

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B05D 1/18

B05D 1/38 B05D 3/04

B05D 3/10

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810935.5

[43] 公开日 2001 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 1317997A

[22] 申请日 1999.9.16 [21] 申请号 99810935.5

[30] 优先权

[32] 1998.9.17 [33] US [31] 60/100,870

[32] 1999.9.14 [33] US [31] 09/395,398

[86] 国际申请 PCT/US99/21339 1999.9.16

[87] 国际公布 WO00/15352 英 2000.3.23

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.15

[71] 申请人 CFMT 公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 史蒂文·维哈沃贝克

克里斯托弗·F·麦康奈尔

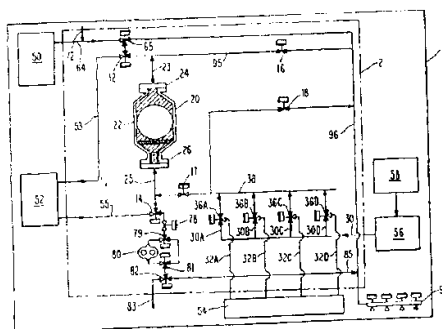
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司  
代理人 武玉琴 朱登河

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图页数 1 页

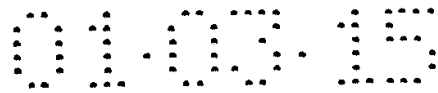
[54] 发明名称 在一个可密闭的容器中的电子元件的无电金属沉积

[57] 摘要

本发明提供采用可密闭的单个容器(20)将金属无电沉积到电子元件(22)的表面上的方法。本发明的方法包括以下步骤:使这些电子元件(22)与一种活化溶液接触,之后再使这些电子元件(22)与一种金属沉积溶液接触。在本发明的一个优选实施方案中,控制活化溶液和金属沉积溶液中的氧含量以便改善处理结果。在本发明的另一个实施方案中,活化和金属沉积溶液被使用一次,而不再重新使用。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

---

1. 一种将金属无电沉积到电子元件上的方法，包括以下步骤：

(a)把多个电子元件装进一个可密闭的单个容器中；

5 (b)制备出一种含有至少一种引晶剂的活化溶液，其中该活化溶液基本上不含氧；

(c)把所述活化溶液送进容器中，使容器中的电子元件与所述活化溶液接触一段第一接触时间，然后从容器中把所述活化溶液除去，其中活化溶液与电子元件接触一次；

10 (d)制备出一种金属沉积溶液，该溶液含有至少一种金属离子源，至少一种还原剂以及氧；

(e)把所述金属沉积溶液送进该容器中，并且使容器中的这些电子元件与所述金属沉积溶液接触一段第二接触时间，从而把金属沉积到这些电子元件的表面上，其中金属沉积溶液与这些电子元件接触一

15 (f)使这些电子元件受到声能作用，作用时间为至少一部分第二接触时间；并且

(g)从容器中除去所述金属沉积溶液。

20 2. 权利要求1的方法，其中通过把至少一股浓缩储备的溶液流与一股去离子水流混合以形成一股要被送进到容器中的活化溶液流或者金属沉积溶液流，从而在线形成所述活化溶液或者金属沉积溶液，或者这两种溶液。

25 3. 权利要求1的方法，其中通过把至少一股含有金属离子源的物料流、一股含有还原剂的物料流和一股去离子水流混合，形成一股要被送进到容器中的金属沉积溶液流，从而在线形成所述金属沉积溶液。

4. 权利要求3的方法，其中所述金属沉积溶液流还包括至少一种调节PH值的添加剂和至少一种金属配位剂。

5 5. 权利要求4的方法，其中所述金属配位剂和所述调节PH值的添加剂存在于含有金属离子源的物料流中，或者分别与包含金属离子源的物料流和包含还原剂的物料流混合。

6. 权利要求1的方法，其中所述金属离子源提供的金属离子选自：铜、钴、镍、金或它们的组合物。

10

7. 权利要求6的方法，其中所述金属离子为铜离子。

8. 权利要求1的方法，其中所述引晶剂含有至少一种钚的化合物、钚元素或离子，或者其组合。

15

9. 权利要求1的方法，其中通过直接用另一种处理液体替换来把所述活化溶液或金属沉积溶液或者这两种溶液从容器中除去。

20

10. 权利要求9的方法，其中所述活化溶液直接被金属沉积溶液替换。

11. 权利要求9的方法，其中活化溶液直接被一种漂洗液体替换，并且该漂洗液体直接被金属沉积溶液替换。

25

12. 权利要求1的方法，还包括在使这些电子元件与活化溶液接触之后，并且在使这些电子元件与金属沉积溶液接触之前，使这些电子元件与一种漂洗溶液接触。

30

13. 权利要求1的方法，还包括在从容器中把金属沉积溶液除去之后或期间漂洗这些电子元件的步骤。

14. 权利要求1的方法，还包括在所述容器中用一种干燥流体流干燥这些电子元件的步骤。

5           15. 权利要求1的方法，其中这些电子元件在容器中相互间隔大约1/2间距到大约1/4间距。

16. 权利要求1的方法，还包括在使这些电子元件与活化溶液接触之前，把氢氟酸送进到容器中以及从容器中把氢氟酸除去的步骤。

10

17. 权利要求1的方法，还包括在使这些电子元件接触活化溶液之前，使这些电子元件与一种用来从这些电子元件的表面除去氧化物的溶液接触的步骤。

15

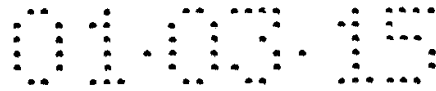
18. 权利要求1的方法，其中这些电子元件与金属沉积溶液的接触包括以下步骤：使该容器充填有金属沉积溶液，在有兆声波能量的情况下把这些电子元件浸泡在金属沉积溶液中，然后在浸泡之后从容器中把金属沉积溶液除去。

20

19. 权利要求1的方法，其中这些电子元件与活化溶液的接触包括以下步骤：使至少一个容器体积量的活化溶液通过所述容器，然后通过直接用另一种处理液体替换来除去该活化溶液。

25

20. 权利要求1的方法，其中金属沉积溶液中的氧含量保持在大约50ppb到大约5ppm的范围内。



# 说明书

---

在一个可密闭的容器中的电子元件的无电金属沉积

5        相关申请的交叉参考

      本申请要求在1998年9月17日提出的申请序列号为No.60/100,870的美国临时申请的权益，其中所披露的全部内容在此被引用作为参考。

10       本发明所属技术领域

      本发明涉及使用可密闭容器把金属无电沉积到电子元件上的方法。更详细地说，本发明涉及用于活化电子元件的表面并且在可密闭单个容器中把金属无电沉积到电子元件上的湿处理方法，。

15       本发明的背景技术

      目前，在电子元件工业中采用各种方法把金属（例如铜、钴、金和镍）沉积或镀覆到电子元件表面上。这些方法包括例如化学气相沉积、金属溅射、电镀和无电金属沉积。

20       近年来无电金属沉积变得越来越受欢迎，该技术涉及到在没有电流的条件下（即，无电）把金属沉积到电子元件表面上。在电子组装工业使用无电金属沉积的实例是在印刷线路板上沉积铜。在半导体工业，无电沉积被用来把镍沉积在焊接组件上，在多芯片组件中无电沉积被用来沉积铜互连线。

25       无电金属沉积通常是通过首先引晶（*seeding*）或沉积一种会促进金属在电子元件表面沉积的物质而“活化”电子元件表面来进行的。但是，引晶可能不是必须的。例如，在含有钴、镍、铈或钇的基片上，引晶对促进金属沉积是不必要的。如果需要，引晶可以通过例如将电子元件浸泡在含有引晶剂的溶液中进行。活化之后，一般将电子元

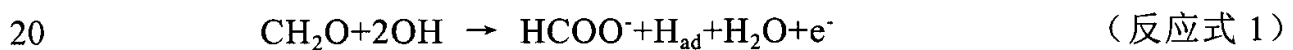
30

件浸泡在含有金属离子和还原剂的溶液中。还原剂为金属离子提供了电子来源，从而接近或在电子元件表面的金属离子被还原成金属并被镀覆到电子元件表面上。

5 可以被无电沉积到电子元件表面上的金属有很多种，举例来说，包括铜、镍、钴、金、银、钯、铂、铑、铁、铝、钽、氮化钛、钛、钨、氮化钽、氮化钨、亚磷钴钨（cobalt tungsten phosphorous），或它们的组合物。目前特别令人感兴趣的是铜。

10 铜的无电沉积最通常是通过将电子元件简单地浸泡在含有钯的溶液中而引晶或活化电子元件表面来进行的。与电子元件接触的钯会沉积在导电金属表面上，例如铝、氮化钛、氮化钽、钨和铜，同时留下含有未引晶表面的氧化物。

15 引晶之后，无电铜沉积一般包括一个两步骤反应：引晶的导电表面的还原反应，然后在还原的导电表面上镀上离子化的铜。一般用于无电铜沉积的还原剂是甲醛（ $\text{CH}_2\text{O}$ ）。在这种情况下，第一步由下式表示：



其中  $\text{H}_{\text{ad}}$  代表被吸收到表面上的氢。所吸收的氢以下列两种方式之一继续发生反应：



者



30 优选生成水和另外的电子（即反应式 3），因为氢气的形成会导致气泡，以及随后产生的不均匀金属沉积。因此，优选对反应式 3 有

利的反应条件，例如高 pH 值和缓慢的金属沉积速度。一旦电子元件的表面被还原，如果离子铜（氧化状态的铜）在该表面附近或就在其上出现，那么它会被镀覆在该表面上（在提供了电子的导电表面上  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$  会被还原成  $\text{Cu}^0$ ）：

5



10

当在湿处理系统中进行无电金属沉积时，一般在含有多个敞口槽（例如湿工作台）的系统中进行。使用多个敞口槽系统具有许多缺点。例如，氧对无电金属沉积的影响。例如，在活化过程中，氧妨碍了引晶，并且还会和沉积的引晶剂反应，从而使得该引晶剂在金属沉积过程中无效。然而，在金属沉积步骤中，氧能够防止金属沉积溶液的分解，并能降低金属沉积的速度以更好地控制该过程。在敞口的多槽系统中，控制氧含量是非常难的，因为槽对于大气是敞开的，并且电子元件从一个槽传送到另一个槽中。另外，因为槽溶液不经常更换，所以由于溶液中反应试剂的分解或浓度的波动，从而在金属沉积中槽与槽的偏差是经常发生的。

15

20

Shacham-Diamand 等人的美国专利 US5830805（以下称为“‘805 专利”）提出了一种用于解决在敞开槽系统中所发现的氧暴露问题的方案。该‘805 专利披露了一种无电沉积的设备和方法，包括在单个密闭处理腔中处理晶片，其中各种液体可以被依次送入该处理腔中。除了使用密闭处理腔的优点以外，在‘805 专利中披露的设备和方法还有缺点。例如‘805 专利披露了在所有处理步骤中要使氧含量最小化（例如在没有空气的情况下），尽管在无电金属沉积中某些步骤中氧是有益的。

25

30

另外，在‘805 专利中披露的设备和方法重复使用和循环使用其溶液。但是，研究已经表明，例如，与重复使用的活化溶液相比，新

鲜的活化溶液能够显著地改善金属沉积速度。参见 R.Palmans,K.Maex,VLSI 无电铜沉积的可行性研究 (Feasibility Study of Electroless Copper Deposition for VLSI), 应用表面科学(Applied Surface Science) (1991) 第 53 期,第 345-352 页,此文在这里被引用作为参考。

5 另外,重复使用所造成的溶液浓度变化在多敞开槽系统中会导致不一致的加工处理结果。

10 本发明寻求解决上述问题的方法,例如通过提供一种无电金属沉积的方法,其中活化溶液和金属沉积最好被使用一次,而不重复使用。本发明还提供,例如基于和电子元件接触的溶液的类型来控制无电金属沉积过程中溶液中氧含量的方法。

#### 发明概述

15 本发明提供在可密闭的单个容器中把金属无电沉积到电子元件表面上的方法。本发明方法的优点在于活化和金属沉积溶液优选只和电子元件接触一次,而不重复使用。另外,本发明的方法是优选用来控制溶液中的氧含量,其中这种控制是一致性处理结果所需要的。

20 在一个实施例中,本发明的方法包括以下步骤:把多个电子元件装进一个可密闭的单个容器中;制备出含有至少一种引晶剂的活化溶液,其中该活化溶液基本不含氧。然后将该活化溶液加入到容器中,与该容器中的电子元件接触一段第一接触时间,然后从容器中被除去。除了将电子元件与活化溶液接触之外,本发明还包括制备出含有至少一种金属离子源、至少一种还原剂和氧的金属沉积溶液。所形成的金属沉积溶液被加入到容器中,与容器中的电子元件接触一段第二接触时间,以使得金属沉积在电子元件的表面上。在至少一部份的第二接触时间中电子元件还受到声能的作用。在与金属沉积溶液接触之后,从容器中除去金属沉积溶液。

30 在本发明的一个优选实施例中,活化溶液和金属沉积溶液都只使



用一次。另外，为了得到更一致的处理结果，活化溶液和金属沉积溶液优选在线制备。

5 本发明的方法还考虑到如果金属不需要引晶就可以被无电沉积的话，那么使电子元件表面具有引晶的活化步骤也不是必要的。

#### 附图的简要说明

图1为用在本发明的方法中的可密闭的单个容器系统的示意图。

#### 10 本发明的详细说明

本发明提供采用湿处理技术把金属无电沉积到电子元件的表面上  
的方法。本文所说“无电的”或“无电地”表示至少一种金属是在不用  
电流的情况下被沉积到电子元件的表面上。本文所说“湿处理”  
表示电子元件与一种或多种液体（下文被称作“处理液体”）接触从  
15 而以一种所要求的方式处理电子元件。例如，在本发明中，这些电子  
元件最好与至少一种活化溶液以及至少一种金属沉积溶液接触。然而  
该电子元件可能还要求与其它处理溶液例如浸蚀、清洗或漂洗溶液接  
触。湿处理还可以包括以下步骤：电子元件与其它流体接触，例如气  
体、蒸汽或其组合。如在这里所使用的一样，术语“流体”包括液体、  
20 气体、在它们汽相状态下的液体，或者其任意组合。

本发明的方法可用于把金属沉积在任何电子元件上，该电子元件  
具有至少一部分能够被制作或已经被制作好以便进行无电金属沉积的  
表面。适用于无电金属沉积的电子元件的表面的例子包括金属表面，  
25 例如铝、氮化钛、氮化钽、钨、铜，硅，钴、镍、铈、钇或者其组合。  
氧化物的存在例如二氧化硅通常会抑制活化和金属沉积步骤，因此它  
在要求进行无电沉积金属的电子元件中是不受欢迎的。在本发明的方  
法中可用的电子元件包括电子元件的母体，例如半导体晶片、平板以  
及其它在电子元件（例如集成电路）制造中所用的元件；CD ROM光  
30 盘；硬驱动存储磁盘；多芯片组件；或者它们的组合。

在本发明的方法中可以采用任何可以被无电沉积的金属。可以被无电沉积的金属包括如：铜、镍、钴、金、银、钯、铂、铑、铁、铝、钽、氮化钛、钛、钨、氮化钽、氮化钨、亚磷钴钨或者其组合，最好为铜、镍、钴、金或者其组合。在一个最优选的实施例中，铜被无电沉积。

本发明的方法对于在这些应用中把金属沉积到电子元件表面上尤为有用，例如填充层与层之间的相互连接（例如插头和通路），以及形成接触件。优选的用途包括将一预备层的铜无电沉积以使得能够进行随后的电解电镀铜。

本发明的方法有许多优点。例如，活化和金属沉积步骤，如下文所详细描述的一样，是在一个可密闭的单个容器中进行的。“可密闭的单个容器”指的是该容器能够与大气隔绝并且活化和金属沉积步骤是在同一个容器中进行的而不用拿走电子元件。采用一个可密闭的单个容器使得人们能够控制电子元件在整个湿处理过程中所受到的氧量。这种在氧量方面的控制能够导致在一个单一批量中以及在批量之间得到更加均匀的结果。另外，由于要进一步控制并且保持氧量，所以含有可密闭单个容器的系统最好具有一个气体调节装置以加入氧或从处理液体中除去氧，所述处理液体如在下面中更详细地描述的一样与电子元件接触。

本发明的方法另一个优点在于，与在电子元件的不同批量中被重复使用相反，活化溶液以及金属沉积溶液最好用过一次就废弃。还有，与被同一批量晶片循环使用相反，该活化溶液以及金属沉积溶液最好在一个单一道次中（没有循环使用）与电子元件接触。活化和金属沉积溶液的一次和单一道次的使用其结果降低了电子元件的污染并且在同一批量中或在电子元件的不同批量之间得到更均匀的金属沉积。

在本发明的方法中，把电子元件装进一个可密闭的单个容器中。这些电子元件在任何活化步骤之前可以根据任意所要求的湿处理技术进行随意地预处理。例如，可能需要清洗或浸蚀电子元件，以清理掉电子元件表面上原有的氧化物。在任意可选择的预处理步骤之后，活化溶液被准备好并被送进容器中。该活化溶液在容器中与电子元件接触一段第一接触时间，然后从容器中把活化溶液除去。在除去活化溶液之后的期间或在某些时刻将一种金属沉积溶液送进该容器中。该金属沉积溶液与这些电子元件接触一段第二接触时间，同时在至少一部分第二接触时间中电子元件受到声能作用。在除去金属沉积溶液之后，这些电子元件在从该容器中被拿走之前可以以任何所要求的进一步的方式进行处理。

如上所述，还可以想到在某些情况中本发明的方法可以在让电子元件不和活化溶液接触的情况下进行。例如，在电子元件的表面含有钴、镍、铯、钇或其组合的时候与活化溶液接触可以是不必要的，因为人们认为金属会在没有引晶剂存在的情况下无电沉积在这些类型的表面上。

如上所述，活化溶液和金属沉积溶液最好在一个单一道次中使用一次，并且不要被重复使用或循环使用。因此，由于经济原因，要求减小每个电子元件所需要的活化溶液和沉积溶液的体积。在本发明的一个优选实施方案中，以大约从1/4间距到1/2间距的范围内的间隔将这些电子元件装进容器中。在这里所用的术语“间距”指的是由位于Mountain View, California的SEMI所制定的电子元件之间的标准间隔。该标准间隔或间距对于不同尺寸的电子元件来说通常是不同的。因此，例如要确定以1/4间距被装进容器中的电子元件的间隔的话，要确定出装进容器中的电子元件类型所用的标准间距，然后将标准间距乘以0.25（即1/4），从而得到所述1/4间距的间隔。在本发明的一个优选实施方案中，电子元件以1/2、1/3或1/4的间距间隔，从而减小了每个电子元件所需要的处理液体的体积。在1999年5月4日申请的序列号为

No.09/304,587的美国申请披露了在本发明的方法中适用的间距间隔的进一步的细节，该申请的全文在这里被引用作为参考。

5 在把电子元件装进容器中之后，这些电子元件与一种活化溶液接触一段第一接触时间。这些电子元件所接触的活化溶液是任意含有引晶剂的液体，所述引晶剂沉积在电子元件上并且有助于金属沉积到电子元件的表面上。该活化溶液优选为水基的（即含有水作为其它成分的溶剂），但是还可以含有少量有机溶剂例如乙二醇、碳酸丙烯或甲醇或其组合。本领域的普通技术人员会知道可以采用各种合适的引晶剂，并且引晶剂的选择取决于这些变量，例如电子元件的表面成分以及所要无电沉积的金属。合适的引晶剂包括例如：含有钯、金的离子、元素或者化合物，或者其组合。对于铜、镍、钴、钯、金、铂、银或含有磷和/或硼的合金、或者其组合的无电沉积来说，优选使用元素钯或含有钯的离子或化合物。

15 在活化溶液中引晶剂所要求的浓度将取决于这些因素：所选择的引晶剂、所要求的处理条件（如温度、接触时间）以及所要处理的电子元件的成分。该浓度优选为这样：沉积小于一个单层的引晶剂（例如钯），更优选为每平方厘米的电子元件沉积 $10^{12}$ 到 $10^{14}$ 个原子或分子的引晶剂。另外，引晶剂的浓度最好要足够高，从而可以使与活化溶液的接触时间最小化。通常，在活化溶液中引晶剂的优选浓度为大约从0.0001摩尔/升（M）到0.01M，更优选为从0.0003M到0.007M，最优选为从0.0005M到0.004M。

25 除了引晶剂之外，在活化溶液中还可以存在其它组分。例如，可以存在有效去除或抑制不想要的氧化物的化合物，例如盐酸，或存在浸蚀剂如氢氟酸。它还可以包括弱酸，例如醋酸。在本发明的一个优选实施方案中，活化溶液是一种水性溶液，该水性溶液含有一种钯化合物（例如氯化钯）或者钯离子、氢氟酸、盐酸和醋酸。在表1中显示出于特别对于铜的无电沉积来说尤其有用的活化溶液的优选组

30

分。例如还可以参见C.H.Ting等人的“在VLSI多级互连结构中用于通路孔填充的选择无电金属沉积(Selective Electroless Metal Deposition for via Hole Filling in VLSI Multilevel Interconnection Structures)”，电化学科学期刊(J. Electrochem. Soc.),卷.136, 期No.2, 1989年2月, 第462-466页,该文献其全文在这里被引用作为参考。

表1: 活化溶液的优选组分

活化溶液中的组分	量
PdCl <sub>2</sub>	0.05克/升到0.8克/升
HCl	0.1毫升到2毫升
CH <sub>3</sub> COOH	100毫升到900毫升
HF(50:1体积比,H <sub>2</sub> O:HF)	50毫升到500毫升
H <sub>2</sub> O	50毫升到500毫升

例如，一种典型的活化溶液可以优选含有大约0.2克/升的PdCl<sub>2</sub>、大约1毫升的盐酸、大约500毫升的冰醋酸、大约250毫升的水:氢氟酸的体积比为50:1的氢氟酸溶液；以及大约245毫升的去离子水。

该活化溶液还可以含有其它添加剂例如表面活性剂、防腐剂或者其它通常被加到活化溶液中的普通添加剂。这些其它添加剂在活化溶液中的体积百分比含量优选为小于大约5.0%，更优选为小于大约1.0%。可以采用的表面活性剂的例子包括阴离子的、非离子的、阳离子的以及两性表面活性剂，例如在由John Wiley&Sons,NY于1985年出版的Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology中的第1142页到1144页以及在McCutcheon's Detergents and Emulsifiers,1981 North American Edition,MC Publishing Company,Glen Rock,N.J.1981中所披露的，这些文献其全文在这里被引用作为参考。在本发明所用的防腐剂的例子为苯并三唑。

5 这些电子元件优选与活化溶液接触一段接触时间以充分地把引晶剂沉积在这些电子元件的表面上，从而有助于金属的无电沉积。在这里所用的“接触时间”指的是电子元件受到活化液体作用的时间。例如，接触时间将包括在用处理液体装满容器的过程中电子元件受到处理液体作用的时间；电子元件浸在处理液体中的时间；以及在从容器中  
10 中将处理液体除去期间电子元件受到处理液体作用的时间。所选择的实际接触时间将取决于这些因素如：在活化溶液中存在的引晶剂、引晶剂的浓度以及活化溶液的温度。该接触时间优选为沉积比一层单层要少的引晶剂（如钯）原子或分子所用的时间，并且更优选为从大约每平方厘米 $10^{12}$ 到 $10^{14}$ 引晶剂原子或分子。为了完成这个数量的引晶，接触时间优选为大约1秒到大约60秒，并且更优选为大约5秒到大约30秒。

15 接触过程中活化溶液的温度是这样的：引晶剂沉积到电子元件上能够有效地进行。活化溶液的温度优选为小于 $60^{\circ}\text{C}$ ，并且更优选为大约 $15^{\circ}\text{C}$ 到大约 $40^{\circ}\text{C}$ 。

20 电子元件与活化溶液的接触可以采用任何对于那些本领域普通技术人员来说是公知的技术在可密闭的单一容器中进行。例如可以把这些电子元件放在一个容器中，并且可以引导活化溶液通过容器以用该溶液装满该容器，从而实现接触。接触可以在动态情况下进行（即，连续引导该溶液通过装有这些电子元件的容器），或在静态情况下进行（即把这些电子元件浸泡在该溶液中），或者在这两种情况结合的情况中（即引导该溶液通过容器一段时间，然后让这些电子元件浸泡  
25 在该溶液中另一段时间）。在本发明的一个优选实施方案中，在一个足以通过至少一个容器体积的活化溶液更优选通过大约2个容器体积到大约3个容器体积的活化溶液的时间中，活化溶液以大约为5加仑每分钟（gpm）到30gpm的流速被连续地送进容器中。下面将对用于接触这些电子元件的合适的湿处理系统进行详细描述。

5 这些电子元件与活化溶液的接触也优选以这样一种方式完成，即使得这些电子元件受到的氧化作用最小化。在活化步骤中氧的存在是不受欢迎的，因为氧会氧化金属表面，从而抑制引晶过程。另外，氧还会在金属沉积步骤之前令人讨厌地氧化所沉积的引晶。因此，本发明的方法通过使得这些电子元件在一个在用两种溶液处理期间保持与大气隔绝的容器中与活化溶液及金属沉积溶液接触的方法来使氧的影响最小化。另外，在本发明的一个优选实施方案中，处理活化溶液和/或一种或多种活化溶液的组分（例如水）以除去溶解的或悬浮的氧。该活化溶液优选基本上没有氧。这里“基本上没有氧”指的是，活化溶液包含大约0.25%或更少，更优选为0.1%或更少，最优选为0.01%或更少的在活化溶液中处于饱和状态的溶解的氧（氧的饱和度是在湿处理步骤期间容器中的条件下来确定的）。在常用的湿处理温度下，活化溶液通常优选含有小于基于流体总重的大约50ppb的溶解的或悬浮的氧，并且最优选的是氧含量尽可能地低。

15 在这些电子元件已经与活化溶液接触一段足够的时间之后，将该活化溶液从容器中除去。可以以任何对于那些本领域普通技术人员来说是公知的方式从容器中把该活化溶液除去。例如，可以从该容器中将该活化溶液排出，在排出活化溶液之后或者在排出活化溶液期间可将接下来所要求的处理液体送进容器中。在本发明的一个优选实施方案中，通过直接用所要求与这些电子元件接触的下一步的处理液体替换活化溶液来除去活化溶液。例如，该活化溶液可以被一种漂洗液体或一种金属沉积溶液来替换。例如在美国专利No.4,778,532中披露了用于直接替换的合适方法，该文献其全文在这里被引用作为参考。

25 采用直接替换来除去活化溶液的优点在于，电子元件不会受到气-液界面的作用，而导致还原的颗粒杂质和/或电子元件的氧化。另外，直接替换所进行的方式使得最先受到活化溶液作用的电子元件是最先受到下面处理液体作用的电子元件。“先进-先出”处理方法导致了更均匀的结果，因为在容器中所有电子元件的接触时间大致相同。

将电子元件顺次与活化溶液相接触后，使电子元件与金属沉积溶液接触。金属沉积溶液是含有金属源（例如金属离子或者含有或形成金属离子的化合物）的任何液体。通过电子元件与金属沉积溶液相接触，金属沉积在电子元件表面上。优选的，金属沉积溶液含有至少一种金属离子源和至少一种还原剂。还原剂提供用于将金属离子（正氧化态）还原成金属元素（0 氧化态）的电子源。金属离子源可以是例如自由金属离子，含有金属离子的化合物，或溶解在液体中形成金属离子的化合物。其中溶解或分散金属离子源的液体溶液优选是水，但是也可以是或含有有机溶剂例如乙二醇、醋酸、碳酸丙烯或甲醇，或其组合。

用于本发明的金属离子源的实例包括金属处于正氧化态的金属盐。金属盐包括例如铜、镍、钴、金、银、钯、铂、铑、铁、铝、钽、钛、钨的金属盐或其组合。特别优选的金属盐包括例如硫酸铜、氯化铜、硫酸钴、氯化钴、六水硫酸镍、六水氯化钴、七水硫酸钴、氯化钯、氯化钛、氯化钽、氯化钨，或其组合。该领域的技术人员会知道有各种其它的金属离子源可以用于本发明。

合适的还原剂包括能够在金属沉积溶液中提供电子的任何化合物。还原剂的实例包括例如次磷酸钠、甲醛、硼氢化物、胺基硼烷例如二甲胺基硼烷、肼或其组合。甲醛是用于铜无电沉积的特别优选的还原剂，而次磷酸钠、硼氢化物、胺基硼烷或肼是用于镍或钴无电沉积的特别优选的还原剂。

金属沉积溶液也优选含有金属配位剂和调节 pH 值的添加剂。金属配位剂用于保持金属离子源在金属沉积溶液的 pH 值下可溶解。因此，如果金属沉积溶液的 pH 值能够使得金属离子源可溶解，那么金属配位剂就不是必要的。合适的金属配位剂包括例如含有金属配位剂基团的化合物，该金属络合基团包括酒石酸盐、柠檬酸盐例如柠檬酸



5 钠、乳酸、琥珀酸盐例如琥珀酸钠、氨水、EDTA 或其组合。调节 pH 值的添加剂用来将金属沉积溶液的 pH 值调节至还原剂最适宜产生电子的 pH 值。合适的 pH 调节剂包括例如氢氧化钠、氢氧化铵、盐酸、醋酸或其组合。金属沉积溶液也可以含有其它添加剂，例如防腐剂；减少在沉积过程中氢气的形成的添加剂，例如表面活性剂（如前所述）或活化剂（例如 Pd）；或其组合。该领域的普通技术人员会知道该金属沉积溶液中可以含有各种金属配位剂、调节 pH 值的添加剂和其它添加剂。这些添加剂的选择取决于以下因素：例如被沉积的金属、电子元件的表面成分和处理条件。

10

金属离子源、还原剂、金属配位剂、调节 pH 值的添加剂和其它添加剂在金属沉积溶液中的浓度取决于如下因素，例如被沉积的金属、所选择的金属离子源、所要求的沉积速度和处理条件例如金属沉积溶液的温度和接触时间。优选的，金属沉积溶液中金属离子的浓度约为至少 0.005M，更优选的约为 0.005M—0.7M。金属沉积溶液中还原剂的浓度约为至少 0.005M，更优选的约为 0.005M—10M，最优选的约为 0.5M-5M。优选金属沉积溶液的组成实例如表 II 所示。也参见 C.H.Ting 等人的“在 VLSI 多层次互连结构中通路孔填充的选择性无电金属沉积”，电化学科学期刊，Vol.136., No.2(1989.2)462—466 页。

15

20 表 II 中的组成只是作为示例之用，该领域的普通技术人员会知道可以使用各种浓度的金属沉积溶液。

表 II 金属沉积溶液组成的实例

沉积的金属	金属离子源	还原剂	金属配位剂	调节 pH 值的添加剂
Cu	约 0.005M-0.05M 的 $\text{CuSO}_4$	约 0.5M-5M 的 HCHO	约 0.01M-0.15M 的酒石酸二钠盐	NaOH 将 pH 值调节至约 10.5-12.5
Ni	约 20.0g/l-60.0g/l 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	约 0.5g/l-4.0g/l 的二甲胺基硼烷	约 5.0g/l-35.0g/l 的柠檬酸钠	$\text{NH}_4\text{OH}$ 将 pH 值从约 5 调节至 7
Co	约 5.0g/l-30.0g/l 的 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	约 1.0g/l-8.0g/l 的二甲胺基硼烷	约 15.0g/l-65.0g/l 的琥珀酸钠 ( $6\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{NH}_4\text{OH}$ 将 pH 值从约 4.5 调节至 7.5
CoWP	约 5.0g/l-60.0g/l 的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和约 1.0g/l-20.0g/l 的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	约 5.0g/l-40.0g/l 的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$	约 40.0g/l-120.0g/l 的 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	三甲基氢氧化铵和 KOH 将 pH 值调节至 9-9.6

5 在要求使铜无电沉积的本发明的一个优选实施例中，优选的金属沉积溶液含有约 0.014M 的  $\text{CuSO}_4$ （金属离子源）；约 0.079M 的酒石酸二钠盐（金属配位剂）；约 1.8M 的甲醛（还原剂）和足够的 NaOH 以将 pH 值调节至约 11.3。

10 本发明已经发现，优选以缓慢的沉积速度沉积金属（例如低于约 1nm 金属/分钟）。优选具有缓慢的金属沉积速度，从而金属的沉积更有选择性并且沉积在与其它表面例如氧化的电子元件表面或容器壁相对的金属引晶表面上。缓慢的沉积速度也有助于使得还原剂例如甲醛的还原过程中氢气的形成最小化。影响金属沉积速度的因素包括金属离子和还原剂在金属沉积溶液中的浓度，金属沉积溶液中溶解或悬浮

的氧的含量，金属沉积溶液的 pH 值和金属沉积溶液的温度。例如金属沉积速度随着金属离子和还原剂浓度的下降、金属沉积溶液中溶解或悬浮的氧浓度的提高、以及溶液温度的下降而下降。PH 值对金属沉积速度的影响取决于被沉积的金属。

5

金属沉积溶液中溶解或悬浮的氧优选保持在至少在金属沉积溶液中饱和状态下溶解的氧含量约0.25%的浓度，更优选为约0.25%—25%，最优选为约2.5%—9%（氧饱和量是在容器中金属沉积溶液的条件下确定的）。对于常规的湿处理条件来说，在金属沉积溶液中的氧浓度优选大约在50ppb到5ppm的范围内，并且优选为大约0.5ppm到1.7ppm。如上所述，通过具有这种含量的氧，金属沉积就能够以一个更低的速度进行。另外，氧的存在还能够提高金属沉积溶液中的金属离子源的稳定性，例如防止分解。

10

15

电子元件优选与金属沉积溶液接触一段足够的接触时间以沉积出一层厚度至少大约为5nm的金属层，更优选为大约20nm到大约50nm。所选择的实际接触时间将取决于这些因素，例如金属离子源的浓度，还原剂，以及在金属沉积溶液中溶解的或悬浮的氧，以及金属沉积溶液的PH值和温度。接触时间优选为至少大约1分钟，并且更优选为大约2分钟到大约60分钟。

20

在接触期间金属沉积溶液的温度是这样的：金属沉积受到控制，并且实现一个慢沉积速度（例如，优选为大约1nm每分钟或更少）。金属沉积溶液的温度优选小于大约35℃，更优选为大约15℃到大约30℃，最优选为大约20℃到大约30℃。

25

电子元件与金属沉积溶液的接触可以通过上述的用活化溶液来接触电子元件的任意湿处理技术来进行。例如，金属沉积溶液可以被引导穿过容器以用溶液把该容器充满，从而实现接触。另外，接触可以在动态条件下进行，或者在静态条件下，或者在两个条件组合的条件

30

下。在一个优选的实施方案中，接触是通过用金属沉积溶液把容器充满并且把电子元件浸泡在金属沉积溶液中一段所要求的浸泡时间来进行。在浸泡之后，金属沉积溶液可以采用任意在上面所述的技术从容器中除去。在一个优选实施方案中，通过直接用另一种溶液如一种漂洗液体替换该金属沉积溶液来把金属沉积溶液从容器中除去。

在本发明的一个优选实施方案中，在至少一部分与金属沉积溶液的接触时间内，电子元件受到大约18kHz或更大的频率的声能作用，并且更优选为大约20kHz到大约2MHz。通过引入声能，在接触期间，通过增强搅拌、除去不想要的粒子、和/或去除能够反向影响沉积过程的气泡，从而能获得更加均匀的沉积结果。声能在接触期间尤其优选在静态条件下（如：浸泡）被用来提供搅拌以便克服物质传递限制。在本发明的一个优选实施方案中，电子元件受到在大约为600KHz到大约2MHz的范围中的声能的作用，更优选为大约600KHz到大约1.2MHz。这种“高频率”声能范围一般指的是“兆声波”。声能优选保持至少50%的接触时间，更优选为至少80%的接触时间，并且最优选为至少95%的接触时间。

声能可以按照任意对于本领域普通技术人员来说是公知的技术来产生。例如声能可以通过一种由压电材料制成的变换器来产生和传送，该变换器在受到机械应力的时候变得被电极化并且在受到电极化的时候会产生机械变形。例如参见Gale等人的“超声波和兆声波颗粒除去的实验研究（Experimental Study of Ultrasonic and Megasonic Particle Removal），精确清洗(Precision Cleaning)，Vol.II, No.4, 1994年4月(“Gale Article”)”。

在金属已经被沉积在这些电子元件上之后，在用金属沉积溶液接触这些电子元件之后与这些电子元件接触的任何流体优选基本上不含氧。这种流体通常优选含有小于基于流体总重的大约50ppb，并且最优选含有尽可能少的溶解或悬浮的氧。通过这些流体中含有低量

的溶解或悬浮的氧，从而显著降低在这些电子元件的表面上的金属出现氧化的危险。

除了使这些电子元件与活化溶液和金属沉积溶液接触，这些电子元件可以与任意种类的其它化学处理流体（例如气体，液体，蒸汽或其组合）接触以获得所要求的结果。“化学处理流体”或“化学处理液体”指的是任意以某种方式与电子元件的表面反应的液体或流体以改变电子元件的表面成分。例如，该化学处理液体或流体能够去除所附着的污染物或化学粘附在这些电子元件的表面上的污染物如微粒的、金属的、光致抗蚀剂或有机材料，或者能够浸蚀电子元件的表面，或者能够在电子元件的表面上生长出一层氧化层。因此，这些电子元件可以与下列化学处理流体接触：例如用来浸蚀的化学处理流体（在下面被称为浸蚀流体），用来生长出一层氧化层的流体（在下面被称为氧化物生长流体），用来去除光致抗蚀剂的流体（在下面被称为光致抗蚀剂去除流体），以提高清洗的流体（在下面被称为清洗流体），或者其组合。在湿处理方法过程中，这些电子元件也可以用一种漂洗流体随时进行漂洗。化学处理流体和漂洗流体优选为液体。

在本发明所用的化学处理流体包含一种或多种化学反应的试剂以获得所要求的表面处理。这些化学反应试剂基于化学处理流体的浓度优选大于1000ppm，并且更优选大于10,000ppm。对于化学处理流体来说还可能包含100%的一种或多种化学反应试剂。例如清洗流体通常包含一种或多种腐蚀剂例如一种酸或碱。用于清洗的合适的酸包括，例如硫酸、盐酸、硝酸或王水。合适的碱包括例如氢氧化铵。清洗流体中的腐蚀剂的所要求的浓度将取决于所选择的特定腐蚀剂和所要求的清洗数量。这些腐蚀剂也可以采用氧化剂例如臭氧或过氧化氢。优选清洗溶液为含有水、氨水和过氧化氢的“SC1”溶液和含有水、过氧化氢和盐酸的“SC2”溶液。通常用于SC1的浓度其 $H_2O:H_2O_2:NH_4OH$ 的体积比在大约5:1:1到大约200:1:1的范围内。通常用于SC2的浓度其 $H_2O:H_2O_2:HCl$ 的体积比为大约5:1:1到大约1000:0:1的范围内。

除了清洗流体之外，可能还要求用溶剂例如丙酮、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮或其组合接触电子元件。这些溶剂为化学反应性试剂，用于例如除去有机物或提供其它的清洗益处。

5

在本发明所用的合适的浸蚀流体含有能够去除氧化物的试剂。在本发明中通常所用的浸蚀剂为例如氢氟酸、缓冲的氢氟酸，氟化铵或其它在溶液中产生出氢氟酸的物质。含有浸蚀溶液的氢氟酸可以含有例如 $H_2O:HF$ 体积比为大约4:1到1000:1的 $H_2O$ 和 $HF$ 。

10

在本发明中所用的光致抗蚀剂去除流体包括例如含有硫酸的溶液以及一种氧化物物质例如过氧化氢、臭氧或其组合。

15

本领域普通技术人员会知道在湿处理期间可以采用各种处理流体。在Werner Kern等人在由Academic Press, NY 1978出版的由John L. Vossler等人编辑的“薄膜处理(Thin Film Processes)”一书中第401-496页中的“化学浸蚀”一文中披露了在湿处理期间所能用的处理流体的其它示例，此文其全文在这里被引用作为参考。

20

除了用化学处理流体与电子元件接触之外，该电子元件也可以与漂洗流体接触。漂洗流体用于从电子元件和/或容器中除去残余的化学处理流体，反应副产物和/或由化学处理步骤游离或释放出的颗粒或其它杂质。漂洗流体也可以用于防止所释放的颗粒或杂质在电子元件或容器上再沉积。漂洗流体的温度优选为低于 $60^{\circ}C$ ，更优选的为约 $20^{\circ}C$ 到 $60^{\circ}C$ ，最优选的为约 $20^{\circ}C$ 到 $40^{\circ}C$ 。

25

可以选择能够有效地获得上述效果的任何漂洗流体，在漂洗流体的选择过程中，应当考虑以下因素，例如要被漂洗的电子元件的表面性质，溶解在化学处理流体中的杂质的性质，要被漂洗的化学处理流体的性质。并且，所提出的漂洗流体应当与和该流体接触的结构材

30

料相容（即相对的非反应性）。可以使用的漂洗流体包括例如水、有机溶剂、有机溶剂的混合物、臭氧水或其组合。优选的有机溶剂包括以下所披露的用于作为干燥溶液的有机化合物，例如C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>醇，优选为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>醇。优选的漂洗流体是液体，更优选的是去离子水。

5

漂洗流体也可以选择性地包含少量化学反应性试剂以提高漂洗效果。例如，漂洗流体可以是一种盐酸或醋酸的稀的水性溶液，以防止例如金属沉积在电子元件的表面上。表面活性剂、防腐剂和/或臭氧是在漂洗流体中所使用的其它添加剂。这些添加剂在漂洗溶液中的浓度是微量的。例如，该浓度基于漂洗流体的总重以重量计优选不大于大约1000ppm，更优选不大于100ppm。在臭氧的情况中，在漂洗流体中的浓度优选为5ppm或更少。

本领域普通技术人员会认识到化学处理流体以及化学处理流体和漂洗流体的顺序的选择将取决于所要求的湿处理结果。例如，这些电子元件会在一次或多次化学处理步骤之前或之后与漂洗流体接触。或者，在某些湿处理方法中可能要求一次化学处理步骤直接在另一次化学处理步骤之后，而不用在两次化学处理步骤之间使电子元件与漂洗流体接触（即没有中间的漂洗）。这种没有中间漂洗的连续湿处理被披露在例如在1998年1月29日公开的PCT申请WO98/03273中，该文献的全文在这里被引用作为参考。

15  
20

在本发明的一个实施方案中，这些电子元件可以在与活化溶液接触之前与任意数目的化学处理流体和/或漂洗流体接触。这种处理对于除去会干扰无电金属沉积的杂质或其它材料来说是必要的。例如，可能要求使这些电子元件在与活化溶液接触之前与一种光致抗蚀剂去除溶液、一种清洗溶液和/或一种浸蚀溶液接触。在本发明的一个优选实施方案中，这些电子元件受到处理以去除可能存在这些电子元件表面上的原有氧化物。为了除去原有氧化物，这些电子元件优选与一种浸蚀溶液接触，例如盐酸。

25  
30

在本发明另一个实施方案中，可能要求在把这些电子元件装进容器中之前或之后，但是必须在这些电子元件与活化溶液接触之前，用一种清洗溶液与该容器接触，例如一种含有盐酸或一种碱的溶液。与含有盐酸或一种碱的溶液接触优选把可能已经沉积在前一批电子元件中的容器的侧壁上的残余的引晶剂去除。盐酸溶液尤其优选从容器中把残余的钯去除。如果这些电子元件的表面没有受到清洗溶液的反面影响的话，那么这些电子元件可以在与清洗溶液接触期间在容器中存在。如果这些电子元件会受到清洗溶液的反面影响的话，那么优选在将这些电子元件装进容器中之前用清洗溶液来漂洗该容器。

在本发明的另一个实施方案中，如果这些电子元件的表面已经没有污染物和原有氧化物的话，那么在用活化溶液接触这些电子元件之前要求用一种漂洗溶液例如去离子水与这些电子元件接触，从而使这些电子元件的表面湿润。在这样一种湿处理步骤中该漂洗流体的温度优选为大约20°C到大约60°C，并且更优选为大约20°C到大约40°C。

在本发明的另一个实施方案中，在用活化溶液与这些电子元件接触之后，但是在用金属沉积溶液与这些电子元件接触之前，可以用一种漂洗流体与这些电子元件接触。在该实施方案中的漂洗流体优选为处于大约20°C到大约60°C温度的去离子水。这些电子元件优选与漂洗流体接触一段足够的接触时间以把残余的化学物质和/或在活化作用期间产生出的反应副产物去除掉。在该实施方案中，优选漂洗流体基本上不含氧。还可能如上所述直接在用金属沉积溶液与这些电子元件接触之前，用活化溶液与这些电子元件接触，从而在这两个化学处理步骤之间没有任何中间漂洗。

在用金属沉积溶液与这些电子元件接触之后，在本发明中这些电子元件优选与温度为大约20°C到大约60°C的去离子水的漂洗流体接触。该漂洗步骤优选用来在使这些电子元件与金属沉积溶液接触之后



去除残余的化学物质和/或在这些电子元件的表面上或在容器中保留的反应副产物。该漂洗流体优选基本上不含氧以使所沉积金属被氧化的危险最小化。

5                   因此，按照本发明的方法对这些电子元件进行湿处理具有各种方式。例如，在这些电子元件与一种处理液体接触期间可以采用声能（例如在兆声波能量的范围内）来进行湿处理，以提高清洗效果或用来进行更加均匀的金属沉积。这些方法可以包括例如在美国专利  
10                   No.5,383,484;1998年1月29日公开的PCT申请No.WO98/03273；以及1999年6月17公开的WO99/30335；1999年2月19日申请的美国专利申请No.09/253,157；1999年2月25日申请的美国专利申请No.09/257,488；1999年6月2日申请的序列号为No.09/324,813的美国专利申请；1998年12月8日申请的序列号为No.60/111,350的美国临时专利申请和1999年1月5日申请的序列号为No.60/114,757的美国临时专利申请中所披露的  
15                   湿处理技术，这些文献所披露的全文在这里被引用作为参考。

                  在容器中最后的湿处理步骤之后，优选将这些电子元件烘干。“干燥”或“烘干”指的是最好使得这些电子元件基本上不含有液滴。通过在干燥期间把液滴去除掉，从而当这些液滴蒸发的时候，在液滴中  
20                   存在的杂质就不会保留在这些电子元件的表面上。这些杂质会另人讨厌地在这些电子元件的表面上留下印迹（例如水迹）或其它残余物。然而可以想到干燥可以简单地包括去除处理或漂洗流体，例如在一股干燥流体流的帮助下或通过其它对于本领域普通技术人员来说是公知的方法。

25

                  可以采用任何干燥系统或方法。合适的干燥方法包括例如蒸发、在旋转漂洗烘干机中的离心力、蒸汽或化学干燥或其组合。

                  干燥的优选方法是使用干燥流体流来直接替换在干燥之前电子元  
30                   件在容器中所接触的最后处理溶液（以下称之为“直接替换干燥”）。

合适的直接替换干燥的方法和系统在例如美国专利 US4778532, 4795497, 4911761, 4984597, 5571337 和 5569330 中所披露的。其它可以使用的直接替换干燥剂包括由 Steag、Dainippon 和 YieldUp 制造的 Marangoni 型干燥剂。最优的, 使用美国专利 US47911761 中披露的系统和方法来干燥电子元件。

优选的, 干燥流体流是由部分或全部蒸发的干燥溶液形成的。该干燥流体流可以是例如过热的, 蒸汽和液体的混合物, 饱和蒸汽, 或蒸汽和不凝结的气体的混合物。

所选择的用来形成干燥流体流的干燥溶液优选可以与容器中的最后处理流体混溶, 并不与电子元件表面反应。干燥溶液也优选具有较低的沸点以利于干燥。例如, 干燥溶液优选选自常压下沸点低于约 140 °C 的有机化合物。可以使用的干燥溶液的实例是蒸气, 醇例如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、正-丁醇、仲丁醇、叔丁醇或叔戊醇、丙酮、乙腈、六氟丙酮、硝基甲烷、醋酸、丙酸、乙二醇单甲基醚、二氟乙烷、醋酸乙酯、醋酸异丙酯、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷、全氟-2-丁基四氢呋喃、全氟-1,4-二甲基环己烷或其组合。优选的, 该干燥溶液是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 醇, 例如甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、正-丁醇、仲丁醇、叔丁醇、叔戊醇、戊醇、己醇或其组合。

在本发明的优选实施例中, 所选择的干燥溶液就在干燥处理之前与处理容器中的处理溶液相混溶, 然后与处理溶液形成最低沸点的共沸混合物。由于水对于化学处理或漂洗流体来说是最方便和经常使用的溶剂, 因此与水形成最低沸点的共沸混合物的干燥溶液是特别优选的。

本发明的方法在单个可密闭容器系统中进行。在本发明的一个优选实施例中, 电子元件被装在单个容器系统中, 该单个容器系统如美

5 国专利 US4778532、4917123、4911761、4795497、4899767、4984597、4633893、4917123、4738272、4577650、5571337 和 5569330 中披露的，这些专利的全文此处被引用作为参考。优选的可市购的单个容器系统是 Full-Flow™ 容器，例如由 CFM Technologies 公司制造的，由 Steg 制造的 Poseidon、由 Dainippon Screen 制造的 FL820L。这些系统是优选的，因为它们可以更容易地控制氧含量。另外，这些系统被设计成使得湿处理和干燥可以在同一个容器中进行，可以减少电子元件出现氧化和污染的危险。

10 用于本发明的可密闭单个容器系统优选能够以各种顺序接收不同的处理流体。向容器传送处理流体的优选方法是通过用一种流体直接替换另一种。由 CFM Technologies 公司制造的 Full-Flow™ 湿处理系统是能够通过直接替换传送流体的系统的一个实例。

15 在本发明的另一个优选实施例中，可密闭的单个系统能够在进入容器之前在线形成例如活化溶液和金属沉积溶液这样的处理流体。“使用点混合”这一点具有许多优点。例如通过在线形成活化和金属沉积溶液，从而不希望副反应被最小化，活化和金属沉积溶液的分解也可能少了。例如在典型的铜金属沉积溶液中，氧的溶解度取决于 HCOO-  
20 （甲酸离子）的浓度。随着金属沉积溶液的寿命提高，甲酸离子浓度的提高导致了氧溶解度的改变。如前所述，在金属沉积溶液中氧含量的变化影响金属沉积速度。因此，为了保持金属沉积速度恒定，金属沉积溶液通过使用点混合而尽可能地保持新鲜。另外，通过使用点混合，可以避免在存储箱中活化和金属沉积溶液的自动镀的现象，并且  
25 在容器中自动镀的风险也被降低。因此，使用点混合可以提供活化和金属沉积溶液中更一致的成分浓度，从而导致一个槽之内和槽之间的偏差减少。

30 如前面所述的一次使用活化和金属沉积溶液的组合，并在进入容器之前在线形成溶液，从而可以进一步改善处理结果。例如，可以在

所有的时间内更一致地保持溶液浓度，从而可以避免槽与槽之间所沉积的金属层厚度的不均匀性。

5 可以用各种方法在线形成（即，使用点混合）活化溶液和金属沉积溶液。例如，可以预混合和购买稳定的浓缩形式的某种溶液，并在使用之前把它们储存起来。然后可以将一种或多种所储存的溶液以分离物料流的形式送入系统中并与去离子水组合。然后将所得到的物料流送入容器中与电子元件相接触。所储存的溶液可以含有例如一种试剂或当彼此结合时具有储存稳定性的多种试剂的混合物。优选的，所  
10 储存的溶液为浓缩形式，从而需要较小的储存空间。

对于活化溶液，活化溶液中的引晶剂和其它成分中的每一种可以分开储存，并在线与去离子水结合在一起以形成活化溶液。或者，活化溶液中的引晶剂和所有其它成分中的一种或多种，例如氢氟酸、醋酸和盐酸可以储存为同一浓缩溶液（只要所储存的溶液具有储存稳定性），并在线与去离子水和其它任何所需要的溶液在被送入容器之前结合。  
15

对于金属沉积溶液，为了储存稳定性，优选将含有金属离子源（例如金属盐）的溶液和含有还原剂的溶液分开储存，并在线与去离子水结合。也优选将金属配位剂（如果有的话）分开储存，或与含有金属离子源的溶液一起储存。金属配位剂也可以和含有还原剂的溶液一起储存。优选调节 pH 值的添加剂分开储存，或与含有金属离子源的溶液以及含有还原剂的溶液中的一种或两种一起储存。  
20

25 用于本发明方法中的可密闭单个容器优选能够，例如用另一种处理液体直接替换处理流体并在线形成处理流体，如图 1 所示。图 1 表示用于本发明方法中的可密闭单个容器系统 10。该单个容器系统 10 包括以下部件：容器组件 2，用于向容器组件 2 提供干燥流体流 64 的干燥流体组件 50，用于从容器组件 2 中抽出或向其泵送处理流体的泵  
30

组件 52，注入组件 54，去离子水混合组件 56 和用于控制去离子水中  
气体含量的气体控制单元 58。

5 容器组件 2 包括带有用于支持晶片 22 的支撑件（未示出）的处  
理容器 20，以及相应的顶部和底部流体口 24，26。去离子水混合组  
件提供去离子水 30 的物料流，它可以任选被进一步分为去离子水物  
料流 30A，30B，30C 和 30D。

10 注入组件 54 向容器组件 2 提供一种或多种化学物料流 32A，32B，  
32C 和 32D。在被送入处理容器 20 之前，一种或多种化学物料流 32A，  
32B，32C 和 32D 可被任选在混合阀 36A—36D 处分别与去离子水物  
料流 30A，30B，30C 和 30D 结合。然后所得的一种或多种稀释的化  
学物料流被直接通过阀 17 送入处理容器 20 作为处理流体流 38。如图  
15 1 所示，处理流体流 38 可以只含有去离子水，一种或多种化学试剂，  
或去离子水和一种或多种化学试剂的混合物。因此，这种注入组件 54  
可以提供如前所述的使用点混合。

20 图 1 所示的另一特征是让在处理流体流 38 的化学试剂浓度有时  
间稳定，通过排放管线 96 的排放阀 18 打开和阀 17 关闭，处理流体  
流 38 可以被导入排放设施 98。

25 处理流体流 38 优选通过管线 25 进入处理容器 20，通过底部流  
体口 26，接触晶片 22，然后通过管线 23 退出顶部流体口 24。也可以  
将处理流体流 38 从顶部送至底部。根据所希望的处理，退出顶部流  
体口 24 的处理流体流 38 在阀 16 打开而阀 12 关闭时，可以被导入管  
线 95，排放管线 96 和排放设施 98。泵组件 52 可以用于使物料流 53  
和 55 通过系统管线冲刷去离子水 30。

30 气体控制单元 58 用于控制被送入处理容器 20 之前的去离子水中的  
气体例如氧的含量。在优选实施例中，气体控制单元使用由 Hoechst

5 Celanese 公司的 Separation Products Group (Charlotte ,NC) 制造的 Liqui-Cel ® 气-液接触器。优选的，气体控制单元具有以受控方式抽真空和保持真空、以受控方式加入额外气体的能力，并能够操纵具有不同流速的处理流体。适合的气体控制单元的进一步细节，以及这种单元的操作被披露在例如序列号为 09/253157 的美国申请中（1999.2.19 申请），此处引用其全文作为参考。

10 干燥流体组件 50 通过阀 65 和 12（阀 16 关闭）把一股干燥流体流 64 输送到处理容器 20 中。因此优选从顶部流体口 24 把干燥流体流 64 送进处理容器 20 中。干燥可以通过把干燥流体流 64 通过阀 65 和阀 12 经过顶部流体口 24 并且进入处理容器 20 中来在处理容器一开始就装满处理液体的情况下来完成。在干燥流体流替换处理流体的时候，该干燥流体流优选与处理流体混合并且在处理流体的顶部上形成一层区别开的烘干流体层（未示出）。该处理流体和干燥流体层通过管线 25 离开处理容器 20，然后被引导穿过阀 14，78，79 和 81。可以选择采用排放泵 80 15 以使得能够更好地控制处理流体和干燥流体流的下降速度以优化烘干效果。阀 82 被用来通过管线 83 把处理流体/干燥流体流引导到干燥流体回收系统（未示出），或者通过管线 85 被引导到排放设施 98 处。

20 在干燥之后，可以从容器中把这些电子元件拿走，然后以任何所要求的方式进行进一步处理。

25 虽然上面已经针对特定的优选实施方案对本发明进行了说明，但是对于那些本领域普通技术人员来说，显而易见的是可以对那些设计做出各种各样的改进和变化。所提供的说明书是用于说明性目的的而不是试图限制本发明。

图 1

