

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377831号
(P5377831)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 18/40 (2006.01)	C 2 3 C 18/40
C 2 3 C 18/16 (2006.01)	C 2 3 C 18/16 B
H O 1 L 21/288 (2006.01)	H O 1 L 21/288 E
H O 1 L 21/3205 (2006.01)	H O 1 L 21/88 M
H O 1 L 21/768 (2006.01)	

請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-64348 (P2007-64348)
 (22) 出願日 平成19年3月14日(2007.3.14)
 (65) 公開番号 特開2008-223100 (P2008-223100A)
 (43) 公開日 平成20年9月25日(2008.9.25)
 審査請求日 平成22年2月8日(2010.2.8)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100116713
 弁理士 酒井 正己
 (74) 代理人 100094709
 弁理士 加々美 紀雄
 (74) 代理人 100117145
 弁理士 小松 純
 (72) 発明者 矢部 淳司
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 日鉱金属株式会社磯原工場内
 (72) 発明者 関口 淳之輔
 茨城県北茨城市華川町白場187番地4
 日鉱金属株式会社磯原工場内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダマシン銅配線用シード層形成方法、及びこの方法を用いてダマシン銅配線を形成した半導体ウエハー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅イオン、銅イオンの錯化剤、水溶性窒素含有ポリマー、pH調整剤、及び還元剤としてグリオキシル酸を含み、かつ前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が1,000以上100,000未満である無電解銅めっき液を用いてダマシン銅配線形成時のシード層形成を行うことを特徴とするダマシン銅配線用シード層形成方法。

【請求項2】

シード層の膜厚が15nm以下である請求項1に記載のダマシン銅配線用シード層形成方法。

【請求項3】

シード層の膜厚が6nm以下である請求項1に記載のダマシン銅配線用シード層形成方法。

【請求項4】

前記無電解銅めっき液が、更にホスフィン酸を含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載のダマシン銅配線用シード層形成方法。

【請求項5】

前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載のダマシン銅配線用シード層形成方法。

【請求項6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のダマシ銅配線用シード層形成方法により作製した銅シード層を用いてダマシ銅配線を形成した半導体ウェハー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば半導体ウェハーのような鏡面基板上にシード層を形成するダマシ銅配線用シード層形成方法、及びこの方法により形成した銅シード層を用いてダマシ銅配線を形成した半導体ウェハーに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体ウェハーのような鏡面上に無電解銅めっきを行った場合、析出しためっき膜の密着性を得るのは困難であった。また、めっきの反応性が低く、基板全面に均一なめっきを行うことも困難であった。例えば、無電解銅めっき法を使用するにあたっての現状の問題点として、窒化タンタルなどのバリアメタル層上に銅を成膜した際のめっきの均一性や密着力の弱さが挙げられる。

【0003】

また、無電解銅めっき液の還元剤としてはホルマリンが一般的であるが、人体や環境への悪影響があるため、その代替として反応機構が類似しているグリオキシル酸の使用が近年検討されている。グリオキシル酸を還元剤として使用した無電解銅めっき液が特許文献 1 に開示されている。この無電解銅めっき液は、還元剤としてグリオキシル酸を、pH調整剤として水酸化カリウムを、カニツツァー口反応抑制剤としてメタノール、第一級アミン等を用い、長期にわたり安定に使用可能な無電解銅めっき液を提供することを目的としたものである。

【0004】

本発明者らは以前、半導体ウェハーのような鏡面基板上に無電解銅めっきを行う際に用いる無電解銅めっき液として、水溶性窒素含有ポリマー、及び還元剤としてグリオキシル酸及びホスフィン酸を含むことを特徴とする無電解銅めっき液の使用が、めっきの均一性や密着力の向上に有効であることを見出した(特許文献 2 参照)。また、前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が100,000以上、かつMw/Mn(Mn:数平均分子量)が10.0以下であると、無電解銅めっきでダマシ銅配線の微細配線の埋め込みまで行う際に、被めっき材のパターン内に該ポリマーが入り込みにくいので、パターン内に析出する銅へ該ポリマーが混入することがない。そのため、パターン内の結晶粒の成長が阻害されず、銅の導電性が低下するのを防止できることも同時に見出した。

それに対し、ダマシ銅配線のシード層形成のみ無電解銅めっきで行い、埋め込みは電気銅めっきで行う場合には、半導体ウェハーのような鏡面基板上及びパターン内にうすくて均一な銅シード層を形成する必要があり、そのためには結晶粒を極微細にする必要がある。前記無電解銅めっき液において、前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が100,000以上、かつMw/Mn(Mn:数平均分子量)が10.0以下である無電解銅めっき液を用いてダマシ銅配線のシード層を形成すると、シード層形成時に微細パターン内に該ポリマーが入り込みにくいため、微細結晶が得られず、パターン内に膜厚15nm以下の均一な薄膜を形成することができない。

【特許文献 1】特開 2002 - 249879 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2005 / 038086 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、無電解めっきにより、めっき膜が薄く、均一なダマシ銅配線用シード層を形成する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者らは鋭意検討を行った結果、無電解銅めっき液に添加剤として重量平均分子量 (Mw) の小さい水溶性窒素含有ポリマーを加え、一方被めっき物の基板にはめっき液浸漬前に触媒金属を付着させるか、あるいは触媒金属をあらかじめ最表面に成膜した後、めっき液に浸漬させて該触媒金属上に窒素原子を介してポリマーを吸着させると、めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が非常に微細化して膜厚15nm以下の厚さが均一な薄膜がウェハーのような鏡面上及びパターン内に形成可能となることを見出した。

また、さらに無電解銅めっき液に還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、その結果、半導体のような鏡面上及びパターン内でより低温で均一なめっきが可能となることを見出した。

10

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) 銅イオン、銅イオンの錯化剤、水溶性窒素含有ポリマー、pH調整剤、及び還元剤としてグリオキシル酸を含み、かつ前記水溶性窒素含有ポリマーの重量平均分子量(Mw)が1,000以上100,000未満である無電解めっき液を用いてダマシ銅配線形成時のシード層形成を行うことを特徴とするダマシ銅配線用シード層形成方法。

(2) 前記シード層の膜厚が15nm以下である前記(1)記載のダマシ銅配線用シード層形成方法。

(3) 前記シード層の膜厚が6nm以下である前記(1)記載のダマシ銅配線用シード層形成方法

20

(4) 前記無電解銅めっき液が、更にホスフィン酸を含むことを特徴とする前記(1)~(3)に記載のダマシ銅配線用シード層形成方法。

(5) 前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンイミンであることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれか一項に記載のダマシ銅配線用シード層形成方法。

(6) 前記(1)~(5)のいずれか一項に記載のダマシ銅配線用シード層形成方法により作製した銅シード層を用いてダマシ銅配線を形成した半導体ウェハー。

【発明の効果】

【0008】

無電解銅めっき液に、重量平均分子量(Mw)が1,000以上100,000未満である水溶性窒素含有ポリマーを添加剤として加え、還元剤としてグリオキシル酸を含有させることにより、めっきの析出速度が遅くなり、かつ結晶が微細化して、ウェハーのような鏡面上及びパターン内に銅が均一にかつ密着性良く析出する。更に還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、グリオキシル酸単独で使用した場合よりもめっきの反応性が高くなり、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハーのような鏡面上及びパターン内で、より低温で均一なめっきが可能となる。

30

したがって、前記無電解銅めっき液を用いてダマシ銅配線用シード層を形成すると、パターン内に前記ポリマーが入り込み、パターン内に膜厚15nm以下の均一な薄膜を形成することができる。

前記無電解銅めっき液を用いた場合、配線幅100nm以下の微細なビア・トレンチ内にも膜厚の均一な薄膜形成が可能で、その薄膜をシード層としてダマシ銅配線を形成した半導体ウェハーは、ポイド・シーム等の欠陥のないものとなる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

無電解銅めっき液は、通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、およびpH調整剤等を含んでいる。本発明の無電解銅めっき液は、さらに添加剤としてMwの小さい水溶性窒素含有ポリマーを含有させることにより、めっき液浸漬前に基板に付着させた触媒金属上に窒素原子を介してポリマーが吸着し、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が非常に微細化して膜厚15nm以下の均一な薄膜がウェハーのような鏡面上及びパターン内に形成可能となる。添加剤として前記特開2002-249879号公報記載の第

50

一級アミン、第二級アミンを用いても本発明の効果は発現しない。また、水溶性窒素含有ポリマーのMwが、前記国際公開第2005/038086号記載の100,000以上であると、ダマシン配線用シード層形成時に微細パターン内に該ポリマーが入り込まず、パターン内に膜厚15nm以下の均一な薄膜を形成するための効果は発現しない。

【0010】

水溶性窒素含有ポリマーのMwは1,000以上100,000未満が好ましく、1,200以上30,000以下がより好ましい。Mwが1,000未満では該ポリマーの結晶微細化効果が得られず、また、Mwが100,000以上ではダマシン配線用ウェハーの微細パターン内に該ポリマーが入り込まず、パターン内に膜厚15nm以下の均一な薄膜を形成するための効果が得られない。

10

【0011】

添加剤として無電解銅めっき液に加える水溶性窒素含有ポリマーの例としては、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリジノンなどが挙げられる。この中でも特にポリアクリルアミド、ポリエチレンイミンの効果が大きい。

水溶性窒素含有ポリマー濃度は、めっき液中0.0001~5g/Lが好ましく、より好ましくは0.0005~1g/Lである。濃度が0.0001g/L未満であると前記の効果が見られず、5g/Lを超えるとめっき反応が抑制されすぎて析出自体が起こらなくなる。

【0012】

無電解銅めっき液の還元剤としては、ホルマリンの人体や環境への悪影響を考え、グリオキシル酸を用いることが好ましい。また、ホスフィン酸は銅上では還元作用を示さないものの、パラジウムなどの触媒金属上では高い還元作用を示すため、触媒金属を介する初期のめっき反応性を高くする効果がある。また、半導体用途では避けたい不純物であるナトリウムを含まない。

20

【0013】

還元剤としてより好ましいのは、グリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することである。この併用により、グリオキシル酸単独で使用した場合よりもめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハーのような鏡面上で、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液が得られる。めっき反応性が高くなることで、より低温でのめっきが可能となり、さらにより低温であることにより、液安定性が増し、また析出する銅の粒子が細かく均一になりやすい。

30

【0014】

グリオキシル酸の濃度は、めっき液中0.005~0.5mol/Lが好ましく、0.01~0.2mol/Lがより好ましい。濃度が0.005mol/L未満であるとめっき反応が起こらず、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

ホスフィン酸の濃度は、めっき液中0.001~0.5mol/Lが好ましく、0.005~0.2mol/Lがより好ましい。濃度が0.001mol/L未満であると前記の効果が見られなくなり、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

40

【0015】

また、無電解銅めっきのための触媒付与方法としては、これらに限定はされないが、国際公開番号WO01/49898A1に示された、金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させて前処理剤を調製し、上記前処理剤で被めっき物を表面処理する方法、国際出願番号PCT/JP03/03707に示された、被めっき面上に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の溶液を塗布し、さらにパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法、国際出願番号PCT/JP03/04674に示された、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めっき物を表面処理し、該被めっき物を200以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理する方法などが好ましい。これらの触媒付与

50

方法を用いることにより、めっきの密着力と均一性がさらに向上する。

【0016】

また、めっきする基材にPVD法あるいはCVD法等により触媒性のある金属（白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等）をあらかじめ最表面に成膜しておけば、前記の触媒付与方法を用いずにそのままめっきすることも可能である。

また、触媒付与前あるいはめっき前にめっきする基材の酸処理、アルカリ処理、界面活性剤処理、超音波洗浄あるいはこれらを組み合わせた処理を実施することで、基材のクリーニング、濡れ性向上を図ることができる。

【0017】

本発明において無電解銅めっき液の銅イオン源としては、一般的に用いられている銅イオン源すべてを用いることができ、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等が挙げられる。また、銅イオンの錯化剤としても、一般的に用いられている錯化剤すべてを用いることができ、例えば、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸等が挙げられる。

その他の添加剤として、めっき液に一般的に用いられている添加剤、例えば2,2'-ビピリジル、ポリエチレングリコール、フェロシアン化カリウム等を用いることができる。

【0018】

また、本発明における無電解銅めっき液は、pH10~14で用いることが好ましく、pH12~13で用いることがより好ましい。pH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等一般的に用いられているものを用いることができるが、半導体用途でナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を避けたい場合には、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いるとよい。

また、本発明における無電解銅めっき液は、浴温50~90℃で使用するのが、浴安定性および銅の析出速度の点から好ましい。

【0019】

本発明において無電解銅めっき液を用いてめっきを行う場合、被めっき材をめっき浴中に浸漬する。被めっき材は、前記のような前処理を行い触媒付与したものか、あるいはあらかじめ触媒金属を最表面に成膜したものであることが好ましい。

本発明のダマシ銅配線用シード層の形成方法により作製した銅シード層の厚さは、15nm以下が好ましく、1~10nmがより好ましい。

【0020】

本発明の無電解銅めっき液を用いてダマシ銅配線のシード層形成を行い、そのシード層を導電層として配線の埋め込みを行う際には電気銅めっきまたは無電解銅めっきを用いることができる。埋め込みに使用する電気銅めっき液は、一般にダマシ銅配線埋め込みに使用されている組成であればよく、特に限定されないが、例えば主成分として硫酸銅及び硫酸、微量成分として塩素、ポリエチレングリコール、二硫化ビス(3-スルホプロピル)二ナトリウム、第三アルキルアミンおよびポリエピクロルヒドリンからなる第四アンモニウム塩付加物(第四エピクロルヒドリン)などを含んだ液を用いることができる。

また、埋め込みに使用する無電解銅めっき液としては、例えば特開2005-038086号公報に記載の銅配線埋め込み用めっき液を用いることができる。

【0021】

本発明のダマシ銅配線用シード層形成方法により作製された銅シード層は、めっき膜が薄く、膜厚が均一となる。したがって配線幅が100nm以下の微細なビア・トレンチ内にも膜厚の均一な薄膜シード層形成が可能であり、その結果ポイド・シーム等の欠陥の発生しない半導体ウェハーが得られる。

【実施例】

【0022】

スパッタリング法により膜厚50nmのタンタルが成膜された、線幅150nm、アスペクト比4のトレンチパターン付きシリコンウェハーに対し、下記の実施例1~3および比較例1~2に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の膜厚を劈開断面SEM観察に

10

20

30

40

50

より確認した。

【0023】

(実施例1)

前記タンタル膜付きシリコンウェハーを、イミダゾールと -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.01重量%含んだ水溶液に塩化パラジウム水溶液を50mg/Lになるように添加して調製しためっき前処理剤に60℃で5分間浸漬処理後、ホスフィン酸0.3mol/L水溶液に60℃で3分間浸漬処理し、無電解銅めっきを55℃で1.5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.21mol/L、グリオキシル酸0.03mol/L、ホスフィン酸0.09mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリアクリルアミド(Mw10,000)500mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はトレンチ内もむらなく均一に成膜された。また、めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、膜厚は12nmであった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、硫酸銅0.25mol/L、硫酸2.0mol/L、塩素70mg/L、ポリエチレングリコール(Mw10,000)200mg/L、二硫化ビス(3-スルホプロピル)二ナトリウム30μmol/L、第四エピクロルヒドリン20μmol/Lである。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内は欠陥なく完全に埋め込まれていた。

10

【0024】

(実施例2)

前記タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを55℃で1.5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.14mol/L、グリオキシル酸0.03mol/L、ホスフィン酸0.09mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリエチレンイミン(Mw1,800)300mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はトレンチ内もむらなく均一に成膜された。また、めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、膜厚は15nmであった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内は欠陥なく完全に埋め込まれていた。

20

30

【0025】

(実施例3)

前記タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.14mol/L、グリオキシル酸0.05mol/L、ホスフィン酸0.18mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリアクリルアミド(Mw1,500)100mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化テトラメチルアンモニウム)である。めっき膜はトレンチ内もむらなく均一に成膜された。また、めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、膜厚は14nmであった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内は欠陥なく完全に埋め込まれていた。

40

【0026】

(比較例1)

前記タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを55℃で1分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.14mol/L、グリオキシル酸0.03mol/L、ホスフィン酸0.09mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜は全体に析出が粗く、劈開断面SEM観察の結果

50

、膜厚が15～30nmと不均一であった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内にはボイドが観察された。

【0027】

(比較例2)

前記タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを55℃で1.5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.21mol/L、グリオキシル酸0.03mol/L、ホスフィン酸0.09mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリアクリルアミド(Mw:110,000)300mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はトレンチ内の析出が粗く、トレンチ内の膜厚が13～20nmと不均一であった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内にはボイドが観察された。

【0028】

また、スパッタリング法により膜厚5nmの白金、パラジウムのいずれかが成膜された、線幅150nm、アスペクト比4のトレンチパターン付きシリコンウェハーに対し、下記の実施例4～5および比較例3～4に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の膜厚を劈開断面SEM観察により確認した。

【0029】

(実施例4)

前記白金膜付きシリコンウェハーに対し、無電解銅めっきを55℃で2分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.14mol/L、グリオキシル酸0.05mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリアクリルアミド(Mw10,000)50mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はトレンチ内もむらなく均一に成膜された。また、めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、膜厚は6nmであった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内は欠陥なく完全に埋め込まれていた。

【0030】

(実施例5)

前記パラジウム膜付きシリコンウェハーに対し、無電解銅めっきを55℃で3分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.21mol/L、グリオキシル酸0.05mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、ポリアクリルアミド(Mw1,500)100mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はトレンチ内もむらなく均一に成膜された。また、めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、膜厚は5nmであった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例1と同様である。めっき処理後の劈開断面SEM観察の結果、トレンチパターン内は欠陥なく完全に埋め込まれていた。

【0031】

(比較例3)

前記白金膜付きシリコンウェハーに対し、無電解銅めっきを55℃で1分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.02mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.14mol/L、グリオキシル酸0.05mol/L、2,2'-ビピリジル20mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜は全体的に析出が粗く、劈開断面SEM観察の結果、膜厚が10～20nmと不均一であった。これをシード層として電気銅めっきを1A/dm²で3分間(約660nm相当)実施した。電気銅めっき液の

10

20

30

40

50

組成は、実施例 1 と同様である。めっき処理後の劈開断面 SEM 観察の結果、トレンチパターン内にはボイドが観察された。

【 0 0 3 2 】

(比較例 4)

前記パラジウム膜付きシリコンウェハーに対し、無電解銅めっきを 55℃ で 3 分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅 0.02 mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩 0.21 mol/L、グリオキシル酸 0.05 mol/L、2,2'-ビピリジル 20 mg/L、ポリアクリルアミド (Mw: 110,000) 300 mg/L、pH 12.5 (pH 調整剤: 水酸化カリウム) である。めっき膜はトレンチ内の析出が粗く、トレンチ内の膜厚が 7 ~ 14 nm と不均一であった。これをシード層として電気銅めっきを 1 A/dm² で 3 分間 (約 660 nm 相当) 実施した。電気銅めっき液の組成は、実施例 1 と同様である。めっき処理後の劈開断面 SEM 観察の結果、トレンチパターン内にはボイドが観察された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/532 (2006.01)

(72)発明者 伊森 徹

茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日鉱金属株式会社磯原工場内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開2004-327715(JP,A)

特開2005-154852(JP,A)

国際公開第2005/038086(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8

H 0 1 L 2 1 / 0 0 - 2 1 / 9 8