(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4598945号
(P4598945)
(45)発行日　平成22年12月15日(2010.12.15)　(24)登録日　平成22年10月1日(2010.10.1)

(51)Int.Cl.			F I		
C25D	5/34	(2006.01)	C25D	5/34	
C25D	7/12	(2006.01)	C25D	7/12	
H01L	21/288	(2006.01)	H01L	21/288	E

請求項の数 10　外国語出願　(全 13 頁)

(21)出願番号	特願2000-382506 (P2000-382506)
(22)出願日	平成12年12月15日 (2000.12.15)
(65)公開番号	特開2001-240995 (P2001-240995A)
(43)公開日	平成13年9月4日 (2001.9.4)
審査請求日	平成19年12月12日 (2007.12.12)
(31)優先権主張番号	60/170998
(32)優先日	平成11年12月15日 (1999.12.15)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(73)特許権者　591016862
ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ，エル．エル．シー．
アメリカ合衆国、マサチューセッツ　０１７５２、マールボロ、フォレスト・ストリート　４５５
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(74)代理人　100112586
弁理士　橋本　幸治
(74)代理人　100101281
弁理士　辻永　和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シード層修復法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

金属酸化物を実質的に含まず、実質的に不連続性のない、基体上に配置された金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を６．５から１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、水性溶液に０．１～５ボルトの電圧をかけ、基体を取りだし、任意に基体上に配置された金属シード層をリンスし、金属シード層を酸性電解浴と接触させ、酸性電解浴に０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかけることを含み、酸性電解浴が１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が促進物質を含まない方法。

【請求項２】

１またはそれ以上の酸が、硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、硝酸、アルカンスルホン酸、アリールスルホン酸またはスルファミン酸を含む請求項１記載の方法。

【請求項３】

１またはそれ以上の銅化合物が、硫酸銅、過硫酸銅、ハロゲン化銅、塩素酸銅、過塩素酸銅、アルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅、フルオロホウ酸銅、硝酸銅または酢酸銅を含む請求項１記載の方法。

【請求項４】

１またはそれ以上の銅化合物が、金属銅として５から７５ｇ／Ｌの範囲で存在する請求項１記載の方法。

【請求項５】

１またはそれ以上の抑制物質が、アミン；ポリオキシアルキレンアミンおよびアルカノールアミン；アミド；ポリグリコールタイプの湿潤剤；高分子量ポリエーテル；ポリエチレンオキシド；ポリオキシアルキレンブロックコポリマー；アルキルポリエーテルスルホネート；アルコキシル化ジアミン；および第二銅または第一銅イオンの錯生成剤を含む請求項１記載の方法。

【請求項６】

１またはそれ以上の抑制物質が、ＥＯ／ＰＯブロックコポリマー；１２モルのＥＯを有するエトキシル化ポリスチレネートフェノール；５モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール；１６モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール；８モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール；１２モルのＥＯを有するエトキシル化オクタノール；１３モルのＥＯを有するエトキシル化ベータナフトール；１０モルのＥＯを有するエトキシル化ビスフェノールＡ；３０モルのＥＯを有するエトキシル化硫酸化ビスフェノールＡおよび８モルのＥＯを有するエトキシル化ビスフェノールＡから選択される請求項５記載の方法。

【請求項７】

１またはそれ以上の抑制物質が０．００１から１０ｇ／Ｌの範囲の量において存在する請求項１記載の方法。

【請求項８】

シード層が銅または銅合金を含む請求項１記載の方法。

【請求項９】

ａ）基体をバリア層でコートする任意の工程；

ｂ）基体表面の金属シード層を提供する工程；

ｃ）金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴を０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度に付す工程を含み、酸性電解浴が１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が実質的に促進物質を含まない、金属シード層における不連続性を実質的に修復することにより金属シード層を修復する工程；

ｄ）金属シード層を６．５から１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、溶液に０．１から５ボルトの電圧をかける工程を含む金属シード層の表面から金属酸化物を取り除く工程；

ｅ）修復された金属シード層を金属メッキ浴に付して、基体上に配置された金属化された層を得る工程；

ｆ）基体上に配置された金属化された層をリンスする任意の工程を含む基体上に配置された金属化された層を提供する方法。

【請求項１０】

請求項９記載の方法に従って金属化された層をその上に有する基体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、一般に後に金属化（ｍｅｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ）されるシード層の分野に関する。特に、本発明は金属化前にシード層（ｓｅｅｄ　ｌａｙｅｒ）を修復する方法に関する。

【０００２】

より小さな超小型電子装置、たとえば１ミクロンより小さなジオメトリーのものが求められるために、より高密度を取り扱う複数の金属化層を有する装置になってきている。半導体ウェハー上の金属線（配線ともいう）を形成するために用いられる一般的金属の一例はアルミニウムである。アルミニウムは比較的安価で、抵抗率が低く、比較的エッチングしやすいという利点がある。アルミニウムは異なる金属層を連結させるためにバイア中にインターコネクションを形成するために用いられてきた。しかしながら、バイア（ｖｉａ）／コンタクトホールの寸法が１ミクロン以下の範囲まで縮小すると、ステップカバレージの問題が生じ、このことは異なる金属層間のインターコネクションを形成するためにアルミニウムを用いる際に信頼性の問題を生じる。このような不十分なステップカバレージの

結果、高電流密度になり、エレクトロマイグレーションが大きくなる。

【０００３】

バイア中の向上したインターコネクションパスを提供する一法は、タングステンなどの金属を用いることにより完全に充填されたプラグを形成し、金属層についてはアルミニウムを用いることである。しかしながら、タングステン法は高価で複雑であり、タングステンの抵抗率は高く、タングステンプラグは空隙ができやすく、配線層との界面が不良である。

【０００４】

銅がインターコネクト金属化のための代替物質として提案された。銅はタングステンと比較して電気的特性が向上し、アルミニウムよりもエレクトロマイグレーションが良好で、抵抗率が低い利点がある。銅の欠点は、アルミニウムやタングステンと比べてエッチングしにくく、二酸化珪素などの誘電体層中にマイグレーションする傾向があることである。このようなマイグレーションを防止するために、窒化チタン、窒化タンタルなどのバリア層を、銅層を堆積する前に用いなければならない。

【０００５】

電気化学堆積法などの銅層を施用するための典型的な技術は、導電性層に銅を施用するときにのみ適している。したがって、下にある導電性シード層、典型的には銅などの金属シード層が銅の電気化学堆積の前に一般に基体に施用される。このようなシード層は種々の方法、たとえば物理蒸着法（「ＰＶＤ」）および化学蒸着法（「ＣＶＤ」）などにより施用することができる。典型的には、シード層は他の金属層と比較して薄く、たとえば５０から１５００オングストロームの厚さである。このような金属シード層、特に銅シード層はシード層の表面上および層の三次元構造中の両者における金属酸化物の問題ならびに層における不連続性の問題がある。

【０００６】

金属シード層、特に銅シード層上の酸化物はその後の銅堆積を妨げる。このような酸化物は金属シード層が空気などの酸素に暴露されることにより形成される。シード層が酸素に暴露される期間が長いほど、酸化物の形成量は多くなる。銅シード層が薄い場合、酸化銅は層全体にわたって銅酸化物として存在し得る。エレクトロニクス仕上げにおけるなどの電気メッキの他の領域において、酸化銅層は典型的には酸性エッチング浴により除去される。これらの浴は酸化物層を溶解し、銅金属表面が残る。このようなエッチングプロセスは、シード層が薄いので一般的に銅シード層に適用可能でない。酸化物がシード層表面から除去されると、完全なシード層が所々除去される危険性があり、シード層において不連続性が生じる。

【０００７】

米国特許第５８２４５９９号（Ｓｃｈａｃｈａｍ－Ｄｉａｍａｎｄら）は、真空下でウェハー上のバリア層上に触媒銅層を等角にブランケット堆積し、真空を破らずに触媒銅層上に保護アルミニウム層を堆積することにより銅シード層の表面上で酸化物が形成されることを防ぐ方法を開示する。ウェハーを次に無電解銅堆積液にさらし、これにより保護アルミニウム層を除去し、その下の触媒銅層を暴露し、次にその上の銅を無電解堆積する。しかしながら、このような方法は第二の金属、すなわちアルミニウムを使用することを必要とし、これによりプロセスのコストが増し、銅の無電解堆積前に除去されなかった保護層が存在すると、最終製品において、たとえば抵抗率が増大するなどの問題が生じる可能性がある。加えて、溶解したアルミニウムは無電解銅浴中に蓄積し、これも最終製品において問題を生じ得る。

【０００８】

不連続性（ｄｉｓｃｏｎｔｉｎｕｉｔｉｅｓ）または空隙（ｖｏｉｄ）は銅などの金属の被覆が不完全または欠損しているシード層中の領域である。このような不連続性は金属層の不完全なブランケット堆積（ｂｌａｎｋｅｔ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）、たとえばサイトファッションのラインに金属を堆積するために生じる。このようなシード層上に電気化学堆積される完全な金属層を得るためには、不連続性は最終金属層の堆積前または堆積中

に充填されなければならず、そうでなければ最終金属層において空隙が生じる可能性がある。

【０００９】

ＰＣＴ特許出願第ＷＯ９９／４７７３１号（Ｃｈｅｎ）は、まず超薄シード層を蒸着し、続いて超薄シード層を電気化学的に増大させて、最終シード層を形成することによりシード層を提供する方法を開示する。該特許出願によると、このような二段階プロセスにより不連続性が低減されたシード層が得られる。銅シード層はアルカリ性電解浴を用いることにより増大される。シード層増大のための酸電解浴は、シード層において空隙が生じる可能性があり、従ってその上に堆積される金属層において均質性が不十分になるという事実のために問題があると開示されている。シード層を増大させるためにこの方法を用いると、公知の酸性電解質メッキ浴を用いる前にシード層をリンスし、中和しなければならない。加えて、このようなアルカリ性増大法を酸電気メッキ浴と組み合わせて用いる製造業者らはメッキ用具のメッキヘッドの数を二倍にするかまたは処理量を減少させなければならない。

【００１０】

したがって、形成された酸化物表面を除去するシード層の修復方法であって、さらなる金属を使用する必要がなく、シード層の横方向の増大を増進して不連続性を低減または除去し、商業的な金属堆積法に適合する方法が引き続き必要とされている。

【００１１】

本発明者らは意外にもエッチング剤溶液の使用を必要とせず、シード層不連続性の大きさおよび数を増加させずに金属酸化物層がシード層表面から容易に除去できることを見いだした。本発明者らはさらに酸性電解浴を用いてシード層の横方向の増大を増進する方法を見いだした。

【００１２】

一態様において、本発明は、基体上に配置された金属酸化物が実質的にない金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を約６．５から約１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、溶液に約０．１～５ボルトの電圧をかけることを含む方法に関する。

【００１３】

第二の態様において、本発明は、基体上に配置された実質的に不連続性のない金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかけることを含み、酸性電解浴が、１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質（ｓｕｐｐｒｅｓｓｏｒ）および水を含み、酸性電解浴が促進物質（ａｃｃｅｌｅｒａｔｏｒ）を含まない方法に関する。

【００１４】

第三の態様において、本発明は、基体上に配置された、実質的に金属酸化物を含まず、実質的に不連続性のない金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を約６．５から約１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、水性溶液に約０．１から５ボルトの電圧をかけ、基体を取り出し、任意に基体上に配置された金属シード層をリンスし、金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかける工程を含み、酸性電解浴が、１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が促進物質を含まない方法に関する。

【００１５】

第四の態様において、本発明は、基体上に配置された金属シード層における不連続性を実質的に修復するためのメッキ浴組成物であって、１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、実質的に浴が促進物質を含まない組成物を提供する。

【００１６】

第五の態様において、本発明は基体上に配置された金属化された層（ｍｅｔａｌｌｉｚｅｄ　ｌａｙｅｒ）を提供する方法であって、ａ）基体をバリア層でコーティングする任意ｋ工程；ｂ）基体の表面の金属シード層を提供する工程；ｃ）金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかける工程を含む（ただし、酸性電解浴は、１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴は実質的に促進物質を含まない）、金属シード層における不連続性を実質的に修復することにより金属シード層を修復する工程；ｄ）修復された金属シード層を金属メッキ浴にさらして、基体上に配置された金属化された層を提供する工程；およびｅ）基体上に配置された金属化された層をリンスする任意の工程を含む方法を提供する。

【００１７】

第六の態様において、本発明は、前記の本発明の方法に従って基体上に配置された金属化された層を有する基体を提供する。

【００１８】

第１図は、空隙を含む０．２ミクロンバイアを示すウェハーの走査電子顕微鏡写真（「ＳＥＭ」）である。

第２図は、空隙を含まない０．２ミクロンバイアを示すウェハーのＳＥＭである。

【００１９】

本明細書中において用いる場合、以下の略号は特記しない限り以下の意味である：Ａ／ｃｍ^2＝１平方センチメートルあたりの電流（アンペア）；Ｖ＝ボルト；℃＝摂氏度；ｇ＝グラム；ｃｍ＝センチメートル；Å＝オングストローム；Ｌ＝リットル；ｐｐｍ＝１００万分の１；ｇ／Ｌ＝グラム／リットル；ｍＬ＝ミリリットル；およびｍＬ／Ｌ＝ミリリットル／リットル。「ハロゲン化物」とは、フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物を意味する。

【００２０】

特記しない限り、すべての量は重量パーセントであり、すべての比は重量比である。すべての数値範囲は両端を含む。

【００２１】

本発明は、金属シード層の酸化物表面および不連続性を実質的に除去することにより基体上に配置された金属シード層を修復する方法を提供する。金属シード層の適当な基体は金属シード層を支持する任意のものである。適当な基体としては、これに限定されないが、半導体ウェハーおよび誘電体層があげられる。このようなウェハーは典型的には珪素を含む。誘電体層、特に半導体製造において用いられるものは、典型的には二酸化珪素、炭化珪素、窒化珪素、オキシ窒化珪素（「ＳｉＯＮ」）を含むが、さらにシロキサン、シルセスキオキサンまたは有機ポリマー、たとえばポリアリーレンエーテル、ベンゾシクロブテン、ポリイミドなども含む。

【００２２】

本発明の金属シード層はその後金属化、好ましくは電気的金属化に付される任意の金属を含む。適当な金属シード層としては、これに限定されないが：銅、銅合金、ニッケル、ニッケル合金、コバルト、コバルト合金、白金、白金合金、イリジウム、イリジウム合金、パラジウム、パラジウム合金、ロジウム、ロジウム合金などがあげられる。金属シード層は、銅または銅合金であるのが好ましい。このような金属シード層は典型的には基体上にブランケット堆積される。

【００２３】

基体上の金属シード層をブランケット堆積する任意の手段を用いることができる。適当な手段としては、これに限定されないが、物理蒸着、化学蒸着、無電解金属堆積などの溶液堆積があげられる。物理蒸着法としては、蒸発、マグネトロン、および／またはｒｆ－ダイオードスパッター蒸着、イオンビームスパッター蒸着、アーク蒸着、およびイオン化金属プラズマなどの種々のプラズマ蒸着があげられる。金属シード層を物理蒸着により蒸着させるのが好ましく、イオン化金属プラズマ蒸着によるのがより好ましい。このような金

属シード層蒸着法は一般に当業界で周知である。たとえば、Ｓ．Ｍ．Ｒｏｓｓｎａｇｅｌ，Ｄｉｒｅｃｔｉｏｎａｌ ａｎｄ Ｉｏｎｉｚｅｄ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ ｆｏｒ Ｍｉｃｒｏｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃｓ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｖａｃｕｕｍ Ｓｃｉｅｎｃｅ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｂ，第１６巻、５番、２５８５～２６０８ページ、１９９８年９月／１０月は種々の物理蒸着法を開示し、この論説のこのような方法の使用を記載している範囲は本発明の一部として参照される。

【００２４】

本発明の一態様において、金属シード層に含まれる金属酸化物は金属に還元される。「金属シード層に含まれる金属酸化物」とは、シード層の表面上、シード層の三次元構造中および表面と三次元構造中のいずれもの金属酸化物を意味する。このような金属シード層中の金属酸化物の還元は、エッチング溶液を使用せずに行われる。エッチング剤溶液は金属酸化物を溶解させ、従って金属層の厚さが減少する。シード層などの金属薄層、および特に０．５ミクロン以下のジオメトリーの超小型電子装置における銅シード層について、このように金属酸化物が溶解する結果、金属層がさらに薄くなり、おそらく金属層がところによって完全に溶解し、これにより不連続性が生じる。従って、本発明は、実質的に金属酸化物を含まない金属シード層を金属酸化物を溶解させずに提供する方法を提供する。「実質的に金属酸化物を含まない」とは、シード層中に少量の金属酸化物しか存在しない金属シード層を意味する。金属シード層は金属酸化物を含まないのが好ましい。

【００２５】

金属シード層上の金属酸化物は、基体上に配置された金属シード層を約６．５から約１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、水性溶液に約０．１～５ボルトの電圧をかけることにより還元される。このような還元は、本発明において「陰極活性化」と称する。水性溶液のｐＨを約７から約１０の範囲に維持することが好ましく、約７．５から約９の範囲がより好ましい。水性溶液のｐＨを維持する任意の手段が本発明における使用に適している。適当な手段としては、これに限定されないが、水性溶液に塩基を定期的に添加することまたは緩衝液の使用があげられる。水性溶液のｐＨはｐＨメーターの使用によりモニターすることができる。このようなｐＨのモニターは自動化することができ、ｐＨを維持するために必要ならば塩基または緩衝液を計量して追加することができる。

【００２６】

ｐＨを所望の範囲内に維持する任意の緩衝液が本発明における使用に適している。適当な緩衝液としては、これに限定されないが、リン酸塩、ホウ酸／ホウ酸塩、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンハロゲン化水素酸塩、炭酸塩などがあげられる。緩衝液は、燐酸塩、ホウ酸／ホウ酸塩およびトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンハロゲン化水素酸塩から選択されるのが好ましい。好ましいトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンハロゲン化水素酸塩は、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン塩酸塩である。緩衝液は一般に公知方法により調製される。

【００２７】

本発明のリン酸塩、ホウ酸塩および炭酸塩は緩衝液の調製に適した任意のものであって良い。このような塩としては、典型的には、これに限定されないが、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリおよびアルカリ土類塩、アンモニウム塩などがあげられる。当業者らは、リン酸塩は、用いた特定のリン酸塩およびこのような塩の量によって、約６．９から約１２の範囲のｐＨを有する緩衝溶液を調製するために用いることができると理解できるであろう。このようなリン酸塩緩衝液はすべて本発明における使用に適している。

【００２８】

約０．１～約５ボルトの範囲の電圧を水性溶液にかけて、金属シード層の表面上の金属酸化物を還元する。電圧は０．２～５ボルトの範囲であるのが好ましく、より好ましくは１～５ボルト、最も好ましくは１～４ボルトである。５ボルトより高い電圧は本発明において効果的に用いることができるが、一般には必要ない。実質的にすべての金属酸化物を金属に還元するのに十分な時間水性溶液に電圧をかける。一般に、電圧は１～３００秒間、

好ましくは１５～１２０秒間、より好ましくは２０～６０秒間水性溶液にかけられる。陽極、特に不溶性陽極、およびメッキ用具上の整流器などの任意の公知手段により水性溶液に電圧をかけることができる。特に銅シード層を還元する場合に、不溶性陽極を用いて水性溶液に電圧をかけるのが好ましい。このような手段は当業者には明らかである。

【００２９】

典型的には、本発明の陰極活性法は１５℃から７０℃の範囲、好ましくは２０℃から６０℃の範囲の温度で行われる。この範囲外の温度も本発明において効果的に用いることができるが、電圧をかける時間が変わる可能性があることは当業者は理解できるであろう。

【００３０】

水性溶液は任意に界面活性剤、特に非イオン界面活性剤などの他の成分を含むことができる。このような任意の成分を用いる場合、これらは少量で用いるのが好ましい。本発明の水性溶液はさらなる金属を含まないのがさらに好ましく、銅、アルミニウム、コバルト、ニッケル、タンタル、インジウム、チタンなどの遷移金属を含まないのがより好ましく、銅を含まないのが最も好ましい。

【００３１】

金属シード層上のすべての金属酸化物が還元されると、基体を水性溶液から取り出し、典型的には脱イオン水でリンスする。金属シード層を次にメッキ浴と接触させて、シード層を横方向に増大させ、あるいは最終金属層を提供する。「横方向の増大」とは、金属が、シード層から上方向に堆積されるよりも速い速度でシード層の表面に沿って水平方向に堆積されることを意味する。適当なメッキ浴としては、無電解および電解メッキ浴があげられる。このような電解メッキ浴は、酸性またはアルカリ性であって良い。不連続性をなくすかまたは低減するために横方向の増大を増進する任意の方法を、本発明の陰極還元プロセスとともに有利に用いることができる。無電解的にまたは電解的に堆積でき、下にあるシード層と適合する任意の金属を用いることができる。金属シード層および最終金属層のいずれもが同じ金属またはその合金を含むのが好ましい。最終金属層が銅であるのがさらに好ましく、シード層および最終金属層がいずれも銅であるのがより好ましい。

【００３２】

本発明の第二の態様において、金属シード層の表面における不連続性は、基体上に配置された金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかけることにより実質的に取り除くかまたは修復される。従って、本発明は基体上に配置された実質的に不連続性のない金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかける工程を含み、該酸性電解浴が１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が促進物質を含まない方法を提供する。このような処理は、金属シード層の上方向の増大に対して横方向の増大を増進する。このような横方向の増大が増進される結果、不連続性が低減または除去される。「実質的に不連続性がない」または「実質的に不連続性を取り除く」とは、シード層において少数の不連続性しか存在しない金属シード層を意味し、典型的にはこのような不連続性は全部で表面積の１％未満である。金属シード層は不連続性がないのが好ましい。

【００３３】

本発明の不連続性を修復するのに適した酸性電解浴は、１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含む。銅化合物は可溶性である任意のものである。適当な銅化合物としては、これに限定されないが、硫酸銅、過硫酸銅、ハロゲン化銅、塩素酸銅、過塩素酸銅、メタンスルホン酸銅などのアルカンスルホン酸銅、アルカノールスルホン酸銅、フルオロホウ酸銅、硝酸銅、酢酸銅などがあげられる。硫酸銅が好ましい銅化合物である。本発明の浴中の銅化合物の濃度は公知の銅メッキ浴おいて用いられるよりも高い。電解浴中の銅化合物の量は、浴１リットルあたり５から７５グラムの範囲の金属銅、典型的には１リットルあたり１５から６０グラムの金属銅を提供できる任意の量である。

【００３４】

銅化合物と適合する任意の酸を本発明において用いることができる。適当な酸としては、これに限定されないが：硫酸、酢酸、フルオロホウ酸、硝酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸およびベンゼンスルホン酸などのアルカンスルホン酸およびアリールスルホン酸、ならびにスルファミン酸があげられる。酸は硫酸、アルカンスルホン酸またはアリールスルホン酸であるのが好ましい。一般的に、酸は、酸性電解質組成物を含む浴に導電性を付与する量において存在する。典型的には、本発明の酸性電解質のｐＨは７未満であり、より典型的には１未満である。酸性電解質のｐＨは必要ならば任意の公知方法により調節できることは当業者は理解できるであろう。

【００３５】

本発明において任意の抑制物質を有利に用いることができる。本明細書において用いる場合、抑制物質はこのような抑制物質を含まない浴と比較してメッキされる金属のメッキ速度を抑制する任意の化合物を意味する。適当な抑制物質としては、好ましくはヘテロ原子置換、特に酸素結合を有するポリマー物質があげられる。一般に、抑制物質は典型的には高分子量ポリエーテル、たとえばこれに限定されないが、式：

Ｒ－Ｏ－（ＣＸＹＣＸ’Ｙ’Ｏ）$_{n}$Ｈ

（Ｒは、約２から２０個の炭素を含むアリール、アルキルまたはアルケニル基であり、Ｘ、Ｙ、Ｘ’およびＹ’はそれぞれ独立して水素、メチル、エチルまたはプロピルなどのアルキル、フェニルなどのアリール、ベンジルなどのアルアルキルであり；ｎは５から１００００の整数である）のものである。Ｘ、Ｙ、Ｘ’およびＹ’のうちの１またはそれ以上が水素であるのが好ましい。

【００３６】

適当な抑制物質としては、これに限定されないが、エトキシル化アミンなどのアミン；ポリオキシアルキレンアミンおよびアルカノールアミン；アミド；ポリ－グリコールタイプの湿潤剤、たとえばポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコールおよびポリオキシアルキレングリコール；高分子量ポリエーテル；１０００から１０００００の範囲の分子量を有するものなどのポリエチレンオキシド；ポリオキシアルキレンブロックコポリマー、アルキルポリエーテルスルホネート；アルコキシル化ジアミンなどの錯生成抑制物質；および第二銅または第一銅イオンなどの錯化剤、たとえばクエン酸、エデト酸（ｅｄｅｔｉｃ　ａｃｉｄ）、酒石酸、酒石酸カリウムナトリウム、アセトニトリル、クプレインおよびピリジンがあげられる。

【００３７】

特に有用な抑制物質としては、これに限定されないが：エチレンオキシド／プロピレンオキシド（「ＥＯ／ＰＯ」）ブロックコポリマー；１２モルのエチレンオキシド（「ＥＯ」）を有するエトキシル化ポリスチレン化フェノール、５モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール、１６モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール、８モルのＥＯを有するエトキシル化ブタノール、１２モルのＥＯを有するエトキシル化オクタノール、１３モルのＥＯを有するエトキシル化ベーターナフトール、１０モルのＥＯを有するエトキシル化ビスフェノールＡ、３０モルのＥＯを有するエトキシル化硫酸化ビスフェノールＡおよび８モルのＥＯを有するエトキシル化ビスフェノールＡがあげられる。

【００３８】

一般に、抑制物質を、金属シード層を横方向に増大させることができる任意の量において添加することができる。典型的には、抑制物質の量は０．００１から１０ｇ／Ｌの量、好ましくは０．１～２．０ｇ／Ｌの範囲である。

【００３９】

当業者らには１またはそれ以上の他の成分、たとえばレベラーおよび他の合金物質を本発明の酸性電解質組成物に添加することができることは理解できるであろう。本発明の酸性電解質組成物が実質的に促進物質、すなわち所定の電位でメッキされる金属のメッキ速度を向上させる化合物を含まないことが重要である。不連続性を実質的に修復または充填するのに有用な酸性電解質組成物は促進物質を含まないのが好ましい。

【００４０】

本発明の酸性電解浴は、まず水を容器に添加し、続いて１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の酸、および１またはそれ以上の抑制物質を添加することにより調製することができる。他の順序で成分を添加することもできる。

【００４１】

金属シード層における不連続性は、基体上に配置された金属シード層を本発明の酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかけることにより実質的に除去される。電流密度は約０．００２から約０．０５Ａ／ｃｍ^{2}の範囲、より好ましくは約０．００３から約０．０１Ａ／ｃｍ^{2}の範囲であるのが好ましい。任意の公知手段、たとえば可溶性または不溶性陽極、典型的には可溶性陽極を、直流またはパルス電源とともに用いることにより酸性電解浴に電圧をかけることができる。典型的には、酸性電解浴に１０から３００秒、好ましくは２０から１２０秒、より好ましくは２５から６０秒間電圧をかける。

【００４２】

金属シード層における不連続性が修復されたら、基体を酸性電解浴から取りだし、任意に脱イオン水などでリンスし、次に最終金属層の電気化学メッキに付す。このような電気化学メッキは任意の公知手段による。別法において、金属シード層における不連続性が修復されると、基体を浴から取り出し、最終金属層の無電解メッキに付す。このような無電解メッキは任意の公知手段による。

【００４３】

横方向のシード層の増大または本発明の修復プロセスは金属酸化物を含む金属シード層上ならびに金属酸化物を含まない金属シード層上で有利に用いることができる。本発明は、金属シード層の厚さに実質的に影響を及ぼさずに金属シード層の増大を横方向に増進するかまたは修復するために用いることができる。金属シード層を、金属酸化物の除去、すなわち陰極活性化、および本発明による不連続性の除去に付すのが好ましい。

【００４４】

したがって、本発明は基体上の金属化された層を提供する方法であって、（ａ）任意に基体をバリア層でコーティングする工程；（ｂ）基体の表面の金属シード層を提供する工程；（ｃ）金属シード層を酸性電解浴と接触させ、浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかける工程を含み、酸性電解浴が１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が実質的に促進物質を含まない、金属シード層における不連続性を実質的に修復することにより金属シード層を修復する工程；（ｄ）修復された金属シード層を金属メッキ浴にさらして、基体上に配置された金属化された層を提供する工程；および（ｅ）任意に基体上に配置された金属化された層をリンスする工程を含む方法を提供する。このような方法はさらに、工程（ｄ）の前に金属シード層を約６．５から約１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、溶液に約０．１～５ボルトの電圧をかける工程を含む、金属酸化物を金属シード層の表面から除去する工程を含むのが好ましい。本発明はさらに、前記方法に従って金属化層をその上に有する基体を提供する。

【００４５】

さらに、本発明は実質的に金属酸化物を含まず、実質的に不連続性がない基体上に配置された金属シード層を提供する方法であって、基体上に配置された金属シード層を約６．５から約１３の範囲に維持されたｐＨを有する水性溶液と接触させ、水性溶液に約０．１～５ボルトの電圧をかけ、基体を取り出し、任意に基体上に配置された金属シード層をリンスし、金属シード層を酸性電解浴と接触させ、酸性電解浴に約０．１Ａ／ｃｍ^{2}までの範囲の電流密度をかける工程を含む方法であって、酸性電解浴が１またはそれ以上の酸、１またはそれ以上の銅化合物、１またはそれ以上の抑制物質および水を含み、酸性電解浴が実質的に促進物質を含まない方法を提供する。

【００４６】

本発明のシード層修復方法は銅シード層に特に適している。本発明の方法は、１ミクロン以下のジオメトリー、より詳細には０．５ミクロン以下のジオメトリー、さらには０．３

ミクロン以下のジオメトリーの超小型電子装置上の銅シード層を修復するのに特に適している。

【００４７】

当業者らは本発明の方法により修復されたシード層を有する基体はさらにシード層、特に銅シード層をアニールすることにより向上されることを理解できるであろう。このようなアニーリングは銅層の微細構造に影響を与えることが知られている。たとえば、Ｕｅｎｏら、Ｓｅｅｄ Ｌａｙｅｒ Ｄｅｐｅｎｄｅｎｃｅｏｆ Ｒｏｏｍ－Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｒｅｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ ｉｎ Ｅｌｅｃｔｒｏｐｌａｔｅｄ Ｃｏｐｐｅｒ Ｆｉｌｍｓ、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ、第８６巻、第９号、１９９９年１１月参照。

【００４８】

以下の実施例は本発明のさらなる種々の態様を説明するためのものであり、いずれの態様においても本発明の範囲を限定するものではない。

【００４９】

実施例１

商業的製造プロセスから得たシリコンウェハーを銅シード層でコートした。イオン金属プラズマ（「ＩＭＰ」）蒸着を用いて銅シード層をブランケット蒸着した。すべてのウェハーについて、収束イオンビーム検査により、バイアの壁面上および底のシード層は通常より薄いことがわかった。バイアの直径は０．２ミクロンであった。試験ウェハーを６．１６ｇ／Ｌのホウ酸、９．５５ｇ／Ｌのホウ酸ナトリウム１０水和物および１リットルにするのに十分な脱イオン水（「ＤＩ」）を含む緩衝液浴中に入れた。２ボルトの電位を浴に３０秒間室温でかけた。試験ウェハーを緩衝液浴から取りだし、ＤＩ水でリンスし、乾燥し、銅が標準的条件下で電気メッキされる銅電気メッキ装置中に入れた。陰極活性化処理を施さなかった対照ウェハーを試験ウェハーと同じ装置および同じ条件下で銅電気メッキした。

【００５０】

メッキされたウェハーを走査型電子顕微鏡で調べた。図１は０．２ミクロンバイアを有するメッキされた対照ウェハーのＳＥＭを示す。バイアの底部に見られる黒い点は空隙である。図２は０．２ミクロンバイアを有するメッキされた試験ウェハーのＳＥＭを示す。図２においては空隙が存在しないことが明らかにわかる。したがって、陰極活性化プロセスは０．２ミクロンの小さなジオメトリーにおける電着された金属フィルムにおける欠陥（空隙）を除去するのに有効である。

【００５１】

実施例２

非常に薄い（１００Å）シード層を有する試験ウェハーセグメントを１Ｌ浴中でメッキした。ウェハーＡ（対照）を、９７４ｍＬの水中、硫酸銅五水和物として１８ｇ／Ｌの銅、１８０ｇ／Ｌの硫酸および５０ｐｐｍ塩酸を、１ｍＬ／Ｌ促進物質および２５ｍＬ／Ｌ抑制物質溶液（ＥＯ／ＰＯブロックコポリマー）とともに含む標準的銅メッキ浴でメッキした。ウェハーＢ（比較１）を、７４ｇ／Ｌの銅（２７０ｇ／Ｌの硫酸銅五水和物）と浴の全重量に基づいて４重量％の硫酸だけを含み、残りは水である浴を用いてメッキした。ウェハーＣ（本発明）を、７４ｇ／Ｌの銅（２７０ｇ／Ｌの硫酸銅五水和物）、４重量％の硫酸、および２５ｍＬ／Ｌの水中ＥＯ／ＰＯブロックコポリマーを含む抑制物質溶液を含む浴を用いてメッキした。ウェハーＤ（比較２）を、７４ｇ／Ｌの銅（２７０ｇ／Ｌの硫酸銅五水和物）と４重量％の硫酸、２５ｍＬ／ＬのＥＯ／ＰＯブロックコポリマーを含む抑制物質溶液および１ｍＬ／Ｌのスルホン酸ジスルフィドを含む促進物質溶液を用いてメッキした。それぞれの場合において、ＥＯ／ＰＯブロックコポリマーは同一であった。

【００５２】

それぞれのウェハーセグメントを０．０１５から０．０２０Ａ／ｃｍ^{2}の範囲の電流密度で３０から４０秒間メッキした。各ウェハーセグメントのシート抵抗を、各ウェハー内の電気的接点（クランプ）からの距離の関数として４点プローブにより測定した。結果を表

に示す。シート抵抗を面積あたりのミクロオームで表示する。銅層の厚さはシート抵抗と反比例する。

【００５３】

【表１】

ウェハーのシート抵抗

距離（ｃｍ）	ウエハー　Ａ（対照）	ウエハー　Ｂ（比較例１）	ウエハー　Ｃ（本発明）	ウエハー　Ｄ（比較例２）
１	１２２．４	７７４．６	２６３．７	３０３．５
２	１９０．３	９２８．６	２９９．０	３６２．４
３	３１２．７	７４７．５	３４４．３	４７１．０
４	５０７．４	－－	３４０．０	６０７．０
５	６３４．２	１０４２	３２１．６	６８４．０

【００５４】

これらのデータから、対照浴（ウェハーＡ）は電気的接点から遠ざかるにつれ徐々に厚さが減少する銅堆積を生じることがわかる。さらに、抑制物質を使用しないデータ（ウェハーＢ）からも、銅堆積の厚さが電気的接点から離れるにつれて徐々に減少することがわかる。ウェハーＣは明らかに、抑制物質をメッキ浴中高い銅濃度に添加すると、ウェハー全体にわたって比較的一定な比較的厚い銅堆積を有するウェハーが得られることがわかる。ウェハーＤから明らかに、ウェハーＣのメッキ浴に少量の促進物質を添加すると、電気的接点から離れるにつれて徐々に厚さが減少している銅堆積が得られることがわかる。

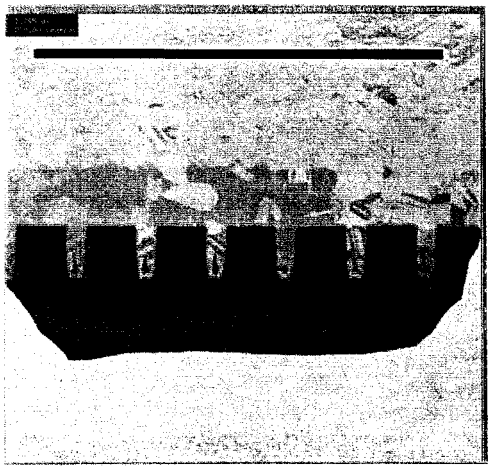
【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、空隙を含む０．２ミクロンバイアを示すウェハーの走査電子顕微鏡写真（「ＳＥＭ」）である。

【図２】図２は、空隙を含まない０．２ミクロンバイアを示すウェハーのＳＥＭである。

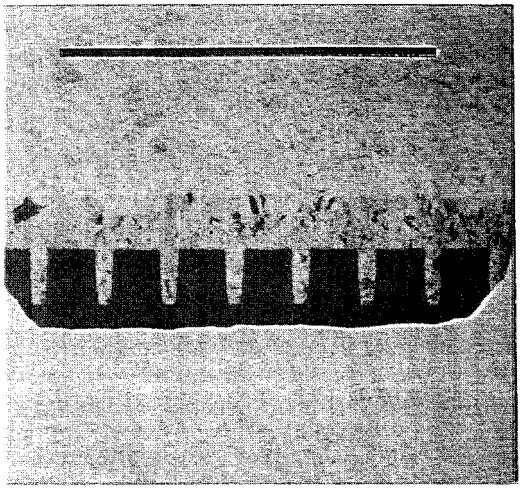
【図１】

図 1



【図２】

図 2



フロントページの続き

(72)発明者 デニス・モリッシー
アメリカ合衆国ニューヨーク州１１７４３，ハンティントン，トレイナー・コート・３６
(72)発明者 デービッド・メリックス
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２１０８，ボストン，マウント・バーノン・ストリート・８８
(72)発明者 レオン・アール・バースタッド
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２７６７，レイナム，リーガン・サークル・８
(72)発明者 ユージーン・エヌ・ステップ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２４５９，ニュートン，アデライン・ロード・１２３
(72)発明者 ジェフリー・エム・カルバート
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１７２０，アクトン，メイン・ストリート・４４５
(72)発明者 ロバート・エー・スケッティ・ザサード
アメリカ合衆国ニューヨーク州１１７６８，フォート・サロンガ，パドック・ドライブ・２３
(72)発明者 ジェームズ・ジー・シェルナット
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１５３２，ノースボロ，バブコック・ドライブ・５
(72)発明者 マーク・レフィーブル
アメリカ合衆国ニューハンプシャー州０３０５１，ハドソン，ハイリンデール・ドライブ・１２
(72)発明者 マーティン・ダブリュー・ベイズ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１７４８，ホプキントン，ハイデン・ロウィ・ストリート・１０６
(72)発明者 ドナルド・イー・ストージョハン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２４７２－３５４６，ウォータータウン，エッジクリフ・ロード・８２

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特開昭５６－１６９７９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４９９５２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１５３９５（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３１５３８５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０８０４９６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９９／０４７７３１（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C25D 5/00
C25D 7/00