(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091476 A1

(51) 国際特許分類[7]: C23C 18/28, H01L 21/288

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03707

(22) 国際出願日: 2003 年3 月26 日 (26.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-120289 2002 年4 月23 日 (23.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都 港区虎ノ門二丁目 10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊森 徹 (IMORI,Toru) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 関口 淳之輔 (SEKIGUCHI,Junnosuke) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 矢部 淳司 (YABE,Atsushi) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 加々美 紀雄, 外(KAGAMI,Norio et al.); 〒107-0052 東京都 港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF ELECTROLESS PLATING AND SEMICONDUCTOR WAFER HAVING METAL PLATING LAYER FORMED THEREON

(54) 発明の名称: 無電解めっき方法及び金属めっき層が形成された半導体ウエハー

(57) Abstract: A method of electroless plating, which comprises applying a silane coupling agent having a functional group capable of capturing a metal, further applying a solution in an organic solvent of a palladium compound such as palladium chloride, and then performing an electroless plating. The method allows the preparation of a semiconductor wafer having an electroless plating layer which is thin, uniform and smooth, is formed with good adhesiveness, and further is suitable also as a seed layer. Specifically, a semiconductor wafer having a film thickness of 70 to 500 Å and an average surface roughness (Ra) of 10 to 100 Å can be prepared.

(57) 要約:

シード層としても好適な薄く、均一で平滑な無電解めっき層が密着性よく形成された半導体ウエハーを提供すること、また、その半導体ウエハーの製造に好適な無電解めっき方法を提供することを目的とする。

半導体ウエハーに、金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤を塗布し、更に塩化パラジウムなどのパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布した後、無電解めっきする。こうした無電解めっき法により、膜厚７０Å以上５００Å以下、平均表面粗さＲａが１０Å以上１００Å以下である半導体ウエハーが得られる。

WO 03/091476 A1

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

無電解めっき方法及び金属めっき層が形成された半導体ウエハー

技術分野

本発明は、被めっき面上に銅配線を形成するための無電解めっき層を密着性良く、均一、平滑に形成する無電解めっきであり、特に半導体ウエハー上に形成された微細なビアあるいはトレンチを、ボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込みを可能とするために好適な無電解めっき、及びそのように無電解めっきされた半導体ウエハーに関する。

背景技術

半導体ウエハーの加工においては、配線材料として従来はアルミニウムが主として用いられてきた。最近は、配線の集積度が高まることから、電気伝導度の高い銅に代えて信号の遅延時間の増加を防ぐことが行われるようになった。銅配線の形成にはダマシン法が用いられ、シリコンウエハー上に配線パターンを形成後、バリア層・シード層をスパッタリング法あるいはＣＶＤ法で成膜し、電気めっきで配線パターンを埋め込み、ＣＭＰで余分な析出銅を除去するというプロセスが一般的である。配線パターンが益々微細になっていく中で、スパッタリング法で成膜したビア・トレンチ内壁の銅シード層のカバレッジが不足して、電気めっき時の欠陥発生の原因となることが問題となってきている。この問題の解決方法が探し求められていた。

ところで、無電解金属めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つであり、樹脂基板にプリント配線を形成する方法などに利用されている。この無電解めっきの前処理としてパラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじ

め下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法が一般的である。これまで、$SnCl_2$の塩酸性水溶液で処理した後$PdCl_2$水溶液に浸漬処理してPdを吸着させたり、SnとPdを含んだコロイド溶液によりPdを表面に担持させる方法が使われてきた。

発明の開示

しかしながら、従来の方法では半導体ウエハーのような半導電性の鏡面物上に、あるいはその表面に形成されたビア、トレンチの内壁面に、膜厚の薄いシード層を密着性良く、同時に欠陥のない均一、平滑な無電解めっき層として形成することは困難であった。

本発明は、こうした実情の下に、従来の無電解めっきが適用しにくかったSiウエハーなどの半導体ウエハーに対しても薄いシード層として密着性良く、同時に均一、平滑に無電解めっきが可能であり、かつ上記微細配線時に問題となるビア・トレンチ内壁のシード層のカバレッジ不足を解消し得る新規な無電解めっきによる金属めっき技術を提供することを目的とするものである。

本発明者は、鋭意検討した結果、意外にも、無電解めっきの触媒であるパラジウム化合物を従来の水性媒体に代えて有機溶媒溶液として使用することにより解決できることを見出し、本発明に至った。

（1）被めっき面上に金属捕捉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、更にパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布した後、無電解めっきをすることを特徴とする無電解めっき方法、

（2）被めっき面上に金属捕捉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、更にパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布した後、ニッケル、コバルト、またはこれらの合金を無電解めっきし、次いで無電解銅めっきをすることを特徴とする無電解めっき方法、

（３） 塗布方法がスピンコート法または浸漬法、スプレー塗布法である前記（１）または（２）記載の半導体ウエハーの無電解めっき方法、

（４）膜厚７０Å以上５０００Å以下、平均表面粗さＲａが１０Å以上１００Å以下である無電解めっき層が形成された半導体ウエハー、

（５）前記（１）～（３）のいずれかに記載の方法により金属めっき層が形成された半導体ウエハー、

（６）前記（４）または（５）記載の半導体ウエハーから製造された半導体装置に関する。

発明を実施するための形態

一般に、半導体ウエハーのような半導電性の鏡面物上に触媒となる貴金属イオンを固定することは困難であったが、本発明においては触媒の捕捉機能と半導体ウエハー上への固着の両機能を同一分子内に有する処理剤を用い、触媒のパラジウム化合物を有機溶媒溶液として使用することにより、半導体ウエハー上に有効に固定することが可能となった。特に、本発明においては、無電解めっきにおいて、無電解めっきの触媒となるパラジウム化合物を有機溶媒溶液として使用することが重要である。

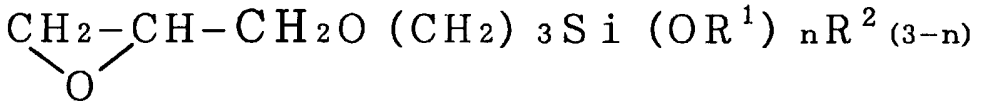
このようにした結果、本発明により、薄く、欠陥のない、均一で平滑な無電解めっき層を形成することが可能となった。後記するようにパラジウム化合物を水性媒体溶液として使用した場合には、本発明に使用する特定のシランカップリング剤を用いても本発明の所期の目的は達成することができない。

本発明に有用な金属捕捉能を持つ官能基としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシル基、アゾール基、水酸基、メルカプト基などが挙げられる。これらの中でもアゾール基が好ましい。アゾール基としては、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、セレナゾール基、ピラゾール基、

イソオキサゾール基、イソチアゾール基、トリアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基、オキサトリアゾール基、チアトリアゾール基、ベンダゾール基、インダゾール基、ベンズイミダゾール基、ベンゾトリアゾール基などが挙げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。

また、前記シランカップリング剤とは、前記貴金属イオン捕捉基の他に、－Ｓｉ$X_1X_2X_3$基を有する化合物であり、X_1、X_2、X_3はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めっき物への固定が可能な官能基であれば良い。X_1、X_2、X_3は同一でもまた異なっていても良い。好ましいものとして例えば、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤を例示することができる。その中でも特に好ましいシランカップリング剤として、アゾール化合物としてイミダゾール化合物を反応させたものを挙げることができる。

また、このような含窒素複素環式アゾール化合物と反応させるエポキシシラン系化合物としては、

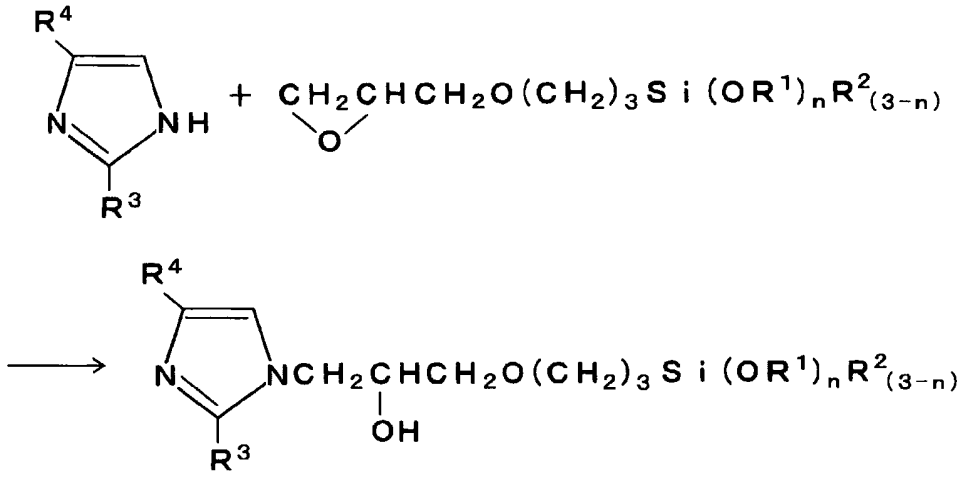


（式中、R^1、R^2は水素又は炭素数が１～３のアルキル基、ｎは０～３）で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。

前記アゾール化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平６－２５６３５８号公報に説示されている条件で行うことができる。例えば、８０～２００℃でアゾール化合物１モルに対して０．１～１０モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して５分～２時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサンメタノール、エタノール等の有機溶媒を用いて

もよい。

前記特に好ましい例として示したイミダゾール化合物とエポキシシラン系化合物の反応は以下のようになる。



（上記式中、R^1、R^2は水素又は炭素数１～３のアルキル基、R^3は水素、又は炭素数１～２０のアルキル基、R^4はビニル基、又は炭素数１～５のアルキル基、ｎは０～３を示す）

本発明に使用する金属捕捉能を有するシランカップリング剤のその他の例として、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

前記パラジウム化合物としては、無電解めっき液から被めっき物表面に銅やニッケル、コバルトなどを析出させる際の触媒効果を示すパラジウムの塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などのアンミン錯体などが挙げられるが、特に塩化パラジウムが好ましい。パラジウム化合物は、有機溶媒溶液として用いること必要である。その有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチ

ルアルコール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどやこれらの混合物を使用することができる。また、その溶液中の濃度は、２０～３００ｍｇ／Ｌが好ましい。

本発明でいう半導体ウエハーとは、シリコン系のウエハーはもちろん、ガリウム・ヒ素、ガリウム・リン、インジウム・リンなどの化合物半導体系のウエハーも含まれる。本発明の金属めっき方法によれば、半導体ウエハーの被めっき面の素材は制限されない。例えば、ＬＳＩ配線を形成する場合、蒸着、スパッタリング、ＣＶＤ法等により成膜されたチタン、タンタル、タングステン、またはこれらの窒化物（ナイトライド）等から選ばれる導電性の低いバリアメタルが被めっき面となるが、いずれの場合も本発明の方法を好ましく適用することができる。また、被めっき面がシリコンやその酸化膜の場合も、本発明の方法を好ましく適用することができる。

無電解めっきする下地を前記したような金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で表面処理する場合、この液は適当な溶媒、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどやこれらを混合した溶液などに溶解させた溶液で使用できる。水を使用する場合、特に被めっき面及びめっき条件により溶液のｐＨを最適化する必要がある。しかし、シランカップリング剤の溶液もパラジウム化合物と同様に有機溶媒溶液として使用することがより好ましい。

半導体ウエハーに対しては、浸漬処理で表面コートした後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、本発明においては、スピンコーターにより塗布すること

が好ましい。溶液中の金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の濃度はこれに限ったものではないが、０．００１～１０重量％が使いやすい。０．００１重量％未満の場合、基材の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果が得にくい。また、１０重量％を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。表面処理後に使用した溶剤を揮発させるにはこの溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分であるが、さらに６０～１５０℃で３～１０分間加熱することが好ましい。溶剤として水を用いた場合は乾燥工程を省略し、表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめっき液中に持ち込まないようにするため、水洗を十分に行う必要がある。前処理を行う温度は室温でも十分であるが、加熱することによって触媒の付着速度、付着量を増やすことができる。加熱する場合の温度は３０～８０℃がよい。当然のことながら、めっき前処理を行う前に被めっき面の洗浄を行っても良い。めっきを行う前に還元剤を含む溶液で処理することが有効である場合もある。特に銅めっきの場合は、還元剤としてジメチルアミンーボラン溶液などで処理するとよい。

本発明により、半導体ウエハー上に無電解めっきによって銅、ニッケル、コバルト、スズ、金などの金属をめっきすることができる。ＬＳＩ配線を形成する場合、半導体（シリコン等の）ウエハーの表面に銅配線を埋め込むためのビア・トレンチを形成し、その表面に銅がシリコンに拡散することを防止するために、チタン、タンタル、タングステンまたはこれらの窒化物（ナイトライド）等から選ばれるバリアメタルを、スパッタリング、ＣＶＤ法等により０．０１～０．１μm程度に被覆する。

そして、従来はこのバリアメタル層の上に薄い銅の層（シード層）を、上記と同様にスパッタリング、ＣＶＤ法等により被覆する。前記バリアメタルは一般に

電気抵抗が大きく、後に被覆する電気銅めっきにおいてウエハーの周辺部に設けられた接点周辺と中心部では、電流密度の差が大きくなってしまうために、予め電気抵抗の小さい銅を付与（薄く被覆）しておくものである。しかし、配線が微になり、ビア・トレンチ径が小さくなるにつれ、従来一般的に行われているスパッタリング法ではビア・トレンチ内側壁のカバレッジが十分に取れず、その後の電気めっき時の欠陥（ボイド・シーム）発生の原因となる。また、ＣＶＤ法ではカバレッジは改善されるものの、コストが非常に高いという問題がある。

本発明は、従来のシード層成膜方法に替え、前記前処理方法によってバリアメタル上に触媒を付与後、銅又はニッケルを無電解めっきすることによりシード層を形成する。この方法により、微細配線の場合のビア・トレンチ内側壁のカバレッジ不足の問題を、ＣＶＤ法よりも低コストで解決できる。銅を無電解めっきした場合は、シード層としてだけでなく、そのまま継続して配線の埋め込みを無電解めっきで行うことも可能である。無電解めっきは触媒が被めっき面に均一に付着している場合は、被めっき面に対して均等に膜が成長するため、微細配線の場合シームが発生しやすい。しかし、前記前処理方法による触媒付与を行った場合、触媒は微細配線内壁により付着しやすい傾向がある。触媒の付着量が多い場所ほど金属は析出しやすい傾向があるため、ビア・トレンチのアスペクト比によっては微細配線埋め込み用に使用される電気銅めっき液のようなボトムアップ型の析出が起こり、シームを発生させずに微細配線を埋め込むことが可能となる。もちろん無電解銅めっきでシード層を形成後、電気銅めっきで配線の埋め込みを行うことも可能である。一般に、無電解銅めっき液中には還元剤としてホルマリンが含まれている。しかし、近年環境への影響に対する問題の高まり等から、ホルマリンの使用は避けられる傾向にある。そこで、無電解ニッケルめっき液を使用すれば、この問題を解決できる。無電解ニッケルめっきの場合、被膜中には一般に

リンまたはホウ素が数％含まれるため、電気抵抗が高くなる。よって、無電解ニッケルめっきでシード層を形成する場合は、導通が得られる最低限の膜厚に抑える必要がある。無電解銅めっき液、無電解ニッケルめっき液中には、一般に原料としてアルカリ成分が含まれていることが多い。アルカリ成分は配線材料では最も嫌われる不純物であるため、これらを含まない原料を使用しなければならない。例えば、ｐＨ調整用に使用される水酸化ナトリウムの替わりに、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを使用すると良い。また、無電解ニッケルめっき液中の還元剤として、ジメチルアミンーボランを使用するとよい。

また、本発明の無電解めっき方法を用いることにより、ＬＳＩ配線を形成する場合、絶縁膜上へのバリアメタルの成膜も可能である。その場合のバリアメタルの例としては、ニッケル、コバルトあるいはこれらの金属と他の金属（タングステンなど）との合金が考えられる。当然のことながら、本発明の無電解めっき方法による銅配線の成膜も可能である。

こうした本発明の無電解めっきにより、膜厚７０Å以上５０００Å以下、平均表面粗さＲａ１０Å以上１００Å以下、好ましくは膜厚１００Å以上３０００Å以下、平均表面粗さＲａ２０Å以上７０Å以下のめっき層を形成することができる。

実施例１

熱拡散により表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイミダゾールとγ－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の０．０２％イソプロピルアルコール溶液をスピンコーターにより１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、塩化パラジウムのイソプロピルアルコール溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布

した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行った。得られたニッケルめっき皮膜は、鏡面でテープ引き剥がしテストを行った結果、密着性は良好であった。オージェ分析により膜厚を測定した結果、ニッケルの膜厚は４００Å（SiO_2換算）と推定された。また、ＡＦＭにより表面粗さを測定した結果、平均粗さＲａ　＝６２Åであった。

実施例２

熱拡散により表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイミダゾールとγ－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の０．０２％イソプロピルアルコール溶液をスピンコーターにより１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、塩化パラジウムのイソプロピルアルコール溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行ない、引き続き無電解銅めっきを行った。得られた銅めっき皮膜は鏡面でテープ引き剥がしテストを行った結果、密着性は良好であった。オージェ分析により膜厚を測定した結果、ニッケルの膜厚は７００Å、銅の膜厚は２０００Å（いずれもSiO_2換算）と推定された。また、ＡＦＭにより表面粗さを測定した結果、平均粗さＲａ＝５３Åであった。

実施例３

ＣＶＤにより表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイミダゾールとγ－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の０．０２２％メチルエチルケトン溶液をスピンコーターにより１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、

室温まで冷却し、塩化パラジウムのメチルエチルケトン溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行ない、引き続き無電解銅めっきを行った。得られた銅めっき被膜は鏡面でテープ引き剥がしテストを行った結果、密着性は良好であった。オージェ分析により膜厚を測定した結果、ニッケルの膜厚は１２００Å、銅の膜厚は６００Å（いずれもSiO_2換算）と推定された。また、表面粗さを測定した結果、平均粗さＲａ＝５１Åであった。

実施例４

熱拡散により表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイミダゾールとγ－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の０．０２％メタノール溶液をスピンコーターにより１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、塩化パラジウムのメタノール溶液（Ｐｄ濃度１００ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解銅めっき液に浸漬し、無電解銅めっきを行った。得られた銅めっき皮膜は鏡面でテープ引き剥がしテストを行った結果、密着性は良好であった。オージェ分析により膜厚を測定した結果、銅の膜厚は４００Å（SiO_2換算）であった。また、ＡＦＭにより表面粗さを測定した結果、平均粗さＲａ＝４３Åであった。

比較例１

熱拡散により表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイミダゾールとγ－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の０．０２％イソプロピルアルコール溶液をスピンコーターにより

１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、塩化パラジウムの水溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行った。ウエハー上にはめっき未着部が存在した。

比較例２

表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーにイソプロピルアルコールをスピンコーターにより１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、塩化パラジウムの水溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行った。ウエハー上には全くめっきされなかった。

比較例３

表面をSiO_2にしたシリコーンウエハーに塩化パラジウムのイソプロピルアルコール溶液（Ｐｄ濃度６０ｍｇ／Ｌ）をスピンコーターにより、１０００ｒｐｍ、１分間の条件で塗布した。乾燥機により１００℃で５分間乾燥後、室温まで冷却し、無電解ニッケルめっき液に浸漬し、無電解ニッケルめっきを行った。ウエハー上には全くめっきされなかった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のめっき方法によれば、従来困難であった半導体ウエハーのような半導電性の鏡面物上に対しても、またその表面に形成されたビア、トレンチの内壁面に対しても、触媒となるパラジウム化合物を有機溶媒溶液として使用することにより、均一に固定することができ、無電解めっきを容易に

可能にする。この無電解めっきにより、半導体ウエハー上にシード層としても好適な金属薄膜を密着性良好に、均一、平滑に形成することができる。

請求の範囲

１．　被めっき面上に金属捕捉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、更にパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布した後、無電解めっきをすることを特徴とする無電解めっき方法。

２．　被めっき面上に金属捕捉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、更にパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布した後、ニッケル、コバルト、またはこれらの合金を無電解めっきし、次いで無電解銅めっきをすることを特徴とする無電解めっき方法。

３．　塗布方法がスピンコート法である請求項１または２記載の半導体ウエハーの無電解めっき方法。

４．　膜厚７０Å以上５０００Å以下、平均表面粗さＲａが１０Å以上１００Å以下である無電解めっき層が形成された半導体ウエハー。

５．　前記１～３のいずれかに記載の方法により金属めっき層が形成された半導体ウエハー。

６．　前記４または５記載の半導体ウエハーから製造された半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C23C18/28, H01L21/288

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C23C18/28, H01L21/288

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/0036143 A1 (Sony Corp.), 28 March, 2002 (28.03.02), Par. Nos. [0166] to [0181], [0243] to [0250] & JP 2001-355074 A Par. Nos. [0057] to [0059], [0092] to [0095]	1-6
A	EP 347114 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 20 December, 1989 (20.12.89), Claims & JP 1-315334 A Claims & US 5160452 A	1-6
A	JP 2001-181853 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claim 3; Par. Nos. [0028], [0040] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 May, 2003 (07.05.03)	20 May, 2003 (20.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０３７０７

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl[7]　Ｃ２３Ｃ１８／２８，Ｈ０１Ｌ２１／２８８

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl[7]　Ｃ２３Ｃ１８／２８，Ｈ０１Ｌ２１／２８８

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	ＵＳ　２００２／００３６１４３　Ａ１（SONY CORP） ２００２．０３．２８，段落０１６６－０１８１，０２４３－０２５０ ＆　ＪＰ　２００１－３５５０７４　Ａ，段落００５７－００５９，００９２－００９５	１－６
A	ＥＰ　３４７１１４　Ａ１（NISSHINBO INDUSTRIES, INC.） １９８９．１２．２０，特許請求の範囲 ＆　ＪＰ　１－３１５３３４　Ａ，特許請求の範囲 ＆　ＵＳ　５１６０４５２　Ａ	１－６

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０５．０３	20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	日比野　隆治	４Ｅ　９０４３
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２３	

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０３７０７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００１－１８１８５３　Ａ（日清紡績株式会社） ２００１．０７．０３，請求項３，段落００２８，００４０ （ファミリーなし）	１－６