積溶液，該沉積溶液亦包含一或更多亦名為界面活性劑的表面活性劑。為了減少表面粗糙度或改變沉積薄膜中的微粒尺寸，可將界面活性劑添加至沉積溶液。因為陽離子劑可能明顯阻礙無電沉積處理，所以陰離子及／或非離子表面活性劑較佳。

選擇性地，依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含合金化促進劑，其增加薄膜中的合金元素之相對總量並使得薄膜結構更加不定形。此成分可由與鈷離子形成高度穩定之錯合物的錯合劑所代表。建議此劑之錯合劑穩定度超過 10^{10} 。該等輔助錯合劑必須以明顯小於主要錯合劑的總量來使用。本群組的其他輔助成分為乙烯基二胺四乙酸、N,N,N'-羥基乙烯基乙烯基-二胺三乙酸、及熟悉本技藝者所知悉的其他相似化合物。

Tsuda 及 Ishii (美國專利第 4,636,255 號)顯示添加濃度約 4-12 mmol/l 的 N,N,N'-羥基乙烯基乙烯基-二胺三乙酸可顯著增加鎳磷 (NiP) 沉積中的磷含量。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含用於如銅基板之基板的腐蝕抑制劑。為了在最初沉積期間使銅腐蝕減至最小，可將腐蝕抑制劑添加至沉積溶液。然而，該等化合物應以不損害本發明之實施例的目的之總量來添加。此腐蝕抑制劑之實例包含但不侷限於：無機磷酸鹽、矽酸鹽、及長鏈烷基膦酸，然而亦可使用且熟悉本技藝者所知悉的其他化合物。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含沉積加速劑。為了在不改變薄膜組成的情況下改變沉積速率，可將沉積加速劑添加至溶液。此一加速劑為硼酸，然而亦可使用其他於本技術領域中已知的化合物。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液為水溶液。較佳而言，用於溶液的水為如典型地用來製造半導體裝置者的高純度去離子水。

作為選項，依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含一或更多亦名為助溶劑的水溶性溶劑。眾多化合物適用為本發明之實施例中的助溶劑。用於本發明之實施例的助溶劑之名單包含但不侷限於：一級醇、二級醇、三級醇、聚醇、乙二醇、二甲基亞碲、丙烯碳酸鹽、及其組合。本發明之一些實施例包含以自每公升約 1 公克至每公升約 800 公克之範圍內的總量存在於無電沉積溶液中之一或更多水溶性溶劑。

沉積溶液之一或更多實施例亦包含一或更多添加劑，例如：實質上如上述的錯合劑、實質上如上述的腐蝕抑制劑、實質上如上述的表面活性劑、實質上如上述的還原劑(用於無電沉積)、及實質上如上述的助溶劑。這意指本發明之額外實施例係藉由沉積溶液中所提供的該等添加劑及／或其他添加劑之組合而加以描述。更具體而言，添加劑及添加劑之組合產生具有定義沉積溶液之相異實施例的相異組成之沉積溶液。選定添加劑之組合及添加劑之總量使得沉積溶液在沉積適用於如製造電子裝置之應用的金屬層方面有效。

本發明之另一實施例為用以處理積體電路基板的無電沉積溶液。該無電沉積溶液包含：胍及／或胍衍生物，以提供 4.5 至 14 及於此所納入的所有數值及次範圍的無電沉積溶液之 pH；至少一金屬鹽；還原劑；錯合劑；腐蝕抑制劑；表面活性劑；及助溶劑。將各溶液成份及各成分總量包含在內以使無電沉積溶液對於積體電路基板上的無電沉積有效。以上呈現針對本發明之實施例的溶液成份之性質及化合物的額外描述。

在已描述依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液成分後，謹思考基於使用一或更多前述溶液的依據本發明之一或更多例示性實施例的方法之步驟。

以下將討論下列本發明之一或更多實施例，主要在用以針對半導體裝置之積體電路中的銅互連沉積如含鈷、鎳、及／或鎢金屬層之金屬層以形成阻障層的沉積溶液之情況下。然而，吾人應理解依據本發明之實施例可用於含鈷、鎳、及／或鎢阻障層以外

的沉積溶液及銅互連以外的應用。

依據本發明之一或更多實施例，該方法包含以下更加詳述的三步驟。選擇性地，所有這些步驟可同時發生。

二價鈷的氫氧化物 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 及二價鎳的氫氧化物 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 為輕微解離的鹼且因此其難溶於水中。就一般形式而言，氫氧化物與水的反應可如下表示：



吾人應理解本發明之實施例並不侷限於使用金屬氫氧化物作為金屬源。

步驟 1

依據本發明之一或更多實施例，如氫氧化鈷及氫氧化鎳的金屬氫氧化物在水中之溶解度係藉由溶解錯合劑溶液中的金屬氫氧化物而顯著增進，其中 Ni 及 Co 之氫氧化物溶液係藉由使氫氧根離子 OH^- 移位至如上述者的單或多牙錯合劑之配位子的外部界限以外而獲得。已知氫氧化鈷及氫氧化鎳於酸性溶液中不穩定。錯合劑作為其酸之使用可加速金屬溶解。

對於更包含藉由無電沉積而沉積如鎢之額外金屬的本發明之實施例而言，該方法可更包含使用鎢氧化物作為沉積溶液的鎢源。依據本發明之一或更多實施例，三氧化鎢係藉由使用包含具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})(\text{R}_3\text{R}_4\text{N})\text{C}=\text{N}-\text{R}_5$ 之官能基的一或更多化合物之高度鹼性溶液加以轉變成可溶性鎢酸鹽離子，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。作為鹼性溶液的選項，烷基包含通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，且其中芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。對於本發明之一或更多實施例而言，鹼性溶液包含胍、胍衍生物、或其混合物。依據本發明之一或更多實施例，鹼性溶液實質上無鹼性元素、實質上

無鹼、且實質上無如烷基、芳香族羥基、及烷芳香族羥基銨氫氧化物的銨氫氧化物。

步驟 2

本例示性處理之第二步驟包含基於鎢氧化物 WO_3 、如 $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ 的磷鎢酸、或鎢酸、以及基於使用具有其他氧化程度的鎢化合物而製備錯合物組成物。選擇性地，錯合物組成物可基於如銨鎢酸鹽的實質上任何非鹼金屬鎢酸鹽。鎢之存在對於一些應用而言明顯改善沉積薄膜之抗腐蝕性質。本發明之實施例排除使用如 Na_2WO_4 的鎢酸之鹼金屬鹽。

如以上已提及，與選擇用於無電沉積的工作介質之成分有關的問題之一為：當鎢氧化物將用於處理中時，鎢氧化物實際上不溶於水及酸中，且因此不能直接轉變成酸(即經由直接與水反應)。然而，若將三氧化鎢溶解於高度鹼性溶液中，則其可轉變成可溶性鎢酸鹽離子。對於本發明之一或更多實施例而言，高度鹼性溶液包含具有一官能基的一或更多化合物，該官能基具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})(\text{R}_3\text{R}_4\text{N})\text{C}=\text{N}-\text{R}_5$ ，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。作為鹼性溶液的選項，烷基包含通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 且其中芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。對於本發明之一或更多實施例而言，鹼性溶液包含胍、胍衍生物、或其混合物。

步驟 3

對於塗覆薄膜之沉積而言，將上述 Co、Ni、或 W 鹽的溶液混合並維持於 20°C 至 100°C 範圍內的溫度下。沉積薄膜可包含例如： $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.04}\text{B}_{0.001}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.0436}\text{B}_{0.004}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{P}_{0.08}$ 、或其他適用於如針對半導體

裝置之積體電路中之銅互連形成阻障層的化合物。

依據本發明之一或更多實施例，金屬離子係引進沉積溶液中當作選自由諸如但不侷限於金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、金屬氫氧化物、及其混合物的水溶性金屬鹽所組成之群組的已溶解之金屬離子鹽。

選擇性地，依據本發明之實施例的沉積溶液包含金屬離子，其包含第一金屬離子及第二金屬離子。第一金屬離子及第二金屬離子相異。若第二金屬離子包含鎢，則將鎢引進沉積溶液中當作鎢氧化物、鎢磷酸、鎢酸、或其混合物。

本發明之一或更多實施例包含用於金屬無電沉積的沉積溶液。金屬為具有 2% 至 14% 之含磷量及 0.5% 至 5% 之含鎢量的鈷鎢磷合金薄膜。無電沉積溶液包含實質上如上述的 pH 調節劑、鈷離子、鎢離子、用於鈷離子及鎢離子的次亞磷酸還原劑、作為用於鈷離子及鎢離子之錯合劑的檸檬酸、及緩衝劑。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，例如一或更多實質上如上述用於金屬之無電沉積之沉積溶液。該金屬包含用於形成半導體裝置之積體電路中之銅互連的阻障層，且係由選自 $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.0436}\text{B}_{0.004}$ 、及 $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{P}_{0.08}$ 所組成之群組的材料形成。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，例如包含實質上如上述的 pH 調節劑及金屬離子的一或更多沉積溶液。該沉積溶液更包含還原劑以藉由無電沉積而形成金屬。還原劑包含通式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}_{3-n}\text{BH}_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3；次亞磷酸鹽；聯銨；次亞磷酸二甲基胺硼烷；或其混合物。作為另一選項，可使用諸如但不侷限於 Ti(III) 、 Mn(II) 、 Cu(I) 、及 Co(II) 的金屬離子還原劑。沉積溶液更包含選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組之至少一錯合劑，且該錯合劑係引至沉積溶液中當作酸。沉積溶液亦包含緩衝劑。沉積溶液之 pH 係自

4.5 至 14，包含於此所納入的所有範圍、次範圍、及數值。金屬離子係引至沉積溶液中作為包含金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、或金屬氫氧化物的已溶解之金屬離子鹽。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，其包含實質上如上述的 pH 調節劑及金屬離子。沉積溶液更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，且錯合劑係引至沉積溶液中當作酸。沉積溶液亦包含緩衝劑。沉積溶液之 pH 係自 4.5 至 14，包含於此所納入的所有範圍、次範圍、及數值。金屬離子係引至沉積溶液中作為包含金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、或金屬氫氧化物的已溶解之金屬離子鹽。

本發明之一或更多實施例提供用於無電沉積的無鹼金屬之沉積溶液或用於電化學電鍍的無鹼金屬之沉積溶液。本發明之一或更多實施例可使得具有以下可能性：減少沉積溶液中的高揮發性、污染性、及毒性成分總量；提供前述具有減少之毒性的溶液；改善沉積薄膜的抗腐蝕性質；使具有高氧化程度的沉澱金屬離子總量達到最小；排除或最小化使用具有形成可能損害已沉積金屬薄膜性質的凝膠及其他各種膠狀聚集物之傾向的溶液；使吾人得以：使用處於改善已沉積薄膜品質之最佳濃度的錯合劑、允許形成無鹼金屬成分的平滑塗覆薄膜、提供前述適用於形成半導體基板上的阻障／頂蓋層的塗覆薄膜、並提供形成無鹼金屬塗覆薄膜及以降低之成本製造 IC 裝置的方法。

本發明之一或更多實施例提供比使用如四烷基銨氫氧化物之 pH 調節劑的沉積溶液為濃之沉積溶液。更具體而言，本發明之一或更多實施例使用以明顯比四烷基銨氫氧化物高的莫耳濃度所得的例如四甲基胍之 pH 調節劑。pH 調節劑之較高莫耳濃度使得能使用較濃的沉積溶液。因此，本發明之一或更多實施例的益處為使用較高的沉積溶液濃度可產生基於每晶圓的費用減少及更容易的處理控制。

本發明之一或更多實施例可用以取代包含作為 pH 調節劑之

氫氧化四甲銨的電化學電鍍溶液及／或無電沉積溶液。使用本發明之一或更多實施例的可能益處為：本發明之一或更多實施例的 pH 調節劑具有明顯低於氫氧化四甲銨的 pH 調節劑的毒性。更具體而言，因為本發明之較佳實施例使用具有低於氫氧化四甲銨毒性的 pH 調節劑，所以本發明之一或更多實施例將在依據本發明之實施例的沉積溶液製備方面及沉積溶液方面，表現出較低毒性及減少的危害。使用如胍及／或一或更多胍衍生物之 pH 調節劑的本發明之實施例不具有高毒性，且不表現對於氫氧化四甲銨及／或其他毒性 pH 調節劑而言可能發生之關於皮膚吸收及吸入的危險性。

在前述說明中，本發明已參考具體實施例加以描述。然而，在本技術領域中具有通常知識者領會到可在不悖離如以下提出的申請專利範圍中之本發明範圍的情況下作成各種修改及變化。因此，本說明書及圖式應視為具有例示性而非侷限性概念，且欲將所有此修改包含於本發明之範圍內。

益處、其他優點、及問題之解決方案已參考以上具體實施例加以描述。然而，不應將益處、優點、問題之解決方案、及可導致任何益處、優點、或解決方案產生或變得更明顯的任何要素解釋成任何或所有請求項的關鍵性、必需性、或必要性特徵或元件。

如同於此所使用，用語「包含」、「包括」、「具有」、「至少一者」、或其他任何其變體係欲涵蓋非排除性的包含內容。舉例而言，包含一列表之元件的程序、方法、物件、或設備不必僅侷限於該元件，而可包含其他未明確列示或此程序、方法、物件、或設備固有的元件。再者，除非明確聲明相反意義，否則「或」意指包含性的或而非排除性的或。舉例而言，條件 A 或 B 藉由下列任何一者受到滿足：A 為真(或存在)且 B 為假(或不存在)、A 為假(或不存在)且 B 為真(或存在)、及 A 與 B 兩者為真(或存在)。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100178482

(2006.01)

※申請日：100-10-24

※IPC 分類：

C23C18/52

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬沉積之溶液及方法/ SOLUTIONS AND METHODS FOR
METAL DEPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明之一實施態樣為如針對製造電子裝置之用以沉積金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。本發明之又另一實施態樣為製造電子裝置的方法。

三、英文發明摘要：

One aspect of the present invention is a deposition solution to deposit metals and metal alloys such as for fabrication of electronic devices. According to one embodiment, the deposition solution comprises metal ions and a pH adjustor. The pH adjustor comprises a functional group having a general formula $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ where: N is nitrogen; C is carbon; and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 are the same or different and represent hydrogen, alkyl group, aryl group, or alkylaryl group. Another aspect of the presented invention is a method of preparing deposition solutions. Still another aspect of the present invention is a method of fabricating electronic devices.

七、申請專利範圍：

1. 一種沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該溶液包含金屬離子及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含官能基，該官能基具有通式



其中：

N 為氮；

C 為碳；及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該烷基包含通式 C_nH_{2n+1} ，且其中該芳香族羥基及該烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑包含胍、胍衍生物、或其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑包含四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑產生該沉積溶液之自 4.5 至 14 的 pH。
6. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑產生該沉積溶液之自 8 至 11.5 的 pH。
7. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含銻、砷、鎘、鉻、銅、金、銻、銻、鐵、鉛、錳、鉬、銻、鈹、鉑、銻、鈦、銀、錫、鎢、鋅、或其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含鈷及／或鎳離子。
9. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子係引進該沉積溶液中作為選自由金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、金屬氫氧化物、及其混合物所組成之群組的已溶解之金屬離子鹽。
10. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬。
11. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含通式 $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷之至少一者，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至該胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3。
12. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含次亞磷酸鹽、聯銨、及二甲基胺硼烷之至少一者。
13. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含以選自由次亞磷酸、次亞磷酸之無鹼金屬鹽、及次亞磷酸之錯合物所組成的群組之化合物形式而引進該沉積溶液中的次亞磷酸鹽。
14. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含次亞磷二甲基胺硼烷。
15. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含一或更多金屬離子還原劑。

16. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含至少一錯合劑，其係選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，該錯合劑係引至該沉積溶液中當作酸。
17. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含至少一錯合劑，其係引至該沉積溶液中作為檸檬酸、酒石酸、焦磷酸、或其混合物。
18. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含第一離子及第二金屬離子，該第一金屬離子與該第二金屬離子相異，該第二金屬離子係引至該沉積溶液中作為鎢氧化物、鎢磷酸、鎢酸、或其混合物。
19. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含第一金屬離子及第二金屬離子，該第一金屬離子與該第二金屬離子相異，該第二金屬離子係選自週期表第 4 週期、週期表第 5 週期、及週期表第 6 週期。
20. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含第一金屬離子及第二金屬離子，該第一金屬離子與該第二金屬離子相異，該第二金屬離子係選自由鉻、鎳、銅、鋅、鈮、鈦、鈹、銀、鎘、銻、錫、銻、鎢、銻、鐵、銨、鉑、金、鉭、及鈹所組成的群組。
21. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含緩衝劑。
22. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含緩衝劑，該緩衝劑包含用以將沉積溶液之 pH 維持在 8 至 10 的範圍內的硼酸溶

液。

23. 如申請專利範圍第1項之無電沉積溶液，其中該金屬為具有2%至14%的含磷量及0.5%至5%的含鎢量的鈷鎢磷合金薄膜，該無電沉積溶液包含：鈷離子、鎢離子、用於該鈷離子及該鎢離子的次亞磷酸還原劑、作為用於該鈷離子及該鎢離子之錯合劑的檸檬酸、及緩衝劑。
24. 如申請專利範圍第1項之沉積溶液，其中該金屬包含用於形成半導體裝置之積體電路中的銅互連之阻障層，且由選自由 $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.0436}\text{B}_{0.004}$ 、及 $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{P}_{0.08}$ 所組成的群組之材料而形成。
25. 如申請專利範圍第1項之無電沉積溶液，
更包含一或更多還原劑；
選擇性包含一或更多錯合劑；
選擇性包含一或更多緩衝劑；及
選擇性包含一或更多界面活性劑。
26. 如申請專利範圍第1項之無電沉積溶液，
選擇性包含一或更多錯合劑；
選擇性包含一或更多緩衝劑；及
選擇性包含一或更多界面活性劑。
27. 如申請專利範圍第1項之無電沉積溶液，更包含一或更多還原劑、一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、及一或更多界面活性劑。
28. 如申請專利範圍第1項之無電沉積溶液，更包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、及一或更多界面活性劑。

29. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，

更包含還原劑，以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含：

通式 $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至該胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3；

次亞磷酸鹽；

聯銨；

次亞磷酸二甲基胺硼烷；

金屬離子還原劑，選自由鈦(III)、錳(II)、銅(I)、及鈷(II)所組成的群組；或

其混合物；

更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，該錯合劑係引至該沉積溶液中當作酸；

更包含緩衝劑，

其中 pH 係自 4.5 至 14，包含納入其中的所有範圍、次範圍、及數值；及

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、

金屬氯鹽、或

金屬氫氧化物。

30. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，

更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，該錯合劑係引至該沉積溶液中當作酸；

更包含緩衝劑，

其中 pH 係自 4.5 至 14，包含納入其中的所有範圍、次範圍、

及數值；且

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、

金屬氯鹽、或

金屬氫氧化物。

31. 一種無電沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該無電沉積溶液包含金屬離子、至少一還原劑、及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含胍、四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。
-

八、圖式：無。

及數值；且

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、

金屬氯鹽、或

金屬氫氧化物。

31. 一種無電沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該無電沉積溶液包含金屬離子、至少一還原劑、及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含胍、四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。
-

八、圖式：無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)：

※ 申請案號：100178482

※ 申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬沉積之溶液及方法/ SOLUTIONS AND METHODS FOR
METAL DEPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明之一實施態樣為如針對製造電子裝置之用以沉積金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。

三、英文發明摘要：

One aspect of the present invention is a deposition solution to deposit metals and metal alloys such as for fabrication of electronic devices. According to one embodiment, the deposition solution comprises metal ions and a pH adjustor. The pH adjustor comprises a functional group having a general formula $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ where: N is nitrogen; C is carbon; and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 are the same or different and represent hydrogen, alkyl group, aryl group, or alkylaryl group. Another aspect of the presented invention is a method of preparing deposition solutions.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於如積體電路的電子裝置之製造；更具體而言，本發明有關於用於電子裝置的金屬及／或金屬合金之沉積的沉積溶液。

【先前技術】

濕式化學處理已成為廣泛採用來處理使用銅金屬化的電子裝置。如無電沉積(electroless deposition, ELD)及電化學電鍍(electrochemical plating, ECP)的濕式化學處理係用於溝槽之鑲嵌及雙鑲嵌銅填充物、沉積頂蓋或阻障層、沉積黏著層、沉積晶種層、及其他沉積處理。眾多使用各種沉積溶液的已建立之沉積處理存在且用來製造此裝置。

本發明人已完成一或更多可能與沉積溶液有關的發現，該沉積溶液適用於可用來製造電子裝置的如金屬及／或金屬合金之濕式化學沉積的應用。一或更多沉積溶液可提供超過現存沉積溶液的一或更多改善效果。

【發明內容】

本發明有關於電子裝置之製造。本發明之一實施態樣為如用以沉積製造電子裝置之金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。

吾人應理解本發明在其應用方面並不侷限於下列描述中所提出的建構細節及成分配置。本發明可具有其他實施例且能以各種方式實施及執行。此外，吾人應理解於此運用的措辭及用語係為了描述之目的且不應被視為侷限性。

就其本身而言，熟悉本技藝者將察知本揭露內容所依據的概

念可輕易用作執行本發明之態樣的其他結構、方法、及系統之設計的基礎。因此，重要的是在此相等解釋意義不悖離本發明之精神及範圍的情況下，申請專利範圍係視為包含此均等解釋意義。

【實施方式】

對於下列所定義的用語，除非在申請專利範圍中或在本說明書中之他處賦予不同定義，否則均將使用該等定義。無論是否明確指示，所有數值均於此定義為受到用語「大約」所修飾。用語「大約」通常意指在本技術領域中具有通常技藝者將視為與所述值相等以產生實質上相同性質、功能、結果等的數量範圍。

由低值及高值所指出的數值範圍係定義成包含數值範圍內所納入的所有數目及數值範圍內所納入的所有次範圍。例如，10 至 15 的範圍包含但不侷限於：10、10.1、10.47、11、11.75 至 12.2、12.5、13 至 13.8、14、14.025、及 15。

用語「金屬」此處用以意指元素週期表中的金屬元素及／或包含一或更多與至少一其他元素混合之金屬元素的金屬合金。金屬及金屬合金具有如高導電性的來自元素週期表之金屬元素的一般性質。

以下將討論本發明之實施例的操作，主要在處理用來製造積體電路的如矽晶圓之半導體晶圓的情況下。積體電路的金屬化層可涉及如形成在鑲嵌或雙鑲嵌介電結構中的銅之金屬線，且可具有包含如鈷及如鎳之化學元素的沉積頂蓋。選擇性地，介電質為如碳摻雜矽氧化物(SiOC:H)的低 k 介電材料。然而，吾人應理解依據本發明之實施例可用於其他半導體裝置、非銅金屬、包含非鈷及非鎳的元素之金屬、及非半導體晶圓的晶圓。

本發明之一或更多實施例包含如水溶液的沉積溶液以於基板上形成金屬。該溶液包含用於沉積的金屬離子及一或更多 pH 調節劑。沉積溶液中的金屬離子可由一或更多金屬鹽提供。一或更多 pH 調節劑係選自包含具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})(\text{R}_3\text{R}_4\text{N})\text{C}=\text{N}-\text{R}_5$ 之官能基的化學化合物之群組，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、

R_4 、及 R_5 為相同或不同並代表氫、烷基、芳香族羥基、及／或烷芳香族羥基。烷基包含通式 C_nH_{2n+1} 且芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。本發明之一或更多實施例的 pH 調節劑之具體實例包含但不侷限於：胍 $(NH_2)(H_2N)C=NH$ (CAS # 113-00-8)；1,1,3,3-四甲基胍 $(CH_3CH_3N)(CH_3CH_3N)C=NH$ (CAS # 80-70-6)、三氮雙環癸烯 $C_7H_{13}N_3$ (CAS # 5807-14-7)；其他胍衍生物；及其混合物。依據本發明之一或更多較佳實施例的沉積溶液包含具有較如氫氧化四甲銨的 pH 調節劑為低之毒性的 pH 調節劑。

本發明之一或更多實施例的沉積溶液可包含無電沉積溶液，用於在不需要施加外來電流的情況下受到化學驅動以沉積金屬的氧化還原反應。對於無電沉積溶液而言，金屬離子具有適於參與無電反應以藉由無電沉積來形成金屬的性質。

用於無電沉積的本發明之實施例可更包含一或更多還原劑且選擇性地包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、一或更多界面活性劑、及一或更多添加劑。無電沉積技術之描述可於 Kolics et al. 的美國專利第 6,794,288 號及 Kolics et al. 的美國專利第 6,911,067 號中尋得；該等專利全部內容係整體併於此作為參考。所有該等參考文獻由本發明之受讓者共同擁有。

用於本發明之一或更多實施例的沉積處理可包含電化學電鍍溶液，用於藉由施加外來電流加以驅動以沉積金屬的氧化還原反應。對於電化學電鍍溶液而言，金屬離子具有適於參與電化學電鍍反應以藉由電化學電鍍來形成金屬的性質。作為選項，用於電化學電鍍的本發明之實施例可更包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、一或更多界面活性劑、及一或更多添加劑。

吾人應理解選定一或更多 pH 調節劑之總量使足以提供沉積溶液的預期 pH。該總量某種程度上將由沉積溶液的預期 pH、pH 調節劑的化學性質、及沉積溶液之其他成分的總量及化學性質所決定。總之，一或更多 pH 調節劑之有效總量係包括於內以產生用於沉積溶液及／或用以溶解金屬鹽的預期 pH。依據本發明之一或

更多實施例，pH 調節劑產生用於沉積溶液的自 4.5 至 14 之 pH 及於此納入的所有數值與次範圍。依據本發明之一或更多其他實施例，pH 調節劑產生用於沉積溶液的自 8 至 11.5 之 pH 及於此納入的所有數值與次範圍。

本發明之一實施例為包含胍及／或胍衍生物的無電沉積溶液以提供用於無電沉積溶液的 4.5 至 14 之 pH。更具體而言，胍及／或胍衍生物係包含於能將無電沉積溶液之 pH 提升至 4.5 至 14 的範圍中的數值及於此納入之所有數值與次範圍的總量中。依據本發明之實施例，無電沉積溶液之 pH 為自約 8 至約 11.5 之數值。

各種金屬離子可適用於本發明之實施例。依據本發明之一實施例，金屬離子包含鈷及／或鎳的離子。在其他實施例中，金屬離子可包含或亦可包含銻、砷、鎘、鉻、銅、金、鈾、鉍、鐵、鉛、錳、鉬、鐵、鈮、鉑、銻、鈦、銀、錫、鎢、鋅、或其混合物。

作為選項，本發明之一或更多實施例可具有包含第一金屬離子及第二金屬離子的金屬離子。第一金屬離子與第二金屬離子不同。第二金屬離子係選自週期表第四週期、週期表第五週期、及週期表第六週期。對於本發明之一或更多實施例而言，第二金屬離子實例包含但不侷限於：鉻、鎳、銅、鋅、鉬、鈦、銻、鈮、銀、鎘、鈾、錫、銻、鎢、銻、鐵、鉍、鉑、金、鈮、及鈹。

配製本發明之一或更多實施例的沉積溶液以便形成金屬、金屬合金、或金屬複合膜。本發明之實施例的合適金屬薄膜之實例包含但不侷限於：銅、鈷、鎳、鈷鎢、及鈷鎢磷。

各種還原劑可適用於本發明之實施例。更具體而言，依據本發明之一或更多實施例的無電沉積溶液包含還原劑以藉由無電沉積反應形成金屬。本發明之實施例的還原劑實例包含但不侷限於：一或更多烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，具有通式： $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ ，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基且 n 為連接至胺硼烷的烷基數，其中 n 可為 0、1、2、及 3。還原劑之額外實例包含但不侷限於：次亞磷酸鹽、硼烷、硼氫化物、聯胺、

二甲基胺硼烷、次亞磷酸二甲基胺硼烷、醛、抗壞血酸鹽、及硫代硫酸鹽之至少一者。選擇性地，還原劑包含以選自由次亞磷酸、次亞磷酸之無鹼金屬鹽、及次亞磷酸之錯合物所組成的群組之化合物形式引進沉積溶液中的次亞磷酸鹽。作為另一選項，諸如但不侷限於鈦(III)、錳(II)、銅(I)、鈷(II)的一或更多金屬離子還原劑可用於本發明之一或更多實施例中。本發明之一或更多實施例包含以自每公升約 0.1 公克至每公升約 10 公克的範圍內之總量出現在無電沉積溶液中之一或更多還原劑。

本發明之一或更多實施例更包含至少一錯合劑。眾多化合物係適用為本發明之實施例中的錯合劑。用於本發明之實施例的錯合劑之名單包含但不侷限於：檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸。作為選項，可將錯合劑引進沉積溶液中作為諸如但不侷限於檸檬酸、酒石酸、焦磷酸、或其混合物之一或更多酸。選擇性地，本發明之一或更多實施例可使用諸如但不侷限於羧酸、羥基羧酸、胺基酸、膦酸、植酸、及其組合的錯合劑。本發明之一或更多實施例的額外錯合劑係列示於：Stability Constants Database and Mini-SCDatabase, IUPAC and Academic Software, Version 5.3, 2003, Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, UK；或 National Institute of Standards and Technology Standard Reference Database 46, Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, compiled by R. M. Smith, A. E. Martell, R. J. Motekaitis, Version 7.0 for Windows, 2003, U.S. National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program, Gaithersburg, MD 20899，該等參考文獻全部係整體併於此作為用於所有目的之參考。本發明之一或更多實施例包含無電沉積溶液中以自每公升約 0.1 公克至每公升約 150 公克的範圍內之總量之一或更多錯合劑。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液可更包含緩衝劑。緩衝劑用來協助將沉積溶液之 pH 維持在諸如對於沉積較佳之 pH 範圍內。各種化合物可用作緩衝劑。硼酸通常用作將 pH 維持在 8

至 10 範圍內之緩衝劑。

作為選項，本發明之一或更多實施例可包含沉積溶液，該沉積溶液亦包含一或更多亦名為界面活性劑的表面活性劑。為了減少表面粗糙度或改變沉積薄膜中的微粒尺寸，可將界面活性劑添加至沉積溶液。因為陽離子劑可能明顯阻礙無電沉積處理，所以陰離子及／或非離子表面活性劑較佳。

選擇性地，依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含合金化促進劑，其增加薄膜中的合金元素之相對總量並使得薄膜結構更加不定形。此成分可由與鈷離子形成高度穩定之錯合物的錯合劑所代表。建議此劑之錯合劑穩定度超過 $1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$ 。該等輔助錯合劑必須以明顯小於主要錯合劑的總量來使用。本群組的其他輔助成分為乙烯基二胺四乙酸、N,N,N'-羥基乙烯基乙烯基-二胺三乙酸、及熟悉本技藝者所知悉的其他相似化合物。

Tsuda 及 Ishii (美國專利第 4,636,255 號)顯示添加濃度約 4-12 mmol/l 的 N,N,N'-羥基乙烯基乙烯基-二胺三乙酸可顯著增加鎳磷 (NiP) 沉積中的磷含量。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含用於如銅基板之基板的腐蝕抑制劑。為了在最初沉積期間使銅腐蝕減至最小，可將腐蝕抑制劑添加至沉積溶液。然而，該等化合物應以不損害本發明之實施例的目的之總量來添加。此腐蝕抑制劑之實例包含但不侷限於：無機磷酸鹽、矽酸鹽、及長鏈烷基膦酸，然而亦可使用且熟悉本技藝者所知悉的其他化合物。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包含沉積加速劑。為了在不改變薄膜組成的情況下改變沉積速率，可將沉積加速劑添加至溶液。此一加速劑為硼酸，然而亦可使用其他於本技術領域中已知的化合物。

依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液為水溶液。較佳而言，用於溶液的水為如典型地用來製造半導體裝置者的高純度去離子水。

作為選項，依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液亦可包

含一或更多亦名為助溶劑的水溶性溶劑。眾多化合物適用為本發明之實施例中的助溶劑。用於本發明之實施例的助溶劑之名單包含但不侷限於：一級醇、二級醇、三級醇、聚醇、乙二醇、二甲基亞碸、丙烯碳酸鹽、及其組合。本發明之一些實施例包含以自每公升約 1 公克至每公升約 800 公克之範圍內的總量存在於無電沉積溶液中之一或更多水溶性溶劑。

沉積溶液之一或更多實施例亦包含一或更多添加劑，例如：實質上如上述的錯合劑、實質上如上述的腐蝕抑制劑、實質上如上述的表面活性劑、實質上如上述的還原劑(用於無電沉積)、及實質上如上述的助溶劑。這意指本發明之額外實施例係藉由沉積溶液中所提供的該等添加劑及／或其他添加劑之組合而加以描述。更具體而言，添加劑及添加劑之組合產生具有定義沉積溶液之相異實施例的相異組成之沉積溶液。選定添加劑之組合及添加劑之總量使得沉積溶液在沉積適用於如製造電子裝置之應用的金屬層方面有效。

本發明之另一實施例為用以處理積體電路基板的無電沉積溶液。該無電沉積溶液包含：胍及／或胍衍生物，以提供 4.5 至 14 及於此所納入的所有數值及次範圍的無電沉積溶液之 pH；至少一金屬鹽；還原劑；錯合劑；腐蝕抑制劑；表面活性劑；及助溶劑。將各溶液成份及各成分總量包含在內以使無電沉積溶液對於積體電路基板上的無電沉積有效。以上呈現針對本發明之實施例的溶液成份之性質及化合物的額外描述。

在已描述依據本發明之一或更多實施例的沉積溶液成分後，謹思考基於使用一或更多前述溶液的依據本發明之一或更多例示性實施例的方法之步驟。

以下將討論下列本發明之一或更多實施例，主要在用以針對半導體裝置之積體電路中的銅互連沉積如含鈷、鎳、及／或鎢金屬層之金屬層以形成阻障層的沉積溶液之情況下。然而，吾人應理解依據本發明之實施例可用於含鈷、鎳、及／或鎢阻障層以外的沉積溶液及銅互連以外的應用。

依據本發明之一或更多實施例，該方法包含以下更加詳述的三步驟。選擇性地，所有這些步驟可同時發生。

二價鈷的氫氧化物 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 及二價鎳的氫氧化物 $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 為輕微解離的鹼且因此其難溶於水中。就一般形式而言，氫氧化物與水的反應可如下表示：



吾人應理解本發明之實施例並不侷限於使用金屬氫氧化物作為金屬源。

步驟 1

依據本發明之一或更多實施例，如氫氧化鈷及氫氧化鎳的金屬氫氧化物在水中之溶解度係藉由溶解錯合劑溶液中的金屬氫氧化物而顯著增進，其中 Ni 及 Co 之氫氧化物溶液係藉由使氫氧根離子 OH^- 移位至如上述者的單或多牙錯合劑之配位子的外部界限以外而獲得。已知氫氧化鈷及氫氧化鎳於酸性溶液中不穩定。錯合劑作為其酸之使用可加速金屬溶解。

對於更包含藉由無電沉積而沉積如鎢之額外金屬的本發明之實施例而言，該方法可更包含使用鎢氧化物作為沉積溶液的鎢源。依據本發明之一或更多實施例，三氧化鎢係藉由使用包含具有通式 $(\text{R}_1\text{R}_2\text{N})(\text{R}_3\text{R}_4\text{N})\text{C}=\text{N}-\text{R}_5$ 之官能基的一或更多化合物之高度鹼性溶液加以轉變成可溶性鎢酸鹽離子，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。作為鹼性溶液的選項，烷基包含通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，且其中芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。對於本發明之一或更多實施例而言，鹼性溶液包含胍、胍衍生物、或其混合物。依據本發明之一或更多實施例，鹼性溶液實質上無鹼性元素、實質上無氮、且實質上無如烷基、芳香族羥基、及烷芳香族羥基銨氫氧

化物的鉍氫氧化物。

步驟 2

本例示性處理之第二步驟包含基於鉍氧化物 WO_3 、如 $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ 的磷鉍酸、或鉍酸、以及基於使用具有其他氧化程度的鉍化合物而製備錯合物組成物。選擇性地，錯合物組成物可基於如鉍鉍酸鹽的實質上任何非鹼金屬鉍酸鹽。鉍之存在對於一些應用而言明顯改善沉積薄膜之抗腐蝕性質。本發明之實施例排除使用如 Na_2WO_4 的鉍酸之鹼金屬鹽。

如以上已提及，與選擇用於無電沉積的工作介質之成分有關的問題之一為：當鉍氧化物將用於處理中時，鉍氧化物實際上不溶於水及酸中，且因此不能直接轉變成酸(即經由直接與水反應)。然而，若將三氧化鉍溶解於高度鹼性溶液中，則其可轉變成可溶性鉍酸鹽離子。對於本發明之一或更多實施例而言，高度鹼性溶液包含具有一官能基的一或更多化合物，該官能基具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ ，其中 N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。作為鹼性溶液的選項，烷基包含通式 C_nH_{2n+1} 且其中芳香族羥基及烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。對於本發明之一或更多實施例而言，鹼性溶液包含胍、胍衍生物、或其混合物。

步驟 3

對於塗覆薄膜之沉積而言，將上述 Co、Ni、或 W 鹽的溶液混合並維持於 $20^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 範圍內的溫度下。沉積薄膜可包含例如： $Co_{0.9} W_{0.02} P_{0.08}$ 、 $Co_{0.9} P_{0.1}$ 、 $Co_{0.96} W_{0.04} B_{0.001}$ 、 $Co_{0.96} W_{0.0436} B_{0.004}$ 、 $Co_{0.9} Mo_{0.03} P_{0.08}$ 、或其他適用於如針對半導體裝置之積體電路中之銅互連形成阻障層的化合物。

依據本發明之一或更多實施例，金屬離子係引進沉積溶液中當作選自由諸如但不侷限於金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、金屬氫氧化物、及其混合物的水溶性金屬鹽所組成之群組的已溶解之金屬離子鹽。

選擇性地，依據本發明之實施例的沉積溶液包含金屬離子，其包含第一金屬離子及第二金屬離子。第一金屬離子及第二金屬離子相異。若第二金屬離子包含鎢，則將鎢引進沉積溶液中當作鎢氧化物、鎢磷酸、鎢酸、或其混合物。

本發明之一或更多實施例包含用於金屬無電沉積的沉積溶液。金屬為具有 2% 至 14% 之含磷量及 0.5% 至 5% 之含鎢量的鈷鎢磷合金薄膜。無電沉積溶液包含實質上如上述的 pH 調節劑、鈷離子、鎢離子、用於鈷離子及鎢離子的次亞磷酸還原劑、作為用於鈷離子及鎢離子之錯合劑的檸檬酸、及緩衝劑。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，例如一或更多實質上如上述用於金屬之無電沉積之沉積溶液。該金屬包含用於形成半導體裝置之積體電路中之銅互連的阻障層，且係由選自 $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.0436}\text{B}_{0.004}$ 、及 $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{P}_{0.08}$ 所組成之群組的材料形成。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，例如包含實質上如上述的 pH 調節劑及金屬離子的一或更多沉積溶液。該沉積溶液更包含還原劑以藉由無電沉積而形成金屬。還原劑包含通式 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NH}_{3-n}\text{BH}_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3；次亞磷酸鹽；聯銨；次亞磷酸二甲基胺硼烷；或其混合物。作為另一選項，可使用諸如但不侷限於 Ti(III) 、 Mn(II) 、 Cu(I) 、及 Co(II) 的金屬離子還原劑。沉積溶液更包含選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組之至少一錯合劑，且該錯合劑係引至沉積溶液中當作酸。沉積溶液亦包含緩衝劑。沉積溶液之 pH 係自 4.5 至 14，包含於此所納入的所有範圍、次範圍、及數值。金屬離

子係引至沉積溶液中作為包含金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、或金屬氫氧化物的已溶解之金屬離子鹽。

本發明之一或更多實施例包含沉積溶液，其包含實質上如上述的 pH 調節劑及金屬離子。沉積溶液更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，且錯合劑係引至沉積溶液中當作酸。沉積溶液亦包含緩衝劑。沉積溶液之 pH 係自 4.5 至 14，包含於此所納入的所有範圍、次範圍、及數值。金屬離子係引至沉積溶液中作為包含金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、或金屬氫氧化物的已溶解之金屬離子鹽。

本發明之一或更多實施例提供用於無電沉積的無鹼金屬之沉積溶液或用於電化學電鍍的無鹼金屬之沉積溶液。本發明之一或更多實施例可使得具有以下可能性：減少沉積溶液中的高揮發性、污染性、及毒性成分總量；提供前述具有減少之毒性的溶液；改善沉積薄膜的抗腐蝕性質；使具有高氧化程度的沉澱金屬離子總量達到最小；排除或最小化使用具有形成可能損害已沉積金屬薄膜性質的凝膠及其他各種膠狀聚集物之傾向的溶液；使吾人得以：使用處於改善已沉積薄膜品質之最佳濃度的錯合劑、允許形成無鹼金屬成分的平滑塗覆薄膜、提供前述適用於形成半導體基板上的阻障／頂蓋層的塗覆薄膜、並提供形成無鹼金屬塗覆薄膜及以降低之成本製造 IC 裝置的方法。

本發明之一或更多實施例提供比使用如四烷基銨氫氧化物之 pH 調節劑的沉積溶液為濃之沉積溶液。更具體而言，本發明之一或更多實施例使用以明顯比四烷基銨氫氧化物高的莫耳濃度所得的例如四甲基胍之 pH 調節劑。pH 調節劑之較高莫耳濃度使得能使用較濃的沉積溶液。因此，本發明之一或更多實施例的益處為使用較高的沉積溶液濃度可產生基於每晶圓的費用減少及更容易的處理控制。

本發明之一或更多實施例可用以取代包含作為 pH 調節劑之氫氧化四甲銨的電化學電鍍溶液及／或無電沉積溶液。使用本發

明之一或更多實施例的可能益處為：本發明之一或更多實施例的 pH 調節劑具有明顯低於氫氧化四甲銨的 pH 調節劑的毒性。更具體而言，因為本發明之較佳實施例使用具有低於氫氧化四甲銨毒性的 pH 調節劑，所以本發明之一或更多實施例將在依據本發明之實施例的沉積溶液製備方面及沉積溶液方面，表現出較低毒性及減少的危害。使用如胍及／或一或更多胍衍生物之 pH 調節劑的本發明之實施例不具有高毒性，且不表現對於氫氧化四甲銨及／或其他毒性 pH 調節劑而言可能發生之關於皮膚吸收及吸入的危險性。

在前述說明中，本發明已參考具體實施例加以描述。然而，在本技術領域中具有通常知識者領會到可在不悖離如以下提出的申請專利範圍中之本發明範圍的情況下作成各種修改及變化。因此，本說明書及圖式應視為具有例示性而非侷限性概念，且欲將所有此修改包含於本發明之範圍內。

益處、其他優點、及問題之解決方案已參考以上具體實施例加以描述。然而，不應將益處、優點、問題之解決方案、及可導致任何益處、優點、或解決方案產生或變得更明顯的任何要素解釋成任何或所有請求項的關鍵性、必需性、或必要性特徵或元件。

如同於此所使用，用語「包含」、「包括」、「具有」、「至少一者」、或其他任何其變體係欲涵蓋非排除性的包含內容。舉例而言，包含一列表之元件的程序、方法、物件、或設備不必僅侷限於該元件，而可包含其他未明確列示或此程序、方法、物件、或設備固有的元件。再者，除非明確聲明相反意義，否則「或」意指包含性的或而非排除性的或。舉例而言，條件 A 或 B 藉由下列任何一者受到滿足：A 為真(或存在)且 B 為假(或不存在)、A 為假(或不存在)且 B 為真(或存在)、及 A 與 B 兩者為真(或存在)。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)：

※ 申請案號：100178482

※ 申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬沉積之溶液及方法/ SOLUTIONS AND METHODS FOR
METAL DEPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明之一實施態樣為如針對製造電子裝置之用以沉積金屬及金屬合金的沉積溶液。依據一實施例，沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑。pH 調節劑包含具有通式 $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ 的官能基，其中：N 為氮；C 為碳；且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，並代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。本發明之另一實施態樣為製備沉積溶液的方法。

三、英文發明摘要：

One aspect of the present invention is a deposition solution to deposit metals and metal alloys such as for fabrication of electronic devices. According to one embodiment, the deposition solution comprises metal ions and a pH adjustor. The pH adjustor comprises a functional group having a general formula $(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=N-R_5$ where: N is nitrogen; C is carbon; and R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , and R_5 are the same or different and represent hydrogen, alkyl group, aryl group, or alkylaryl group. Another aspect of the presented invention is a method of preparing deposition solutions.

七、申請專利範圍：

1. 一種沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該沉積溶液包含金屬離子及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含官能基，該官能基具有通式



其中：

N 為氮；

C 為碳；及

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及 R_5 為相同或不同，且代表氫、烷基、芳香族羥基、或烷芳香族羥基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該烷基包含通式 C_nH_{2n+1} ，且其中該芳香族羥基及該烷芳香族羥基係分別選自化學式 C_6H_5 及 $C_6H_5-C_nH_{2n+1}$ 之苯甲基及苯甲烷基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑包含胍、胍衍生物、或其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑包含四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑產生該沉積溶液之自 4.5 至 14 的 pH。
6. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該 pH 調節劑產生該沉積溶液之自 8 至 11.5 的 pH。
7. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含銻、砷、鎘、鉻、銅、金、銻、銻、鐵、鉛、錳、鉬、鐵、鈮、鉑、銻、鈦、銀、錫、鎢、鋅、或其混合物。

8. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子包含鈷及／或鎳離子。
9. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬離子係引進該沉積溶液中作為選自由金屬硫酸鹽、金屬氯鹽、金屬氫氧化物、及其混合物所組成之群組的已溶解之金屬離子鹽。
10. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬。
11. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含通式 $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷之至少一者，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至該胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3。
12. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含次亞磷酸鹽、聯銨、及二甲基胺硼烷之至少一者。
13. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含以選自由次亞磷酸、次亞磷酸之無鹼金屬鹽、及次亞磷酸之錯合物所組成的群組之化合物形式而引進該沉積溶液中的次亞磷酸鹽。
14. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含次亞磷二甲基胺硼烷。
15. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含還原劑以藉由無電

包含用以將沉積溶液之 pH 維持在 8 至 10 的範圍內的硼酸溶液。

23. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬為具有 2%至 14%的含磷量及 0.5%至 5%的含鎢量的鈷鎢磷合金薄膜，該沉積溶液包含：鈷離子、鎢離子、用於該鈷離子及該鎢離子的次亞磷酸還原劑、作為用於該鈷離子及該鎢離子之錯合劑的檸檬酸、及緩衝劑。
24. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，其中該金屬包含用於形成半導體裝置之積體電路中的銅互連之阻障層，且由選自由 $\text{Co}_{0.9}\text{W}_{0.02}\text{P}_{0.08}$ 、 $\text{Co}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ 、 $\text{Co}_{0.96}\text{W}_{0.0436}\text{B}_{0.004}$ 、及 $\text{Co}_{0.9}\text{Mo}_{0.03}\text{P}_{0.08}$ 所組成的群組之材料而形成。
25. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，
更包含一或更多還原劑；
選擇性包含一或更多錯合劑；
選擇性包含一或更多緩衝劑；及
選擇性包含一或更多界面活性劑。
26. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，
選擇性包含一或更多錯合劑；
選擇性包含一或更多緩衝劑；及
選擇性包含一或更多界面活性劑。
27. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含一或更多還原劑、一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、及一或更多界面活性劑。
28. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，更包含一或更多錯合劑、一或更多緩衝劑、及一或更多界面活性劑。

29. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，

更包含還原劑，以藉由無電沉積形成該金屬，該還原劑包含：

通式 $R_1R_2R_3NH_{3-n}BH_3$ 之烷基、二烷基及三烷基胺硼烷，其中 R_1 、 R_2 、及 R_3 包含相同或不同的烷基，且 n 為連接至該胺硼烷的烷基數量，其中 n 可為 0、1、2、及 3；

次亞磷酸鹽；

聯銨；

次亞磷酸二甲基胺硼烷；

金屬離子還原劑，選自由鈦(III)、錳(II)、銅(I)、及鈷(II)所組成的群組；或

其混合物；

更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，該錯合劑係引至該沉積溶液中當作酸；

更包含緩衝劑，

其中 pH 係自 4.5 至 14，包含納入其中的所有範圍、次範圍、及數值；及

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、

金屬氯鹽、或

金屬氫氧化物。

30. 如申請專利範圍第 1 項之沉積溶液，

更包含至少一錯合劑，選自由檸檬酸鹽、酒石酸鹽、甘胺酸、焦磷酸鹽、及乙烯基二胺四乙酸所組成的群組，該錯合劑係引至該沉積溶液中當作酸；

更包含緩衝劑，

其中 pH 係自 4.5 至 14，包含納入其中的所有範圍、次範圍、

及數值；且

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、
金屬氯鹽、或
金屬氫氧化物。

31. 一種無電沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該無電沉積溶液包含金屬離子、至少一還原劑、及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含胍、四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。

八、圖式：無。

及數值；且

其中該金屬離子係引至該沉積溶液中作為已溶解的金屬離子鹽，該已溶解的金屬離子鹽包含：

金屬硫酸鹽、
金屬氯鹽、或
金屬氫氧化物。

31. 一種無電沉積溶液，用以在基板上形成金屬，該無電沉積溶液包含金屬離子、至少一還原劑、及 pH 調節劑，該 pH 調節劑包含胍、四甲基胍、三氮雙環癸烯、或其混合物。

八、圖式：無。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)