

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4975099号
(P4975099)

(45) 発行日 平成24年7月11日 (2012. 7. 11)

(24) 登録日 平成24年4月20日 (2012. 4. 20)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 18/40 (2006. 01)	C 2 3 C 18/40
H 0 1 L 21/288 (2006. 01)	H 0 1 L 21/288 E

請求項の数 19 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-510177 (P2009-510177)	(73) 特許権者	592010081
(86) (22) 出願日	平成19年5月10日 (2007. 5. 10)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2009-536987 (P2009-536987A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公表日	平成21年10月22日 (2009. 10. 22)		ATION
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/068691		アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
(87) 国際公開番号	W02007/134182		38, フレモント, クッシング パークウ
(87) 国際公開日	平成19年11月22日 (2007. 11. 22)		エイ 4650
審査請求日	平成22年5月10日 (2010. 5. 10)	(74) 代理人	110000028
(31) 優先権主張番号	11/382, 906		特許業務法人明成国際特許事務所
(32) 優先日	平成18年5月11日 (2006. 5. 11)	(72) 発明者	バスケリス・アルギルダス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		リトアニア国 ヴィルニウス, エルティー
早期審査対象出願		(72) 発明者	ー2011, パシライシウ, 18-96
			ノークス・ユージニジュス
			リトアニア国 ヴィルニウス, エルティー
			ー10221, ジルゴ, 1-29
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅の無電解堆積のためのメッキ溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無電解銅メッキ溶液であって、
 水性銅塩成分と、
 水性コバルト塩成分と、
 トリアミン化合物である錯化剤と、
 前記無電解銅メッキ溶液を酸性にするのに十分な量の pH 修飾物質と
 を含み、
 前記 pH 修飾物質は、硫酸、硝酸、塩化水素酸、ホウフッ化水素酸、及び酢酸からなる
 酸性の pH 修飾物質のグループから選択される
 無電解銅メッキ溶液。

【請求項 2】

前記水性銅塩成分は、硫酸銅 (2)、硝酸銅 (2)、塩化銅 (2)、テトラフルオロホ
 ウ酸銅 (2)、及び酢酸銅 (2) により構成された銅塩の集合から選択される請求項 1 記
 載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 3】

前記水性コバルト塩成分は、硫酸コバルト (2)、硝酸コバルト (2)、塩化コバルト
 (2)、テトラフルオロホウ酸コバルト (2)、及び酢酸コバルト (2) により構成され
 た集合から選択される請求項 1 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 4】

前記トリアミン化合物は、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、及びエチレンプロピレントリアミンにより構成された集合から選択される請求項 1 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 5】

前記無電解銅メッキ溶液の pH は、4.3 ないし 4.6 である請求項 1 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 6】

無電解銅メッキ溶液であって、

0.001 モル濃度 (M) から、その溶解限度までの間の濃度を有する水性銅塩成分と

、

水性コバルト塩成分と、

トリアミン化合物である錯化剤と、

前記無電解銅メッキ溶液を酸性にするのに十分な量の pH 修飾物質と、
を含み、

前記 pH 修飾物質は、硫酸、硝酸、塩化水素酸、ホウフッ化水素酸、及び酢酸からなる酸性の pH 修飾物質のグループから選択される

無電解銅メッキ溶液。

【請求項 7】

前記 pH 修飾物質は、前記無電解銅メッキ溶液を 4.0 ないし 6.4 の pH に調製する緩衝液である請求項 6 記載の無電解銅メッキ溶液。

20

【請求項 8】

前記水性銅塩成分は、硫酸銅 (2)、硝酸銅 (2)、塩化銅 (2)、テトラフルオロホウ酸銅 (2)、及び酢酸銅 (2) により構成された集合から選択される請求項 6 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 9】

前記水性コバルト塩成分は、硫酸コバルト (2)、硝酸コバルト (2)、塩化コバルト (2)、テトラフルオロホウ酸コバルト (2)、及び酢酸コバルト (2) により構成された集合から選択される請求項 6 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 10】

無電解銅メッキ溶液であって、

水性銅塩成分と、

0.001 モル濃度 (M) から、その溶解限度までの間の濃度を有する水性コバルト塩成分と、

トリアミン化合物である錯化剤と、

前記無電解銅メッキ溶液を酸性にするのに十分な量の pH 修飾物質と、
を含み、

前記無電解銅メッキ溶液の pH は、4.0 ないし 6.4 である

無電解銅メッキ溶液。

30

【請求項 11】

前記水性銅塩成分は、硫酸銅 (2)、硝酸銅 (2)、塩化銅 (2)、テトラフルオロホウ酸銅 (2)、及び酢酸銅 (2) にかつるグループから選択される請求項 10 記載の無電解銅メッキ溶液。

40

【請求項 12】

前記水性コバルト塩成分は、硫酸コバルト (2)、硝酸コバルト (2)、塩化コバルト (2)、テトラフルオロホウ酸コバルト (2)、及び酢酸コバルト (2) により構成された集合から選択される請求項 10 記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項 13】

無電解銅メッキ溶液であって、

水性銅塩成分と、

水性コバルト塩成分と、

50

0.005モル濃度(M)ないし10.0Mの濃度を有する、トリアミン化合物である錯化剤と、

前記無電解銅メッキ溶液を酸性にするのに十分な量のpH修飾物質と、
を含み、

前記無電解銅メッキ溶液のpHは、4.0ないし6.4である
無電解銅メッキ溶液。

【請求項14】

前記無電解銅メッキ溶液は、第一の混合物を第二の混合物と混合することで調製され、
前記第一の混合物は、本質的に、前記水性銅塩成分と、前記pH修飾物質と、前記錯化剤の一部とにより構成され、

前記第二の混合物は、本質的に、前記水性コバルト塩成分と、前記錯化剤の残りにより構成される請求項13記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項15】

前記無電解銅メッキ溶液は、連続的に、前記水性銅塩成分を一定量の水に混ぜ合わせ、次に、前記pH修飾物質を前記水性銅塩成分/水の組み合わせに追加し、その後、前記錯化剤を追加し、最後に前記水性コバルト塩成分を追加することで調製される請求項13記載の無電解銅メッキ溶液。

【請求項16】

無電解銅メッキ溶液を調製する方法であって、

水性銅塩成分と、トリアミン化合物である錯化剤の一部と、酸とを混ぜ合わせて第一の成分とするステップと、

水性コバルト塩成分と、錯化剤の残りの部分とを混ぜ合わせて第二の成分とするステップと、

前記第一の成分と前記第二の成分とを、堆積工程において使用する前に混合するステップと

を備える方法。

【請求項17】

前記水性銅塩成分は、硫酸銅(2)、硝酸銅(2)、塩化銅(2)、テトラフルオロホウ酸銅(2)、及び酢酸銅(2)により構成された集合から選択される請求項16記載の無電解銅メッキ溶液を調製する方法。

【請求項18】

前記水性コバルト塩成分は、硫酸コバルト(2)、硝酸コバルト(2)、塩化コバルト(2)、テトラフルオロホウ酸コバルト(2)、及び酢酸コバルト(2)により構成された集合から選択される請求項16記載の無電解銅メッキ溶液を調製する方法。

【請求項19】

前記トリアミン化合物は、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、及びエチレンドプロピレントリアミンにより構成された集合から選択される請求項16記載の無電解銅メッキ溶液を調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

集積回路、メモリセル等の半導体デバイスの製造では、半導体ウエハ(「ウエハ」)上に特徴部を定めるために、一連の製造工程が実行される。ウエハは、シリコン基板上に定められた多層構造の形態の集積回路デバイスを含む。基板レベルでは、拡散領域を有するトランジスタデバイスが形成される。後続のレベルでは、相互接続金属線がパターン形成され、トランジスタデバイスと電気的に接続されて、所望の集積回路デバイスを定める。更に、パターン形成された導電層は、誘電体により他の導電層から絶縁される。

【0002】

集積回路を構築するためには、まずトランジスタをウエハの表面に形成する。次に、配線及び絶縁構造を、複数の薄膜層として、一連の製造プロセスステップにより追加する。

10

20

30

40

50

通常は、誘電（絶縁）材料の第一の層を、形成されたトランジスタの上に堆積させる。金属（例えば、銅、アルミニウム等）の後続層を、この基層の上に形成し、エッチングして、電気を伝える導電線を形成し、その後、誘電材料を充填して、線の間に必要な絶縁体を形成する。

【0003】

銅線は、通常、PVDシード層（PVD Cu）と、それに続く電気メッキ層（ECPCu）により構成されるが、無電解化学物質をPVD Cuの代わりに、更には、ECPCuの代わりにも使用することが考慮されている。これにより、無電解銅堆積と呼ばれるプロセスを使用して、導電銅線を構築できる。無電解銅堆積中には、電子が還元剤から溶液中の銅イオンへ移動し、還元された銅のウエハ表面への堆積が生じる。無電解銅メッキ溶液の処方は、溶液中の銅イオンに関連した電子移動プロセスを最大にするように最適化される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の処方では、メッキ溶液を高アルカリ性pH（即ち、 $pH > 9$ ）に維持することが求められる。高アルカリ性の銅メッキ溶液を無電解銅堆積に使用することには、ウエハ表面のポジ型フォトレジストとの適合性がないこと、及び銅界面の水酸化（中性からアルカリ性の環境で発生する）による障害のための核生成密度の減少という制限がある。こうした制限は、溶液を酸性pH環境に維持した場合に排除できる。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

概して言えば、本発明は、無電解銅堆積プロセスにおいて使用する、酸性pH環境に維持可能な銅メッキ溶液の改良された処方を提供することで、こうした必要性を満たす。本発明は、方法及び化学溶液を含む多数の形で実現可能であることを理解されたい。以下、本発明の幾つかの発明実施形態を説明する。

【0006】

一実施形態では、無電解銅メッキ溶液を開示する。溶液は、水性銅塩成分と、水性コバルト塩成分と、トリアミンに基づく錯化剤と、pH修飾物質とを含む。別の実施形態において、無電解銅メッキ溶液は、約0.001モル濃度（M）から塩の溶解限度までの濃度範囲で、水性銅塩成分を含む。更に別の実施形態において、無電解銅メッキ溶液は、約0.001モル濃度（M）から塩の溶解限度までの濃度範囲で、水性コバルト塩成分を含む。更に別の実施形態において、無電解銅メッキ溶液は、約0.005モル濃度（M）ないし10.0Mの濃度範囲で、トリアミン基を有する錯化剤を含む。

30

【0007】

本発明の別の態様では、無電解銅メッキ溶液を調製する方法を開示する。方法は、水性銅塩成分と、錯化剤成分の一部と、メッキ溶液の酸性成分とを組み合わせ、第一の混合物とするステップを含む。水性コバルト塩成分と錯化剤の残りとを組み合わせ、第二の混合物とする。無電解銅堆積工程での使用の前に、第一の混合物と第二の混合物とを組み合わせる。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

無電解銅堆積プロセスにおいて使用する、酸性pH環境において維持可能な銅メッキ溶液の改良された処方を提供する発明を説明する。しかしながら、本発明は、こうした具体的な詳細の一部又は全部が無くとも実施し得ることは、当業者には明白であろう。また、周知のプロセス工程は、本発明を不必要に曖昧にしないために詳細な説明を省略する。

【0009】

半導体製造用途で使用される無電解金属堆積プロセスは、単純な電子移動の概念に基づいている。プロセスには、調製済み半導体ウエハを無電解金属メッキ溶液槽内に配置することと、その後、還元剤からの電子を受け入れて、ウエハの表面に還元金属の堆積を発生

50

させるために、金属イオンを溶液中に導入することとが含まれる。無電解金属堆積プロセスの成功は、メッキ溶液の様々な物理的（例えば、温度等）及び化学的（例えば、pH、反応物質等）パラメータに大きく依存する。本明細書での使用において、還元剤は、酸化還元反応において、別の化合物又は元素を還元する元素又は化合物である。そうすることにより、還元剤は酸化する。即ち、還元剤は、還元中の化合物又は元素に電子を供与する電子供与体である。

【0010】

錯化剤（即ち、キレート又はキレート剤）は、化合物又は元素と可逆的に結合して複合体を形成可能な任意の化学剤である。塩は、正荷電したカチオン（例えば、 Cu^{2+} 等）と負荷電したアニオンとにより構成され、生成物が中性で正味荷電を有しない状態となる任意のイオン化合物である。単塩は、一種類のみの陽イオン（酸性塩中の水素イオン以外）を含む任意の塩種である。錯塩は、一つ以上の電子供与分子に結合した金属イオンにより構成された錯イオンを含有する任意の塩種である。通常、錯イオンは、一つ以上の電子供与分子に結合された金属原子又はイオンにより構成される（例えば、 $\text{Cu}(2)$ エチレンジアミン $^{2+}$ 等）。プロトン化された化合物は、水素イオン（即ち、 H^+ ）を受け入れて、正味の正電荷を有する化合物を形成したものである。（ $\text{Cu}(2)$ は第2銅であることを示す。以下、他の元素についても同じ。）

【0011】

以下、無電解銅堆積用途で使用する銅メッキ溶液を開示する。溶液の成分は、銅（2）塩、コバルト（2）塩、及びポリアミンに基づく錯化剤である。一実施形態例において、銅メッキ溶液は、脱酸素化した液体を使用して調製する。脱酸素化した液体の使用により、ウエハ表面の酸化が排除され、最終的に調製された銅メッキ溶液の酸化還元電位に液体が与え得る任意の影響が無効化される。

【0012】

一実施形態において、銅（2）塩は、単塩である。単塩である銅（2）塩の例は、硫酸銅（2）、硝酸銅（2）、塩化銅（2）、テトラフルオロホウ酸銅（2）、酢酸銅（2）、及びその混合物を含む。塩が溶液中で有効な可溶性を示し、ポリアミンに基づく錯化剤により錯化され、酸性環境において還元剤により酸化されて、ウエハの表面上に還元銅の堆積を発生させることが可能である限り、基本的には、銅（2）の任意の単塩を溶液に使用できると理解されたい。

【0013】

一実施形態において、銅（2）塩は、銅（2）イオンにポリアミン電子供与分子が結合した錯塩である。錯塩である銅（2）塩の例は、硫酸エチレンジアミン銅（2）、硫酸ビス（エチレンジアミン）銅（2）、硝酸ジエチレントリアミン銅（2）、硝酸ビス（ジエチレントリアミン）銅（2）、及びその混合物を含む。結果的に生じる塩が溶液中で可溶性を示し、ポリアミンに基づく錯化剤により錯化され、酸性環境において還元剤により酸化されて、ウエハの表面上に還元銅の堆積を発生させることが可能である限り、基本的には、ポリアミン分子に結合した銅（2）の任意の錯塩を溶液に使用できると理解されたい。

【0014】

一実施形態において、銅メッキ溶液の銅（2）塩成分の濃度は、約0.0001モル濃度（M）と、上記の様々な銅（2）塩の溶解限度との間の濃度に維持される。別の実施形態例において、銅メッキ溶液の銅（2）塩成分の濃度は、約0.01Mないし10.0Mに維持される。銅メッキ溶液の銅（2）塩成分の濃度は、結果的に生じた銅メッキ溶液により無電解銅堆積プロセス中にウエハ表面に銅の無電解堆積を達成できるかぎり、基本的に、銅（2）塩の溶解限度までの任意の値に調整できると理解されたい。

【0015】

一実施形態ではコバルト（2）塩は、単塩のコバルト塩である。単塩のコバルト塩（2）の例は、硫酸コバルト（2）、塩化コバルト（2）、硝酸コバルト（2）、テトラフルオロホウ酸コバルト（2）、酢酸コバルト（2）、及びその混合物を含む。塩が溶液中で

10

20

30

40

50

有効な可溶性を示し、ポリアミンに基づく錯化剤により錯化され、酸性環境においてコバルト(2)塩を還元し、ウエハの表面上に還元銅の堆積を発生させることが可能である限り、基本的には、コバルト(2)の任意の単塩を溶液に使用できると理解されたい。

【0016】

別の実施形態において、コバルト(2)塩は、コバルト(2)イオンにポリアミン電子供与分子が結合した錯塩である。錯塩であるコバルト(2)塩の例は、硫酸エチレンジアミンコバルト(2)、硫酸ビス(エチレンジアミン)コバルト(2)、硝酸ジエチレントリアミンコバルト(2)、硝酸ビス(ジエチレントリアミン)コバルト(2)、及びその混合物を含む。塩が溶液中で有効な可溶性を示し、ポリアミンに基づく錯化剤により錯化され、酸性環境において銅(2)塩を還元して、ウエハの表面上に還元銅の堆積を発生させることが可能である限り、基本的には、コバルト(2)の任意の単塩を溶液に使用できると理解されたい。

10

【0017】

一実施形態において、銅メッキ溶液のコバルト(2)塩成分の濃度は、約0.0001モル濃度(M)と、上記の様々なコバルト(2)塩種の溶解限度との間の濃度に維持される。一実施形態例において、銅メッキ溶液のコバルト(2)塩成分の濃度は、約0.01Mないし1.0Mに維持される。銅メッキ溶液のコバルト(2)塩成分の濃度は、結果的に生じた銅メッキ溶液により無電解銅堆積プロセス中に許容可能な速度でウエハ表面での銅の無電解堆積を達成できるかぎり、基本的に、コバルト(2)塩の溶解限度までの任意の値に調整できると理解されたい。

20

【0018】

一実施形態において、ポリアミンに基づく錯化剤は、ジアミン化合物である。溶液に利用可能なジアミン化合物の例は、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、3-メチレンジアミン、及びその混合物を含む。別の実施形態において、ポリアミンに基づく錯化剤は、トリアミン化合物である。溶液に利用可能なトリアミン化合物の例は、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、エチレンプロピレントリアミン、及びその混合物を含む。化合物が溶液中の遊離金属イオン(即ち、銅(2)金属イオン及びコバルト(2)金属イオン)と錯化し、溶液中に容易に溶解し、酸性環境においてプロトン化することが可能である限り、基本的には、任意のジアミン又はトリアミン化合物をメッキ溶液用の錯化剤として使用できると理解されたい。一実施形態では、溶液の特定用途向けの性能を強化するために、平坦化剤(アゾ染料等のアミン含有化合物(即ち、ヤヌスグリーン))、促進剤(即ち、SPS、スルホン酸スルホプロピル)、及び抑制剤(即ち、PEG、ポリエチレングリコール)を含む他の化学添加剤が低濃度で銅メッキ溶液中に含まれる。

30

【0019】

別の実施形態において、銅メッキ溶液の錯化剤成分の濃度は、約0.0001モル濃度(M)と、上記の様々なジアミン又はトリアミンに基づく錯化剤種の溶解限度との間に維持される。一実施形態例において、銅メッキ溶液の錯化剤成分の濃度は、約0.005Mないし10.0Mに維持されるが、溶液中の総金属濃度より大きくする必要がある。

【0020】

一般に、銅メッキ溶液の錯化剤成分により、溶液は、高アルカリ性となるため、幾分不安定になる(銅(2)-コバルト(2)酸化還元対の間の電位差が大きすぎるため)。一実施形態例では、メッキ溶液に十分な量の酸を加え、溶液をpH 約6.4の酸性とする。別の実施形態では、緩衝剤を加え、溶液をpH 約6.4の酸性として、調整後の溶液の結果的なpHが変化するのを防止する。更に別の実施形態では、酸及び/又は緩衝剤を加えて、溶液のpHを約4.0ないし6.4に維持する。更に別の実施形態では、酸及び/又は緩衝剤を加えて、溶液のpHを約4.3ないし4.6に維持する。一実施形態において、酸の陰イオン種は、銅メッキ溶液の銅(2)及びコバルト(2)塩成分のそれぞれの陰イオン種と一致するが、しかしながら、陰イオン種は一致しなくてもよいことを理解されたい。

40

【0021】

50

酸性銅メッキ溶液は、無電解銅堆積用途で利用する場合、アルカリ性メッキ溶液に比べて多数の運用上の利点を有する。酸性銅メッキ溶液は、溶液中で銅(2) - コバルト(2) 酸化還元反応が生じる際に、 H_2 の生成を抑制できる。これにより、ウエハ表面に堆積させた銅層におけるボイド又は吸蔵の形成が低減される。更に、酸性銅メッキ溶液は、ウエハ表面に堆積させた還元銅イオンの接着性を高める。これは、核生成反応を抑制し、核生成密度の減少と、より大きな結晶粒の成長と、表面粗度の増加とを引き起こす末端水酸基の形成のため、アルカリ性銅メッキ溶液において問題となる場合が多い。更に、パターン膜を介した銅の無電解堆積による銅線の直接パターン形成等の用途では、酸性銅メッキ溶液により、ウエハ表面上での障壁及びマスク材料に対する選択性が向上し、塩基性溶液中において通常は溶解する標準的なポジ型レジストフォトマスク樹脂材料の使用が可能となる。

10

【0022】

上記の利点に加え、酸性銅メッキ溶液を使用して堆積させた銅は、アルカリ性銅メッキ溶液を使用して堆積させた銅よりも低いプレアニール耐性を示す。銅メッキ溶液のpHは、本明細書で開示したように、無電解銅堆積プロセス中の結果的な銅堆積速度が対象用途において許容できるものであり、溶液が上記の全ての運用上の利点を示す限り、基本的には、任意の酸性(即ち、pH 7.0)環境に調整できることを理解されたい。一般に、溶液のpHが低下すると(即ち、酸性度が高くなると)、銅の堆積速度は減少する。しかしながら、錯化剤(即ち、ジアミン及びトリアミンに基づく化合物)の選択と銅(2)及びコバルト(2)塩の濃度とを変更することで、酸性pH環境により生じる銅堆積速度の任意の減少を補うのを支援できる。

20

【0023】

一実施形態において、銅メッキ溶液は、無電解銅堆積プロセス中、摂氏約0(度C)ないし70度Cの温度に維持される。一実施形態例において、銅メッキ溶液は、無電解銅堆積プロセス中、約20度Cないし70度Cの温度に維持される。温度は、銅堆積中のウエハ表面に対する銅の核生成密度及び堆積速度に影響を与える(多くの場合、銅の核生成密度及び堆積速度は温度に正比例する)と理解されたい。堆積速度は、結果的に生じる銅層の厚さに影響を与え、核生成密度は、銅層内でのボイド空間、吸蔵の形成と、下層障壁材料に対する銅層の接着力とに影響を与える。したがって、無電解銅堆積プロセス中の銅メッキ溶液の温度設定を最適化することで、稠密な銅の核生成と、バルク堆積の核生成段階に続く制御された堆積とが提供され、銅の堆積速度を最適化して、銅膜の厚さの目標が達成される。

30

【0024】

本発明は、本発明の幾つかの実施形態を含む、以下の表1の例を参照することで、更に理解されよう。

【0025】

【表 1】

メッキ溶液A (pH=4.3) 0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.6M ジエチレントリアミン 0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	メッキ溶液A処方 11.2ミリリットル (ml) $[\text{H}_2\text{O}]$ 1ml $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ 3.5ml $[\text{HNO}_3 \text{ 5M}]$ 1.3ml $[\text{ジエチレントリアミン99\%}]$ アルゴンガス 3.0ml $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$
メッキ溶液B (pH=4.6) 0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0.6M ジエチレントリアミン 0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	メッキ溶液B処方 11.7ml $[\text{H}_2\text{O}]$ 1ml $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$ 3.0ml $[\text{HNO}_3 \text{ 5M}]$ 1.3ml $[\text{ジエチレントリアミン99\%}]$ アルゴンガス 3.0ml $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ 1M}]$
メッキ溶液C (pH=5.4) 0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 0.6M ジエチレントリアミン 0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	メッキ溶液C処方 13.2ml $[\text{H}_2\text{O}]$ 1.0ml $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$ 1.0ml $[\text{HBF}_4 \text{ 5M}]$ 1.3ml $[\text{ジエチレントリアミン99\%}]$ アルゴンガス 3.53ml $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$
メッキ溶液D (pH=6.15) 0.05M $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 0.6M ジエチレントリアミン 0.15M $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$	メッキ溶液D処方 13.47ml $[\text{H}_2\text{O}]$ 1.0ml $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$ 0.7ml $[\text{HBF}_4 \text{ 5M}]$ 1.3ml $[\text{ジエチレントリアミン99\%}]$ アルゴンガス 3.53ml $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \text{ 1M}]$

10

20

【0026】

30

表1に示したように、一実施形態例（即ち、メッキ溶液A）において、硝酸銅/ジエチレントリアミンメッキ溶液は、pH4.3であり、0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と、0.6M ジエチレントリアミンと、0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ とを含むものとして開示される。別の実施形態（即ち、メッキ溶液B）において、硝酸銅/ジエチレントリアミンメッキ溶液は、pH4.6であり、0.05M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と、0.6M ジエチレントリアミンと、0.15M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ とを含むものとして開示される。硝酸銅/ジエチレントリアミンメッキ溶液の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、ジエチレントリアミン、及び $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 成分の濃度は、結果的に生じた溶液により、溶液のpH設定に対して許容可能な銅堆積速度を達成できるかぎり、成分の溶解限度までの任意の値に調整できると理解されたい。

40

【0027】

本発明の一実施形態例では、メッキ溶液Aの処方（即ち、メッキ溶液A処方）が開示される。処方にメッキ溶液の様々な化学成分を混合する順序は、結果的に生じる溶液の銅メッキ性能に影響することを理解されたい。この実施形態例において、20ミリリットル (ml) のメッキ溶液Aは、最初に、約11.2mlの水 (H_2O) を適切なサイズの容器に入れ、その後、1モルの $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 - 約1.0mlと、5モルの HNO_3 溶液 - 約3.5mlと、ジエチレントリアミン (99%) - 約1.3mlとを加えることで処方される。この処方の時点において、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 成分により放出された銅イオンは、混合物中のジエチレントリアミン分子と錯化する。次に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液のコバルト元素の早期酸化を防止するために、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を加える前に、混合物に導入し

50

たアルゴンガス等の不活性ガスを使用して、結果的に生じた混合物を脱酸化する。混合物を脱酸化するのに十分な量のガスが無電解銅堆積用途に必要なレベルまで送給される限り、アルゴンガスは、任意の市販ガス散布システムを使用して混合物へ送給できると理解されたい。ガスが無電解銅堆積プロセスに干渉しない限り、他の種類の不活性ガス（例えば、 N_2 等）も使用可能であると理解されたい。最後に、約 3.0 ml の $Co(NO_3)_2$ 溶液を混合物に加えて、メッキ溶液 A の処方を完了する。

【0028】

更に表 1 では、別の実施形態において、メッキ溶液 B の処方（即ちメッキ溶液 B 処方）が開示される。この実施形態において、20 ミリリットル（ml）のメッキ溶液 B は、最初に、約 11.2 ml の水（ H_2O ）を適切なサイズの容器に入れ、その後、1 モルの $Cu(NO_3)_2$ 溶液 - 約 1.0 ml と、5 モルの HNO_3 溶液 - 約 3.0 ml と、ジエチレントリアミン（99%）のを加えることで処方される。次に、混合物に導入したアルゴンガスを使用して、結果的に生じた混合物を脱酸化した後、1 モルの $Co(NO_3)_2$ 溶液 - 約 3.0 ml を加えて、メッキ溶液 B の処方を完了する。

10

【0029】

一実施形態において、無電解銅メッキ溶液は、最初に、錯化剤成分の一部と、銅塩成分と、酸性成分と、水とを予め混合して第一の予混合溶液とすることで調製される。錯化剤成分の残りの部分は、コバルト塩成分と予め混合して、第二の予混合溶液とする。第一の予混合溶液及び第二の予混合溶液は、その後、適切な容器に加えて、最終的な混合を行い、無電解銅堆積工程において使用する前に、最終的な無電稼働メッキ溶液とする。

20

【0030】

更に表 1 を参照すると、一実施形態（即ち、メッキ溶液 C）において、テトラフルオロホウ酸銅（2）/ジエチレントリアミンメッキ溶液は、pH 5.4 であり、0.05 M $Cu(BF_4)_2$ と、0.6 M ジエチレントリアミンと、0.15 M $Co(BF_4)_2$ とを含むものとして開示される。別の実施形態（即ち、メッキ溶液 D）において、テトラフルオロホウ酸銅（2）/ジエチレントリアミンメッキ溶液は、pH 6.15 であり、0.05 M $Cu(BF_4)_2$ と、0.6 M ジエチレントリアミンと、0.15 M $Co(BF_4)_2$ とを含むものとして開示される。テトラフルオロホウ酸銅/ジエチレントリアミンメッキ溶液の $Cu(BF_4)_2$ 、ジエチレントリアミン、及び $Co(BF_4)_2$ 成分の濃度は、結果的に生じた溶液により、溶液の pH 設定に対して許容可能な銅堆積速度を達成できるかぎり、成分の溶解限度までの任意の値に調整できると理解されたい。

30

【0031】

一実施形態では、メッキ溶液 C の処方（即ち、メッキ溶液 C 処方）が開示される。この実施形態において、20.03 ミリリットル（ml）のメッキ溶液 C は、最初に、約 13.2 ml の水（ H_2O ）を適切なサイズの容器に入れ、その後、1 モルの $Cu(BF_4)_2$ 溶液 - 約 1.0 ml と、5 モルの HBF_4 溶液 - 約 1.0 ml と、ジエチレントリアミン（99%）約 1.3 ml を加えることで処方される。次に、混合物に導入したアルゴンガスを使用して、結果的に生じた混合物を脱酸化した後、0.85 モルの $Co(BF_4)_2$ 溶液 - 約 3.53 ml を加えて、メッキ溶液 C の処方を完了する。

【0032】

40

更に表 1 では、別の実施形態において、メッキ溶液 D の処方（即ちメッキ溶液 D 処方）が開示される。この実施形態において、20.0 ミリリットル（ml）のメッキ溶液 D は、最初に、約 13.47 ml の水（ H_2O ）を適切なサイズの容器に入れ、その後、1 モルの $Cu(BF_4)_2$ 溶液 - 約 1.0 ml と、5 モルの HBF_4 溶液 - 約 0.7 ml と、ジエチレントリアミン（99%）約 1.3 ml とを加えることで処方される。次に、混合物に導入したアルゴンガスを使用して、結果的に生じた混合物を脱酸化した後、0.85 モルの $Co(BF_4)_2$ 溶液 - 約 3.53 ml を加えて、メッキ溶液 D の処方を完了する。

【0033】

以上、本発明の幾つかの実施形態を詳細に説明してきたが、本発明の趣旨又は範囲が

50

ら逸脱することなく他の多くの具体的な形態において本発明を実現し得ることは当業者には理解されよう。したがって、本明細書の例及び実施形態は、限定的ではなく例示的なものと見做されるべきであり、本発明は、本明細書に記載の詳細に限定されるべきではなく、添付特許請求の範囲内で変形及び実施し得る、特許請求の範囲において、要素及び／又はステップは、特許請求の範囲に明示が無い限り、特定の工程の順序を意味するものではない。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェシオースキーヌ・ジェーン
リトアニア国 ヴィルニナス, エルティー - 0 4 2 0 6 , アーキテクトゥ , 1 7 6 - 2 2
- (72)発明者 ジャグミニエーヌ・アルドナ
リトアニア国 ヴィルニナス, エルティー - 1 0 3 2 0 , ビストリシオス , 9 - 1

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 5 5 7 7 4 (J P , A)
特開平 0 2 - 0 3 0 7 7 0 (J P , A)
特開昭 5 2 - 0 2 0 3 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 4 2 4 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 6 4 3 7 5 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 9 3 7 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 0 2 7 7 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 3 8 0 8 8 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C23C 18/00-20/08