

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3945872号
(P3945872)

(45) 発行日 平成19年7月18日(2007.7.18)

(24) 登録日 平成19年4月20日(2007.4.20)

(51) Int.C1.

F 1

C 25 D	5/34	(2006.01)	C 25 D	5/34
C 25 D	7/12	(2006.01)	C 25 D	7/12
H 05 K	3/18	(2006.01)	H 05 K	3/18

A

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-269302

(22) 出願日

平成9年9月16日(1997.9.16)

(65) 公開番号

特開平11-92990

(43) 公開日

平成11年4月6日(1999.4.6)

審査請求日

平成15年10月9日(2003.10.9)

審判番号

不服2004-26540(P2004-26540/J1)

審判請求日

平成16年12月28日(2004.12.28)

(73) 特許権者 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(74) 代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇

(74) 代理人 100092406

弁理士 堀田 信太郎

(72) 発明者 栗山 文夫

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会
社 茛原製作所内

合議体

審判長 岡 和久

審判官 正山 旭

審判官 綿谷 晶廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】めっき前処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被めっき基板と常温常圧においてめっき液と置換可能な液体である媒質とを容器中に共存させ、

前記容器内部を加温・加圧して該容器内部の前記媒質を亞臨界又は超臨界状態に保持した後、

前記容器内部の圧力を調整しつつ温度を下げる、前記媒質を気相状態を介することなく常温常圧まで変化させることを特徴とするめっき前処理方法。

【請求項2】

前記媒質は、水又はめっき液であることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法。

10

【請求項3】

前記媒質は、水より臨界圧力又は臨界温度の少なくとも一方が低いものであることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法。

【請求項4】

前記媒質は、アルコールであることを特徴とする請求項3に記載のめっき前処理方法。

【請求項5】

前記容器に前記媒質を充满させる前に前記容器内を真空にすることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法。

【請求項6】

20

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のめっき前処理方法を行った後にめっきを行い、さらに基板に付着した金属の不要部分を化学機械研磨装置により研磨して除去することを特徴とする基板の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体の次世代配線技術である金属配線形成技術に関し、特に基板上に形成された微細溝にめっきにより金属の埋め込みを行うためのめっき前処理方法に関するものである。

【0002】

10

【従来の技術】

半導体を用いた集積回路において、回路配線材料にはアルミニウムが多く用いられてきた。アルミニウム配線は、スパッタリング法 (Sputtering) により基板にアルミニウム膜を付けた後レジスト形成によりパターニングを行い、エッチングにより配線形成される。回路の高度集積化に伴い、配線幅がより狭く形成されることが要求されるようになってきたが、アルミニウムの材料特性上諸問題が生じる様になってきた。他の金属材料による配線形成には従来の上記回路形成が困難な場合があり、配線用の溝や穴をあらかじめ形成し、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: 以下 CVD 法)、スパッタリング法やめっき法などの手法により金属を溝の中に埋め込み、その後表面を化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: 以下 CMP) で表面研磨し、回路配線を形成する方法がとられてきた。

【0003】

20

めっき法は金属の膜付け方法としては広く用いられており、多くの特長をもつ。図 7 は基本的なめっき装置を示す。めっき槽 1 内のめっき液 9 中で被めっき基板 2 を取り付けたカソード電極 3 およびアノード電極 4 が対向して設けられ、めっき操作中にめっき液 9 を攪拌する攪拌器 11 が設けられている。めっきの前処理としては被めっき基板の洗浄又はエッチング等が行われていた。

【0004】

30

【発明が解決しようとする課題】

めっき法は他のプロセスに比べて、プロセスコストが安い、純度の高い材料が得られる、熱的影響の少ない低温プロセスが可能となる等の特長があるが、ウェーハ基板上に形成された微細溝にめっき液が流入しにくいので、アスペクト比の大きい、深い微細溝への金属埋め込みはほとんど行われていないのが実状であった。

【0005】

微細溝が形成された被めっき基板をめっき液に浸漬させても、通常その微細溝には空気が残留し、図 6 のように、完全にはめっき液が流入しない。これは被めっき基板のぬれ性やめっきめっき液の表面張力等の影響によるものと考えられ、微細溝の幅が狭くなるほど、その傾向は強くなる。

【0006】

40

そこで本発明は、ウェーハ基板上にパターン形成された微細溝への良好な金属埋め込みをめっき法により行うため、めっきプロセスとしてめっき液を確実にその微細溝に流入させることのできるめっき用前処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載の発明は、被めっき基板と常温常圧においてめっき液と置換可能な液体である媒質とを容器中に共存させ、前記容器内部を加温・加圧して該容器内部の前記媒質を亜臨界又は超臨界状態に保持した後、前記容器内部の圧力を調整しつつ温度を下げて、前記媒質を気相状態を介することなく常温常圧まで変化させることを特徴とするめっきめっき前処理方法である。

【0008】

50

この発明は、物質の超臨界状態を用いるものである。図3に水の飽和蒸気圧を示す。水はこの線上で気液の相変化を起こす。例えば、図4に示すように、シリンダに1kgの水を入れて加熱すると、その温度と圧力との関係で、液相、液と蒸気との混相、そして気相との状態に分かれる。これを、圧力と比容積とのグラフで表すと、図5となる。ある圧力以上では気相と液相とが界面を持った共存状態とはならず、等質な単相で蒸发现象を伴わずに変化する。このような変化を起こす開始点を臨界点といい、これを超える状態を超臨界状態、これに近い状態を亜臨界状態という。

【0009】

液体は温度の上昇と共に表面張力が低下し、臨界点で零になる。そして、臨界点では気液両相に分かれることなく等質な相となる。また例えば、臨界圧以上の圧力を持つ液体を等圧のもとで加熱すると、蒸発の現象を伴わずに気液両相に分かれることなく気体に変化させることができる。また逆に、気体を加熱すると同時に圧力を臨界圧以上にした後、等圧のもとで冷却すると凝縮の現象を伴わずに液化することができる。10

【0010】

めっき液もしくはその溶媒である水を22MPa(226kgf/cm²)以上の圧力かつ374(647K)以上の温度にすると、臨界状態もしくは超臨界状態になる。この状態では、空気の主成分である窒素および酸素も超臨界状態にあり、水および空気からなる容器内は均一な単相状態となる。このような状態中に、表面に微細溝が形成された被めっき基板を置くと、微細溝内に残留していた空気は容器内に拡散し、微細溝内は実質的に水の流体相で満たされる。20

【0011】

その後、例えば、圧力を一定に保ったまま温度を下げるとき、表面張力の影響を受けることなく、被めっき基板上に形成された微細溝等の窪みに水もしくはめっき液を気泡を生ずることなく流入させることができる。

【0012】

請求項2に記載の発明は、前記媒質は、水又はめっき液であることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法である。めっきの前処理工程に使うものとして、一般的でめっき工程にも全く害がない。高温高圧では水、酸素および窒素が单一液体相となる状態を経るため、表面張力の影響を受けることなく、被めっき基板上に形成された微細窪みに水もしくはめっき液を気泡なく注入することができる。30

【0013】

請求項3に記載の発明は、前記媒質は、水より臨界圧又は臨界温度の少なくとも一方が低いものであることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法である。これにより、水の臨界点より低い温度と圧力で、基板上の微細溝により簡単な条件で液体を充填させ、その後にめっき液と置換させればよい。従って、媒質としてはめっき液との置換性と、めっき工程における無害性が望まれる。

【0014】

請求項4に記載の発明は、前記媒質は、アルコールであることを特徴とする請求項3に記載のめっき前処理方法である。これにより、低い温度と圧力で基板上の微細溝に液を注入させることができ、めっき液に本前処理済みめっき基板を浸漬させるのみで前記液とめっき液とを置換させることができる。40

【0015】

請求項5に記載の発明は、前記容器に前記媒質を充満させる前に前記容器内を真空にすることを特徴とする請求項1に記載のめっき前処理方法である。これにより、被めっき基板上に形成された微細窪みに存在する空気等の不凝縮ガスを取り出してから上述プロセスを行うことができるため、より完全に、迅速に微細窪みに水もしくはめっき液を気泡なく注入することができる。

【0016】

容器中にめっき基板を収納した後、前記媒質を液体状態で容器内に導入した後、亜臨界又は超臨界状態にするようにしてもよい。

【0017】

容器中にめっき基板を収納した後、前記媒質を気体状態で容器内に導入した後、亜臨界又は超臨界状態にするようにしてもよい。

【0018】

前記容器内に気体状態の媒質を導入する過程において前記容器内の圧力を1又は複数回圧力変動をさせるようにしてもよい。これにより、被めっき基板上に形成された微細窪みに存在する空気等の不凝縮ガスを取り出してから上述プロセスを行うことができるため、より完全に、迅速に微細窪みに液体を気泡なく流入させることができる。

【0019】

請求項6に記載の発明は、請求項1ないし5のいずれかに記載のめっき前処理方法を行った後にめっきを行い、さらに基板に付着した金属の不要部分を化学機械研磨装置により研磨して除去することを特徴とする基板の加工方法である。 10

【0020】**【発明の実施の形態】**

図1は本発明の実施の形態例としてめっき前処理装置の概要を示す図である。この前処理装置は、密閉可能な圧力容器である処理室53と、これに接続された液導入配管55、ガス排出配管57及び液排出配管58とを主な構成要素としている。処理室53には、圧力計7及び圧力スイッチ8が取り付けられ、基板2及び処理室温度調節器78が処理室53に収納されている。

【0021】

液(媒質)導入配管55は、ストレージタンク76、ポンプ74、調整弁71、チェック弁75、温度調節器77及び温度検知器6を備えており、処理室53に液を所定の圧力まで加圧して供給することができる。ガス排出配管57は開閉弁23と安全弁36を備えており、処理室53からガスを安全に排出することができる。液排出配管58は、開閉弁24及び調整弁72を備えており、処理室53の液を圧力を管理しながら排出することができる。 20

【0022】

このような構成の装置を用いて、めっきの前処理工程を行う方法を説明する。図6と同様の微細溝62が形成された基板2を処理室53に収納し、液導入配管55によって処理室53に液を導入すると同時に、ガス排出配管57により空気を排出する。処理室53が液で満たされた後、ガス排出配管57の開閉弁23を閉じ、さらに液導入配管55のポンプ74により処理室53内を加圧して圧力を臨界圧力22MPa(226kgf/cm²)以上にした後、処理室温度調節器78により処理室53内の液温を臨界温度374(647K)以上にする。温度上昇に伴う液の体積膨張に対しては液排出配管58の調整弁72を用いて処理室53の液を排出することにより圧力を管理する。 30

【0023】

このようにして、処理室53内を超臨界状態に保つと、処理室53内の液及び僅かの残留空気は均一の单一相流体となり、基板2上に形成された微細溝62内に液成分を主体とした流体で満たされる。その後、処理室温度調節器78により処理室53内の温度を下げると同時に液導入配管55から液を導入して処理室53の圧力を調節することにより、処理室内の流体を気化させることなく常温常圧の液体にする。以上のようにして、基板2上に形成された微細構62内に液を充填することができる。 40

【0024】

図2の装置は、本発明の別の実施の形態のめっき前処理装置の概要を示す図である。本装置は、図1に示すめっき前処理装置と略同様であるが、処理室53に高温高圧の蒸気を供給して室内を超臨界状態にするように構成されている点が異なる。すなわち、密閉可能な圧力容器である処理室53には、蒸気(媒質)導入配管91、ガス排出配管57及び液排出配管58が接続されている。処理室53には、圧力計7及び圧力スイッチ8が取り付けられ、基板2及び温度調節器78が処理室53に収納されている。

【0025】

10

20

30

40

50

蒸気導入配管 9 1 は、ポンプ 7 4、ボイラ 7 9、開閉弁 3 1、調整弁 7 1 及び温度調節器 8 0 を備えており、処理室 5 3 に高温高圧の蒸気及び超臨界状態の蒸気を供給することができる。これにより、処理室 5 3 内を気相領域を経て超臨界状態を保持した後、図 1 の装置と同様に、処理室内の流体を気化することなく常温常圧の液体にすることができる。

【0026】

なお、上記の実施の形態では、媒質の超臨界状態を用いたが、亜臨界状態であってもよい。また、上記では、水又はめっき液を媒質として用いたが、アルコールを用いることにより、より低い温度と圧力で超臨界状態を得ることができる。また、微細溝をアルコールで充填した後、そのままめっき槽のめっき液中に浸漬させれば、めっき液とアルコールが置換されてめっきが行える。

10

【0027】

また、上記の実施の形態では、1枚の基板を処理するようにしたが、エネルギーの節約や能率の向上の観点からは、複数枚を同時に前処理することが望ましい。その場合は、基板を複数液体中に浸漬した状態で保持できるカセットに収容し、その状態で前処理やめっき槽への移送を行なうとよい。また、連続処理を意識して、前処理室をめっき槽と兼用するようにしてもよい。

【0028】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、媒質の超臨界相の特徴を利用して微細溝にめっき液を浸入させてめっきを行なうことにより、欠陥のない良好な品質で、効率よく行なうことができ、従って、ウェーハ基板上にパターン形成された微細溝への良好な金属埋め込みが可能となって、半導体装置の高度の集積化に対応する有用な技術を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に基づく実施形態のめっき前処理装置の概要図である。

【図 2】本発明に基づく実施形態のめっき前処理装置の概要図である。

【図 3】水の飽和蒸気圧曲線である。

【図 4】相状態の変化を表す概要図である。

【図 5】相状態を示す P - v 線図である。

【図 6】液中にある基板上の微細溝に残留する気泡を示す概要図である。

30

【図 7】一般のめっき装置の概要図である。

【符号の説明】

1 めっき槽

2 被めっき基板

3 カソード電極

4 アノード電極

5 電源

6 温度検知器

7 圧力計

8 圧力スイッチ

40

9 めっき液

1 1 搅拌器

2 3 開閉弁

2 4 開閉弁

3 1 開閉弁

3 6 安全弁

5 0 蒸気

5 2 液

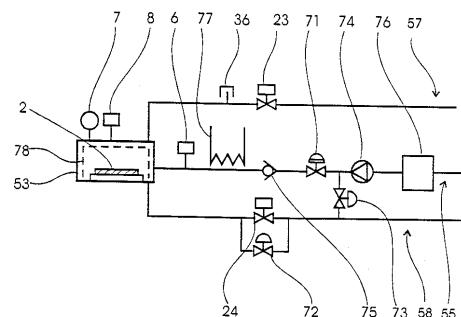
5 3 処理室

5 5 液導入配管

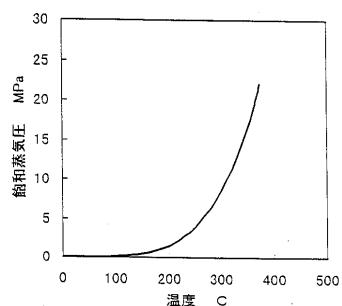
50

5 7	ガス排出配管	
5 8	液排出配管	
6 1	めっき面	
6 2	微細溝	
6 3	気泡	
7 1	調整弁	10
7 2	調整弁	
7 3	調整弁	
7 4	ポンプ	
7 5	チェック弁	
7 6	ストレージタンク	
7 7	温度調節器	
7 8	処理室温度調節器	
7 9	ボイラ	
8 0	温度調節器	
8 1	シリンダ	
8 2	おもり	
8 3	ピストン	
8 4	液相	
8 5	気液混相	20
8 6	気相	
8 7	臨界点	
8 8	最小容積線	
8 9	飽和液線	
9 0	飽和蒸気線	
9 1	蒸気導入配管	

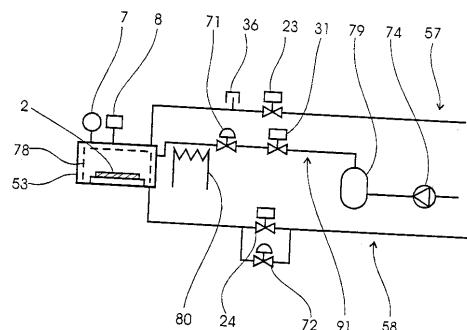
【図1】



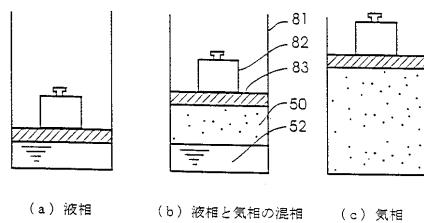
【図3】



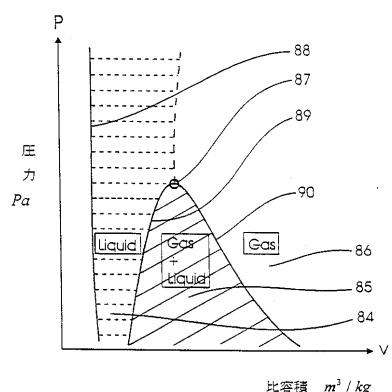
【図2】



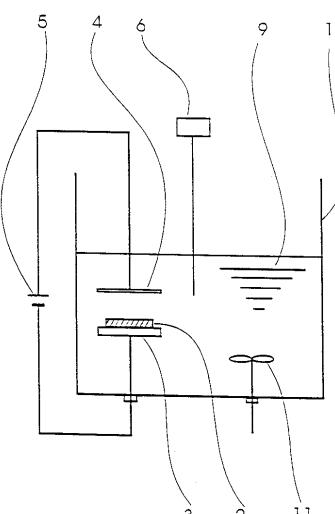
【図4】



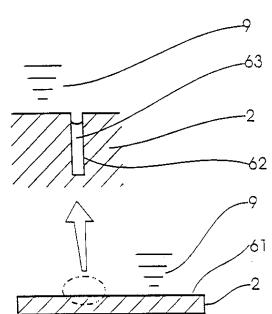
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭64-49298(JP,A)
特開平2-209729(JP,A)
特開平9-139374(JP,A)
特開平7-283219(JP,A)
特開平10-321991(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/34-46

C25D 7/12

H05K 3/18

H01L21/28-288