

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6903061号  
(P6903061)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月24日(2021.6.24)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/88 J
HO 1 L 21/768 (2006.01)	HO 1 L 21/90 A
HO 1 L 23/522 (2006.01)	HO 1 L 21/88 R
HO 1 L 23/532 (2006.01)	C 2 5 D 7/12
C 2 5 D 7/12 (2006.01)	C 2 5 D 5/12

請求項の数 15 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-537774 (P2018-537774)	(73) 特許権者	390040660
(86) (22) 出願日	平成28年12月19日(2016.12.19)		アプライド マテリアルズ インコーポレ イテッド
(65) 公表番号	特表2019-504503 (P2019-504503A)		APPLIED MATERIALS, I NCORPORATED
(43) 公表日	平成31年2月14日(2019.2.14)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 950 54, サンタ クララ, パウアーズ アヴェニュー 3050
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/067571		
(87) 国際公開番号	W02017/127197	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開日	平成29年7月27日(2017.7.27)		園田・小林特許業務法人
審査請求日	令和1年12月19日(2019.12.19)	(72) 発明者	ゴウク, ローマン
(31) 優先権主張番号	62/281, 470		アメリカ合衆国 カリフォルニア 951 20, サン ノゼ, リリアン ウエイ 6333
(32) 優先日	平成28年1月21日(2016.1.21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Si 貫通電極のメッキのプロセス及び化学作用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に材料を堆積させるための方法であって、

シリコン基板に形成されたフィーチャの少なくとも1つの側壁と底面とを覆って、共形酸化物層を堆積させることであって、前記シリコン基板が、

前記フィーチャを取り囲むフィールド領域と、

裏側とを備え、前記フィーチャは前記フィールド領域から前記裏側に向かって延在する、共形酸化物層を堆積させることと、

前記シリコン基板の一部分を露出させるために、前記フィーチャの前記底面から前記共形酸化物層の一部分を選択的に除去することと、

前記フィーチャの底面の前記シリコン基板が露出した前記一部分に、金属シード層を堆積させることと、

前記シリコン基板が露出した前記一部分に前記金属シード層を堆積させた後に、前記共形酸化物層上に共形バリア層を形成することと、

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の前記裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することを含む、方法。

【請求項 2】

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の前記裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することが、フッ

10

20

化水素酸溶液を含む湿式接触液に前記シリコン基板の前記裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液に前記金属シード層を暴露することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記湿式接触液はフッ化カリウムを更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記共形バリア層が、窒化チタン (TiN)、窒化タングステン (WN)、又は窒化タングステン シリコン (WSiN) を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記共形酸化物層が二酸化ケイ素層である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属シード層の金属がコバルトとニッケルから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記金属シード層の金属が、無電解プロセスによって堆積されたニッケルである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属シード層の金属が、無電解プロセスか化学気相堆積プロセスのいずれかによって堆積されたコバルトである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

前記金属層が銅を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記フィーチャが、コンタクト、ビア、及びラインから選択された開孔である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することが、水酸化カリウム溶液に前記シリコン基板の前記裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液に前記金属シード層を暴露することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

基板上に材料を堆積させるための方法であって、

シリコン基板に形成されたフィーチャの少なくとも 1 つの側壁と底面とを覆って、酸化物層を堆積させることであって、前記シリコン基板が、

前記フィーチャを取り囲む、表面上に前記酸化物層が配置されているフィールド領域と、

裏側とを備え、前記フィーチャは前記フィールド領域から前記裏側に向かって延在する、酸化物層を堆積させることと、

前記シリコン基板の一部分を露出させるために、前記フィーチャの前記底面から前記酸化物層の一部分を選択的に除去することであって、前記酸化物層の少なくとも一部分が、前記少なくとも 1 つの側壁に残る、選択的に除去することと、

前記フィーチャの底面の前記シリコン基板が露出した前記一部分に、金属シード層を堆積させることと、

前記酸化物層の前記少なくとも 1 つの側壁に残っている前記一部分の上に、バリア層を形成することと、

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の前記裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することを含む、方法。

【請求項 13】

前記バリア層が、窒化チタン (TiN)、窒化タングステン (WN)、又は窒化タングステン シリコン (WSiN) を含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の前記裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することが、フッ化水素酸溶液を含む湿式接触液に前記シリコン基板の前記裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液に前記金属シード層を暴露することを含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記金属シード層上に金属層を形成するために、前記シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによって前記シリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することが、水酸化カリウム溶液に前記シリコン基板の前記裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液に前記金属シード層を暴露することを含む、請求項12に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は概して、基板上に材料を堆積させるための方法に関し、より具体的には、高アスペクト比を有するフィーチャを充填するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の説明

45nmノードのマルチレベル金属化は、次世代の超大規模集積(VLSI)に関する重要技術の1つである。この技術の核心部分にあるマルチレベル相互接続は、コンタクト、ビア、ライン、及びその他の開孔を含む、高アスペクト比のフィーチャを有する。VLSIの成功及び継続的な努力により、個々の基板の品質及び回路密度を向上させるためには、これらのフィーチャを確実に形成することが重要である。したがって、20:1(高さ:幅)以上の高アスペクト比を有するボイドフリーフィーチャの形成に向けて、大いなる努力が続けられている。

20

【0003】

基板上的サブミクロン高アスペクト比コンタクト(HARC)などのVLSIフィーチャを充填するには、銅及びタングステンが最適の金属である。コンタクトは、2つの離間した導電層の間に配置された絶縁材料の表面上の開孔(ビアなど)の中に銅又はタングステンなどの導電性相互接続材料を堆積させることによって、形成される。かかる開口が高アスペクト比であることが、開孔を充填するための導電性相互接続材料の堆積を阻害する。銅及びタングstenは一般的な相互接続材料であるが、これらの材料を堆積させるための堆積プロセスは、コンタクトプラグ内にボイド又はシームを形成するという難点を有する。

30

【0004】

したがって、接触材料がボイド、シーム、及び他の不具合なしに堆積されるように、導電性接触材料でフィーチャを充填する方法が、必要とされている。

【発明の概要】

【0005】

本開示の実施形態は概して、基板上に材料を堆積させるための方法に関し、より具体的には、高アスペクト比を有するフィーチャを充填するための方法に関する。一実施形態では、基板上に材料を堆積させるための方法が提供される。この方法は、シリコン基板に形成されたフィーチャの少なくとも1つの側壁と底面とを覆って、共形酸化物層を堆積させることを含む。基板はフィーチャを取り囲むフィールド領域と裏側とを備え、フィーチャは、フィールド領域から裏側に向かって延在する。方法は、シリコン基板の一部分を露出させるために、フィーチャの底面から共形酸化物層の一部分を選択的に除去することを更に含む。方法は、フィーチャの底部のシリコン基板が露出した部分に、金属シード層を堆積させることを更に含む。方法は、金属シード層上に金属層を形成するために、シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによってシリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することを更に含む。

40

【0006】

50

一実施形態では、方法は、フィーチャの底部の露出したシリコン基板上に金属シード層を堆積させた後に、酸化物層上に共形バリア層を形成することを含む。

【0007】

一実施形態では、金属シード層上に金属層を形成するために、シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによって基板を電気メッキプロセスに暴露することは、フッ化水素酸溶液を含む湿式接触液に基板の裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液にシード層を暴露することを含む。

【0008】

一実施形態では、湿式接触液はフッ化カリウムを更に含む。

【0009】

一実施形態では、バリア層は、窒化チタン(TiN)、窒化タングステン(WN)、又は窒化タングステン シリコン(WSiN)を含む。一実施形態では、共形酸化物層は二酸化ケイ素層である。

【0010】

一実施形態では、金属シード層の金属はコバルトとニッケルから選択される。一実施形態では、金属シード層の金属は、無電解プロセスによって堆積されたニッケルである。一実施形態では、金属シード層の金属は、無電解プロセスと化学気相堆積プロセスのいずれかによって堆積されたコバルトである。一実施形態では、金属層は銅を含む。

【0011】

一実施形態では、フィーチャは、コンタクト、ビア、及びラインから選択された開孔である。

【0012】

一実施形態では、金属シード層上に金属層を形成するために、基板の裏側を通して電流を流すことによって基板を電気メッキプロセスに暴露することは、水酸化カリウム液に基板の裏側を暴露すること、及び、銅を含有する溶液にシード層を暴露することを含む。

【0013】

別の実施形態では、基板上に材料を堆積させるための方法が提供される。この方法は、シリコン基板に形成されたフィーチャの少なくとも1つの側壁と底面とを覆って、酸化物層を堆積させることを含む。基板は、フィーチャを取り囲む、表面上に酸化物層が配置されているフィールド領域と、裏側とを備え、フィーチャは、フィールド領域から裏側に向かって延在する。方法は、シリコン基板の一部分を露出させるために、フィーチャの底面から酸化物層の一部分を選択的に除去することを更に含む。酸化物層の少なくとも一部分が、少なくとも1つの側壁に残る。方法は、フィーチャの底部のシリコン基板が露出した部分に、金属シード層を堆積させることを更に含む。方法は、酸化物層の少なくとも1つの側壁に残っている部分の上に、バリア層を形成することを更に含む。方法は、金属シード層上に金属層を形成するために、シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによってシリコン基板を電気メッキプロセスに暴露することを更に含む。

【0014】

更に別の実施形態では、基板上に材料を堆積させるための方法が提供される。この方法は、シリコン基板に形成されたフィーチャの少なくとも1つの側壁と底面とを覆って、酸化物層を堆積させることを含む。基板は、フィーチャを取り囲む、表面上に酸化物層が配置されているフィールド領域と、裏側とを備え、フィーチャは、フィールド領域から裏側に向かって延在する。方法は、シリコン基板の一部分を露出させるために、フィーチャの底面から酸化物層の一部分を選択的に除去することであって、湿式エッチングプロセスの前に、アルゴンベースのスパッタエッチングプロセスに共形酸化物層を暴露することを含む、選択的に除去することを更に含む。酸化物層の少なくとも一部分が、少なくとも1つの側壁に残る。方法は、フィーチャの底部のシリコン基板が露出した部分に、金属シード層を堆積させることを更に含む。方法は、酸化物層の少なくとも1つの側壁に残っている部分の上に、バリア層を形成することを更に含む。方法は、金属シード層上に金属層を形成するために、シリコン基板の裏側を通して電流を流すことによってシリコン基板を電気

10

20

30

40

50

メッキプロセスに暴露することを更に含む。

【 0 0 1 5 】

本開示の上述の特徴を詳しく理解しうるように、上記で簡潔に要約された本開示のより詳細な説明が、実施形態を参照することによって得られる。一部の実施形態は付随する図面に示されている。しかし、本開示は他の等しく有効な実施形態も許容しうるため、付随する図面は、この開示の典型的な実施形態のみを示しており、したがって、本発明の範囲を限定すると見なすべきではないことに、留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図 1 A】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。 10

【図 1 B】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 1 C】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 1 D】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 1 E】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 1 F】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。 20

【図 1 G】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 1 H】本書に記載の実施形態による、S i 貫通電極 ( T S V ) の製造プロセスの概略断面図を示す。

【図 2 - 1】本書に記載の実施形態による堆積プロセスのフロー図を示す。

【図 2 - 2】本書に記載の実施形態による堆積プロセスのフロー図を示す。

【図 3】本書に記載の堆積プロセスを実施するために使用されうるメッキセルの概略断面図を示す。

【図 4】本書に記載の堆積プロセスを実施するために使用されうるメッキセルの別の概略断面図を示す。 30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

理解を容易にするため、可能な場合には、複数の図に共通する同一の要素を指し示すために同一の参照番号を使用した。一実施形態の要素及び / 又はプロセス工程は、更なる記述がなくとも、他の実施形態に有益に組み込まれうると想定される。

【 0 0 1 8 】

本開示の実施形態は概して、基板上に材料を堆積させるための方法に関し、より具体的には、高アスペクト比のフィーチャを充填するための方法に関する。本書に記載の実施形態は、S i 貫通電極 ( T S V ) 応用において特に有利である。本書に記載の方法の実施形態は、標準的な基板へのメッキ応用にも適している。T S V 応用は、3 D パッケージ及び 3 D 集積回路などにおける、シリコン基板を完全に貫通する電氣的接続を含む。T S V 応用は、一般的に、重なり合って配置された多重集積回路を含む。例えば、3 D 集積回路は、垂直方向に重なり合って積層された複数のシリコン基板を含みうる。 40

【 0 0 1 9 】

本書に記載の一部の実施形態は、T S V の銅メッキに関する。従来型のメッキプロセスは、堆積された銅材料の共形性が不足するため、高アスペクト比 (例えば、A R ~ 2 0 - 5 0 ) の T S V に銅をメッキするには不十分である。銅メッキの共形性を部分的に向上させ、かつ、ボトムアップメッキを促進するように、様々な添加物が、典型的には、銅メッキの化学作用のために添加される。しかし、かかる添加物の添加は、メッキ速度を極端に 50

低下させる。したがって、銅メッキ速度を最大化するために、最小限の添加物しか有しない単純な銅包含化学作用を用いて、メッキを行うことが望ましい。

#### 【0020】

本書に記載の一部の実施形態では、ウエハ裏側の湿式接触を使用する、ボトムアップ式のピアメッキのための方法が、速いメッキ速度での共形銅堆積を実現するために使用される。一部の実施形態では、電流が基板を通して流れることを可能にするために、金属膜又は銀ペーストが基板の裏側に付けられる。しかし、銀ペースト又は金属膜の使用により、プロセスの複雑性が増す。

#### 【0021】

本書に記載の方法及び構造は、クラスタツールなどの集積型処理ツールにそれぞれ連結されているか、又はかかる処理ツールの一部である、個別のチャンバ内で実施されうる。集積型のツールの例は、CENTURA<sup>(R)</sup>及びENDURA<sup>(R)</sup>集積型ツール（両方ともカリフォルニア州Santa ClaraのApplied Materials, Inc. から入手可能）を含む。一実施形態では、クラスタツールは、周期的層堆積、化学気相堆積（CVD）、物理的気相堆積（PVD）、原子層堆積（ALD）、エッチング、予洗浄、脱ガス、アニーリング、配向付け、及びその他の基板処理といった、いくつかの処理工程を実施するよう構成されている、処理チャンバを有しうる。

#### 【0022】

図1Aから図1Hは、処理シーケンス200（図2）の様々な処理工程が基板100に実施される際の、フィーチャ102の概略断面図を示している。工程210において、図1Aに示しているように、基板100にフィーチャ102が形成される。図1Aは、フィールド領域105と、裏側106と、基板100の表面に形成されたフィーチャ102とを有する、基板100の断面図を示している。フィーチャは開口107を有する。フィーチャ102は、少なくとも1つの側壁108と、底面110とによって画定される。一部の実施形態では、底面110は、露出したシリコンの、又はシリコンを含有する表面（単結晶シリコン表面など）である。一部の実施形態では、底面110は、露出したゲルマニウムの、又はゲルマニウムを含有する表面である。一部の実施形態では、底面110は、基板100の露出した表面によって画定される。

#### 【0023】

フィーチャ102は、少なくとも約5:1以上（例えば、6:1以上、7:1以上、8:1以上、9:1以上、10:1以上、11:1以上、12:1以上、16:1以上、又は約10:1～約20:1、又は、約30:1～約50:1の範囲内、又は、約70:1～約100:1の範囲内）の高さ対幅の高アスペクト比（ベア孔の高さを孔の幅で割った比率）を有する、フィーチャを含みうる。例示的なフィーチャ定義は、半導体デバイス、ソーラーデバイス、又は高比率コンタクトプラグなどのその他の電子デバイスで利用される、ピア、トレンチ、間隙、ライン、コンタクト孔、貫通孔、又はその他のフィーチャ定義を含む。フィーチャ102は、コンタクト孔、ピア、又はトレンチなどの開孔を含みうる。開孔がピアである一部の実施形態では、このピアは、高アスペクト比（例えば、AR~20-50）を有する。

#### 【0024】

フィーチャ102は、反応性イオンエッチング技法、又は他の異方的エッチング技法を使用して形成されうる。一実施形態では、フィーチャ102を形成するために、エッチングガスのプラズマ又はイオンビームが基板100へと導かれうる。エッチングガスは、SF<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>CF<sub>4</sub>、BF<sub>3</sub>、BI<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、PH<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>、Xe、Kr、Ne、He、SiH<sub>4</sub>、SiF<sub>4</sub>、GeH<sub>4</sub>、GeF<sub>4</sub>、CH<sub>4</sub>、AsF<sub>5</sub>、PF<sub>3</sub>、PF<sub>5</sub>、又はこれらの組み合わせを含みうる。一実施形態では、フィーチャ102を形成するために、スパッタエッチングが基板100へと方向付けられうる。スパッタエッチングは、アルゴンプラズマを用いて実施されうる。一実施形態では、フィーチャ102は、8kVを上回る電圧バイアスを有するプラズマ注入ツールを使用して形成される。

## 【0025】

基板100は、例えばシリコン、ゲルマニウム、又はシリコンゲルマニウムなどの、半導体材料を含みうる。フィーチャ102は、従来型のリソグラフィ技法及びエッチング技法を使用して、基板100に形成されうる。一部の実施形態では、フィーチャ102は、ボッシュプロセスなどの、パルスエッチング又は時間多重エッチングのプロセスを使用して形成されうる。

## 【0026】

一部の実施形態では、図1Aに示すフィーチャ102が形成される前に、フィールド領域105に酸化物層112が形成されうる。酸化物層112は、約500 ~ 約1,000 の範囲内の厚さを有する、酸化物薄層でありうる。酸化物層112は、酸化物を含有するシリコン層( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ など)でありうる。酸化物層112は、基板100を洗浄プロセスに暴露することによって、フィールド領域105に形成されうる。一部の実施形態では、このオプションの洗浄プロセスは、基板100を標準洗浄-1(SC-1)の化学作用に(例えば、典型的には10分間、摂氏75度又は80度で、 $\text{NH}_4\text{OH}$ (水酸化アンモニウム) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ (過酸化水素) +  $\text{H}_2\text{O}$ (水)の1:1:5溶液に)暴露することを含みうる。このオプションの予洗浄プロセスは、フッ化水素酸を含有する溶液に暴露することと、標準洗浄2(SC-2)の化学作用に(例えば、摂氏75度又は80度で、 $\text{HCl}$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ の1:1:6溶液に)暴露することの少なくとも一方を、更に含みうる。一部の実施形態では、化学気相堆積(CVD)などの堆積技法を使用して、フィールド領域105に酸化物層112が形成されうる。

## 【0027】

工程220において、図1Bに示しているように、フィーチャ102の酸化物層112、底面110、及び少なくとも1つの側壁108の上に、酸化物層120が形成される。酸化物層120は共形酸化物層でありうる。酸化物層120は、底面110上よりも、少なくとも1つの側壁108上で厚くなりうる。酸化物層120は、約100 ~ 約3,000 の範囲内(例えば、約500 ~ 約1,000、1,000 ~ 約2,000、2,000 ~ 約3,000、2,500 ~ 約3,000)の厚さを有しうる。一実施形態では、酸化物層120の少なくとも1つの側壁108上の部分は、約2,000 ~ 約3,000 であり、酸化物層120の底面110上の部分は、約500 ~ 約1,200 である。

## 【0028】

酸化物層120は、酸化物を含有するシリコン層( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ など)でありうる。酸化物層120は酸化ケイ素又は二酸化ケイ素を含有する層でありうる。酸化ケイ素層又は二酸化ケイ素層は、絶縁層としての役割を果たしうる。酸化ケイ素層又は二酸化ケイ素層は、CVDプロセスを使用して堆積されうる。二酸化ケイ素は、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)に由来するものでありうる。

## 【0029】

一実施形態では、酸化物層120は、低温CVDプロセス(例えば、温度が摂氏約250 ~ 約300度の範囲内)を使用して堆積される。一実施形態では、酸化物層120は、低バイアスを伴うPVDによって堆積されうる。

## 【0030】

工程230において、図1Cに示しているように、基板100を露出させるために、フィーチャ102の底面110から酸化物層120の一部分が除去される。工程230においては、酸化物層112を露出させるために、フィールド領域105からも酸化物層120の一部分が除去されうる。酸化物層120は、反応性イオンエッチングプロセスやスパッタリングエッチングプロセスなどのエッチングプロセスを使用して、底面110及びフィールド領域105から除去されうる。一部の実施形態では、フィーチャ102の底面110から酸化物層120を除去し、基板100のシリコン材料を露出させるために、酸化物層120の露出した表面が、方向性にエッチングされうる。基板100のフィールド領域105の酸化物層112は、方向性エッチングプロセスにおいて薄化されうるか、又は

完全に除去されうる。

【0031】

矢印124'は、処理中に基板の基板表面付近に電界が生成されることによる、ガスイオンの移動の方向を表わしており、この移動により、方向性エッチングプロセスにおいて、アルゴンガスが酸化物層120の上部(平面)表面に衝突する。矢印124"も同じく、フィーチャ102の底面110におけるガスイオンの移動の方向を示している。少なくとも1つの側壁108に沿った酸化物層120は、薄化されうるが、実質的には、エッチングプロセスによる影響を受けない。そのため、少なくとも1つの側壁108を覆って堆積された酸化物層120は、エッチングプロセスが完遂した後にもそのまま残る。少なくとも1つの側壁108上の酸化物層120は、工程230において薄化されうるが、除去されることはない。薄化した残存酸化物層120は導電経路を提供しうるが、薄化した酸化物層120の抵抗は、典型的には非常に高く、その結果として、フィールド領域及び/又は少なくとも1つの側壁に多量のメッキが付くことはなく、ゆえに、ボトムアップ充填が提供される。少なくとも1つの側壁108及びフィールド領域105に沿った酸化物層120により、少なくとも1つの側壁108及びフィールド領域105の銅メッキ又はニッケルメッキが防止される。金属シード層130が形成されるフィーチャ102の底部110には、メッキが行われる。

10

【0032】

エッチングプロセスがスパッタエッチングプロセスである実施形態では、このプロセスは、高バイアスを伴うアルゴンベースのスパッタエッチングプロセスであって、方向性であり、かつ、主に、フィールド領域105から、及び底面110から、酸化物をエッチングする、スパッタエッチングプロセスでありうる。一部の実施形態では、エッチングプロセスの後に底面110に残存酸化物があれば、それは湿式エッチングプロセスによって除去されうる。湿式エッチングプロセスは、80%の酢酸液中の2%の $H_2O_2$  + 3%のフッ化水素酸(15%の脱イオン水)を含む、湿式エッチング溶液を使用して実施されうる。

20

【0033】

工程240において、図1Dに示しているように、フィーチャ102の底面110の露出したシリコン上に、金属シード層130が堆積される。金属シード層130は、物理的気相堆積(PVD)プロセス、化学気相堆積(CVD)プロセス、電気メッキ堆積プロセス、無電解堆積プロセス、又は原子層堆積(ALD)プロセスを使用して、底面110に堆積されうる。一部の実施形態では、金属シード層130の堆積プロセスは、後述するバリア層の堆積プロセスと同じ堆積チャンバ内で行われうる。一部の実施形態では、金属シード層130は、銅(Cu)の層、ルテニウム(Ru)の層、パラジウム(Pd)の層、ニッケル(Ni)の層、コバルト(Co)の層、又は、これらの元素のうちの一又は複数を含有する合金の層でありうる。一部の実施形態では、金属シード層130は、厚さが約10nm~約250nmの範囲内である。一部の実施形態では、金属シード層130は、厚さが約100nm~約200nmの範囲内である。

30

【0034】

金属シード層130がニッケル層である一部の実施形態では、このニッケル層は、無電解メッキプロセスを使用して堆積されうる。シリコン表面を調製することは、より良好な接着を引き起こすと考えられている化学酸化物を再成長させるための、フッ化水素酸エッチングとSC-1浸漬の少なくとも一方を含みうる。無電解ニッケルメッキ液は、ニッケル源( $NiSO_4$ など)と、還元剤( $NH_4OH$ など)と、脱イオン水とを含みうる。還元剤は、無電解ニッケルメッキ液を8を上回るpHに維持するのに役立つ。フィーチャ102の底部110に露出したシリコンが、還元剤として作用する。無電解メッキ液は、約5~約6のpHを有しうる。無電解ニッケル堆積プロセスは、オプションで固定攪拌又は超音波処理などの攪拌を伴って、摂氏95度以上の温度で実施されうる。

40

【0035】

一実施形態では、無電解ニッケルメッキプロセスは、ニッケル置換プロセスである。一

50



実施形態では、無電解ニッケルメッキ液は、100mlの水に0.5Mの $\text{NiSO}_4$ を添加すること、及び、この混合物を摂氏90度を上回るまで加熱することを含む。次いで、30%の $\text{NH}_4\text{OH}$ 200mlが、混合物に添加される。混合物の温度は摂氏70度に維持される。基板100はおよそ20分間このメッキ液に浸漬された後、脱イオン水によるすすぎ、 $\text{N}_2$ による乾燥が続く。

#### 【0036】

工程250において、オプションで、フィーチャ102の底面110に金属ケイ素化合物層（図示せず）を形成するために、金属シード層130がアニーリングされうる。金属ケイ素化合物層は、金属シード層130の少なくとも一部分と、シリコンを含有する基板100の少なくとも一部分とを含む。例示的なアニーリングプロセスは、熱アニーリングプロセス（RTPなど）、レーザアニーリングプロセス（ミリ秒アニーリングプロセス、ナノ秒アニーリングプロセス、及びマイクロ秒アニーリングプロセスなど）、並びにフラッシュランプアニーリングプロセスを含む。金属ケイ素化合物層は、摂氏約400度から摂氏約1,200度未満までの範囲内の温度でアニーリングすることによって、形成される。金属ケイ素化合物層は、摂氏約700度から摂氏約1,000度未満までの範囲内の温度でアニーリングすることによって、形成されることもある。

#### 【0037】

工程260において、オプションで、基板100内への銅拡散を防止するために、図1Gに示しているように、フィーチャ102内の残存酸化物層120上にバリア層140が形成されうる。バリア層140は、共形層であっても、非共形層であってもよい。バリア層140は、原子層堆積（ALD）、化学気相堆積（CVD）、物理的気相堆積（PVD）、又はこれらの組み合わせを含む好適な堆積プロセスを使用して、形成されうる。共形バリア層は、ALDプロセス又はCVDプロセスによって形成されうる。非共形バリア層はPVDプロセスによって形成されうる。一実施形態では、バリア層140は、低バイアスを伴うPVDプロセスによって堆積されうる。一実施形態では、バリア層140は、クラスタツールの1つのチャンバによって堆積されうる。一実施形態では、基板100は、カリフォルニア州Santa ClaraにあるApplied Materials Inc. から入手可能なULTIMA HDP-CVD<sup>TM</sup>、Centura iSprint<sup>TM</sup>、又はEndura iLB<sup>TM</sup>システムといった、プラズマALD（PE-ALD）チャンバ、プラズマCVD（PE-CVD）チャンバ、又は高密度プラズマCVD（HDP-CVD）チャンバの中に載置されうる。

#### 【0038】

一実施形態では、バリア層140は、物理的気相堆積（PVD）プロセス、化学気相堆積（CVD）プロセス、又は原子層堆積（ALD）プロセスを使用して形成されうる。バリア層140は、ルテニウム（Ru）、チタン（Ti）、窒化チタン（TiN）、タングステン（W）、窒化タングステン（WN）、窒化タングステンシリコン（WSiN）、 tantalum（Ta）、窒化タンタル（Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>）、又はこれらの物質を含有するその他の合金を含有する、単一堆積層であっても多重堆積層であってもよい。一部の実施形態では、単一堆積層又は多重堆積層の積層体は、酸化物層を含みうる。一部の実施形態では、酸化物層は酸化物層120でありうる。酸化物層は酸化ケイ素又は二酸化ケイ素を含有する層でありうる。酸化ケイ素層又は二酸化ケイ素層は、絶縁層としての役割を果たしうる。酸化ケイ素層又は二酸化ケイ素層は、CVDプロセスを使用して堆積されうる。一実施形態では、多重堆積層の積層体は、二酸化ケイ素を含有する第1の層と、TiNを含有する第2の層とを有しうる。二酸化ケイ素は、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）に由来するものでありうる。一部の実施形態では、バリア層140は、約500～約2,000（例えば、約1,000～約1,500、約1,000～約2,000）の厚さでありうる。

#### 【0039】

酸化物層112が存在する一部の実施形態では、バリア層140は、酸化物層112を覆って堆積される。酸化物層112が存在しない一部の実施形態では、バリア層140は

10

20

30

40

50

、フィールド領域 105 上に直接堆積される。

【0040】

工程 270 において、図 1F 及び図 1H に示しているように、基板 100 の裏側 106 を通して電流を流すことによる電気めっきプロセスによって、金属層 150 によるフィーチャ 102 のボトムアップ充填が行われる。一部の実施形態では、フィーチャ 102 は、好ましくは、フィーチャ 102 の底部の金属シード層 130 から、層がフィールド領域 105 とほぼ同じ高さになるまで充填される（例えばボトムアップ充填）。一部の実施形態では、金属層 150 は、銅（Cu）の層、コバルト（Co）の層、ニッケル（Ni）の層、銀（Ag）の層、又は、これらの元素のうちの一又は複数を含有する合金の層でありうる。一部の実施形態では、フィーチャ 102 は、フィーチャ 102 を充填するために 2 つ以上の層が連続して堆積される多重層充填プロセスを使用して、充填される。例示的なボトムアップ充填型電気めっきプロセスについては、図 3 及び図 4 を参照して後述する。通常、金属層 150 は、一又は複数の金属を含有する層の堆積を可能にする一又は複数の金属イオン源を含有する、電気めっき堆積液を使用して堆積されうる。一実施形態では、金属イオンのうちの 1 つは銅イオンであり、それ以外の金属イオン（複数可）は、アルミニウム（Al）、インジウム（In）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、スズ（Sn）、ニッケル（Ni）、マグネシウム（Mg）、レニウム（Rh）、ベリリウム（Be）、リン（P）、ホウ素（B）、ガリウム（Ga）、又はルテニウム（Ru）からなる群から選択された金属である。一部の実施形態では、約 0.5 Amp ~ 2 Amp の電流が使用される。一部の実施形態では、堆積バイアスは概して、約 0.0005 A/cm<sup>2</sup> ~ 約 0.01 A/cm<sup>2</sup> 以下の電流密度を有する。

【0041】

処理シーケンス 200 の一部の実施形態では、酸化物層 112 は、電気化学プロセス又は化学機械研磨プロセス（CMP）などの材料除去プロセスを使用することによって、フィールド領域 105 から除去されうる。一部の実施形態では、酸化物層 120 は工程 230 のプロセスにおいて、フィールド領域 105 から除去されうる。一部の実施形態では、このプロセス工程は、金属層 150 の堆積を実施した後にオーバーメッキの残余物があればそれを除去するプロセスを含む。基板 100 は、メッキ液及び/又は湿式接触液があればそれを除去するための、洗浄プロセスにも暴露されうる。洗浄プロセスは、スピン、すすぎ、及び乾燥のうちの少なくとも 1 つを含みうる。

【0042】

図 3 は、本書に記載の堆積プロセスを実施するために使用されうるメッキセル 300 の概略断面図を示している。図 4 は、本書に記載の堆積プロセスを実施するために使用されうるメッキセル 300 の、別の概略断面図を示している。図 3 のメッキセル 300 と図 4 のメッキセル 300 とは、使用される湿式接触液以外は同一である。図 3 及び図 4 に示す湿式接触液は例示的なものであることも、理解すべきである。メッキセル 300 は接触液区画 310 とメッキ液区画 320 とを備え、基板 100 がこれらの区画の間に位置付けられている。メッキセル 300 は、図 3 では、垂直配向を有する（すなわち、基板が垂直配向を有する）ものとして描かれているが、メッキセル 300 が、湿式接触液区画 310 がメッキ液区画 320 の下に位置付けられる水平配向を有しうることも、理解すべきである。

【0043】

可溶性アノード 330 が、メッキ液区画 320 内に位置付けられる。可溶性アノード 330 は、典型的には、基板 100 にメッキされる材料を含む。例えば、基板 100 に銅がメッキされる一部の実施形態では、可溶性アノード 330 は銅を含み、メッキ液区画 320 内のメッキ液に銅イオンを供給する。

【0044】

不溶性電極 340 が、湿式接触液区画内に位置付けられる。不溶性電極 340 は、典型的には、湿式接触液区画内のプロセス化学作用に対して不活性な材料を含む。一部の実施形態では、不溶性電極 340 はホウ素でドーブされた炭素（BDC）を含む。

## 【 0 0 4 5 】

メッキセル 3 0 0 は、メッキセル 3 0 0 の様々な構成要素に電力を供給するための電源 3 6 0 に連結されうる。電源 3 6 0 は、R F 電源又は直流電源でありうる。電源 3 6 0 はコントローラ 3 7 0 に連結されうる。コントローラ 3 7 0 は、メッキセル 3 0 0 の動作を制御するために、メッキセル 3 0 0 に連結されうる。コントローラ 3 7 0 は、一又は複数のマイクロプロセッサ、マイクロコンピュータ、マイクロコントローラ、専用のハードウェア又は論理、及びこれらの組み合わせを含みうる。

## 【 0 0 4 6 】

メッキ液区画 3 2 0 は、予め混合されたメッキ液、又はメッキ液を形成する前駆体をメッキ液区画 3 2 0 に供給するための、第 1 流体供給源 3 6 4 に連結されうる。湿式接触液区画 3 1 0 は、湿式接触液、及び追加の添加物があればそれを湿式接触液区画 3 1 0 に供給するための、第 2 流体供給源 3 6 6 に連結されうる。

## 【 0 0 4 7 】

一部の実施形態では、湿式接触液は、基板 1 0 0 の裏側 1 0 6 に電流を届けることが可能な導電液を含む。一実施形態では、湿式接触液は電解質を含む。一実施形態では、湿式接触液は導電酸を含む。導電酸は、基板 1 0 0 の裏側 1 0 6 からシリコンを除去し、かつ、ウエハと電極との間に電流の流れを提供すると考えられている。導電酸の一例は、フッ化水素酸である。フッ化水素酸は、約 1 0 % ( w / w ) ~ 約 4 9 % ( w / w ) の水溶液でありうる。湿式接触液は、液の導電性を向上させるために追加の塩を含みうる。例示的な追加の塩はフッ化カリウムを含む。一実施形態では、湿式接触液は、フッ化水素酸溶液、水 ( 4 9 % ) 、及びフッ化カリウムを含む。

## 【 0 0 4 8 】

一実施形態では、湿式接触液は導電性基剤を含む。一部の実施形態では、導電性基剤は水酸化カリウム ( K O H ) である。K O H などの導電性基剤は、典型的には、多孔性シリコンの形成を引き起こすことなく、1 1 1 結晶配向のシリコンに関して低いエッチング速度 ( 4 6 / m i n ) を示す。K O H などの導電性基剤は、湿式接触を提供するのに十分な ~ 1 5 A / 分で、高温で S i O <sub>2</sub> をエッチングすることも可能である。実験結果により、K O H ベースの湿式接触液を用いる時間に応じてメッキ電流安定性が向上することが、確認された。導電性基剤 ( K O H など ) を使用することで、導電酸が使用される時に基板 1 0 0 の裏側 1 0 6 に多孔性シリコンが形成されることにより発生しうるメッキ電流の損失が、防止され则认为られている。

## 【 0 0 4 9 】

## メッキ液

一実施形態では、メッキ液は、金属イオン源と、少なくとも一又は複数の酸性液とを含む。一部の実施形態では、メッキ液は電気めっき液である。他の実施形態では、メッキ液は無電解メッキ液である。好適な酸性液は、例えば、硫酸、リン酸、ピロリン酸、塩酸、過塩素酸、酢酸、クエン酸、これらの組み合わせ、並びにそれらの酸電解質誘導体 ( アンモニウム塩及びカリウム塩を含む ) などの、無機酸を含む。

## 【 0 0 5 0 】

一部の実施形態では、メッキ液中の金属イオン源は銅イオン源である。有用な銅源は、硫酸銅 ( C u S O <sub>4</sub> ) 、硫化銅 ( I ) ( C u <sub>2</sub> S ) 、硫化銅 ( I I ) ( C u S ) 、塩化銅 ( I ) ( C u C l ) 、塩化銅 ( I I ) ( C u C l <sub>2</sub> ) 、酢酸銅 ( I I ) ( C u ( C O <sub>2</sub> C H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 、ピロリン酸銅 ( C u <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) 、ホウフッ化銅 ( C u ( B F <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) 、酢酸銅 ( ( C H <sub>3</sub> C O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C u ) 、銅アセチルアセトナート ( ( C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C u ) 、リン酸銅、硝酸銅、炭酸銅、スルファミン酸銅、スルホン酸銅、ピロリン酸銅、シアン化銅、これらの誘導体、これらの水和物、又はこれらの組み合わせを含む。一部の銅源は、C u S O <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O 、 C u C l <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O 、及び ( C H <sub>3</sub> C O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C u H <sub>2</sub> O などの水和誘導体として、一般的に入手可能である。電解質の組成は、アルカリ性銅メッキ槽 ( 例えば、シアン化物、グリセリン、アンモニアなど ) に基づくものであることも可能である。一実施形態では、電解質中の銅イオンの濃度は、約 0 . 1 M ~ 約 1 . 1 M の範囲にわ

10

20

30

40

50

たりうる。一実施形態では、電解質中の銅イオンの濃度は、約 0.4 M ~ 約 0.9 M の範囲にわたる。

#### 【0051】

一実施形態では、メッキ液は無添加メッキ液である。一実施形態では、無添加メッキ液は硫酸銅のみを含有する。

#### 【0052】

オプションで、メッキ液は、一又は複数の添加化合物を含みうる。一部の実施形態では、メッキ液は酸化剤を含有する。本書において、酸化剤は、金属層に対応する酸化物に（例えば、銅を酸化銅に）酸化させるために使用されうる。好適な酸化剤の例は、ペルオキシ化合物、例えば、過酸化水素尿素、過炭酸塩、及び有機過酸化物（アルキル過酸化物、環状過酸化物又はアリール過酸化物、過酸化ベンゾイル、過酢酸、ジ t ブチル過酸化物などを含む）を含む過酸化水素及びその付加体などのヒドロキシラジカルを通じて解離しうる化合物を、含む。ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、及び過硫酸カリウムなどを含む、硫酸塩及び硫酸誘導体（モノ過硫酸塩及び二過硫酸塩など）も使用されうる。過炭酸ナトリウム及び過酸化ナトリウムなどのペルオキシ化合物の塩も、使用されうる。一部の実施形態では、約 0.001 % ~ 約 90 %（質量パーセント又は重量パーセント）の範囲にわたる量の酸化剤が、メッキ液中に存在しうる。別の実施形態では、約 0.01 % ~ 約 20 %（質量パーセント又は重量パーセント）の範囲にわたる量の酸化剤が、メッキ液中に存在しうる。更に別の実施形態では、約 0.1 % ~ 約 15 %（質量パーセント又は重量パーセント）の範囲にわたる量の酸化剤が、メッキ液中に存在することもある。

#### 【0053】

一部の実施形態では、望ましい pH を有する安価な電解質を形成して、エネルギーデバイス形成する所有コストを削減するために、水酸化カリウム（KOH）や水酸化ナトリウム（NaOH）などの低コストの pH 調整剤を添加することが望ましい。一部の実施形態では、pH を調整するためにテトラメチルアンモニウム水酸化物（TMAH）を使用することが望ましい。

#### 【0054】

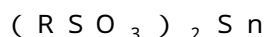
一部の実施形態では、電気化学的に堆積される成長層若しくはこの層の粒界をプレートアウトするか、又は、かかる層若しくは粒界に組み込まれる、主たる金属イオンを含有する電解槽（例えば銅イオンを含有する槽）に第 2 の金属イオンを添加することが望ましいこともある。一定割合の第 2 元素を含有する金属層の形成は、形成された層の内在応力を低減するため、及び/又は、その電気的特性及びエレクトロマイグレーション特性を改善するために、役立ちうる。一実施形態では、電解質溶液中の金属イオン源は、銀、スズ、亜鉛、コバルト、ニッケルのイオン源、及びこれらの組み合わせを含む群から選択されたイオン源である。一実施形態では、電解質中の銀（Ag）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、コバルト（Co）、又はニッケル（Ni）のイオン濃度は、約 0.1 M ~ 約 0.4 M の範囲にわたる。

#### 【0055】

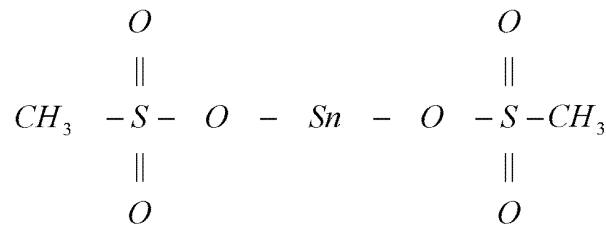
好適なニッケル源の例は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、リン酸ニッケル、これらの誘導体、これらの水和物、又はこれらの組み合わせを含む。

#### 【0056】

好適なスズ源の例は、可溶性スズ化合物を含む。可溶性スズ化合物は第二スズ塩又は第一スズ塩でありうる。第二スズ塩又は第一スズ塩は、硫酸塩、アルカンスルホン酸塩、又はアルカノールスルホン酸塩でありうる。例えば、槽可溶性のスズ化合物は、



という化学式で表わされる、一又は複数のアルカンスルホン酸第一スズ（stannous alkane sulfonate）であってよく、この式中、R は、1 ~ 12 の炭素原子を含むアルキル基である。アルカンスルホン酸第一スズは、



という化学式で表わされる、メタンスルホン酸第一スズ (stannous methane sulfonate) でありうる。槽可溶性のスズ化合物は、 $SnSO_4$  という化学式で表わされる、硫酸第一スズであってもよい。

10

#### 【0057】

可溶性スズ化合物の例は、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸及び同類、ホウフッ化スズ (II)、スズ (II) スルホスクシネート (tin (II) sulfosuccinate)、硫酸スズ (II)、酸化スズ (II)、塩化スズ (II) 及び同類といった、有機スルホン酸のスズ (II) 塩も含みうる。これらの可溶性スズ (II) 化合物は、単独でも、2つ以上の種類の組み合わせでも、使用されうる。

#### 【0058】

好適なコバルト源の例は、硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、エチレンジアミン四酢酸コバルト、コバルト (II) アセチルアセトネート (cobalt (II) acetyl acetonate)、コバルト (III) アセチルアセトネート (cobalt (III) acetyl acetonate)、グリシンコバルト (III)、ピロリン酸コバルト、及びこれらの組み合わせから選択された、コバルト塩を含みうる。

20

#### 【0059】

メッキ液は、約 20 ppm ~ 約 600 ppm の範囲内の濃度のマンガン又は鉄も含有しうる。別の実施形態では、メッキ液は、約 100 ppm ~ 約 400 ppm の範囲内の濃度のマンガン又は鉄を含有することもある。使用可能な鉄源は、水和物を含む塩化鉄 (II) ( $FeCl_2$ )、塩化鉄 (III) ( $FeCl_3$ )、酸化鉄 (II) ( $FeO$ )、酸化鉄 (II, III) ( $Fe_3O_4$ )、及び酸化鉄 (III) ( $Fe_2O_3$ ) を含む。使用可能なマンガン源は、酸化マンガン (IV) ( $MnO_2$ )、硫酸マンガン (II) 一水和物 ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )、塩化マンガン (II) ( $MnCl_2$ )、塩化マンガン (III) ( $MnCl_3$ )、フッ化マンガン ( $MnF_4$ )、及びリン酸マンガン ( $Mn_3(PO_4)_2$ ) を含む。

30

#### 【0060】

一部の実施形態では、メッキ液は、銅源化合物の代わりに自由銅イオン、及び錯化された銅イオンを含有する。

#### 【0061】

一部の実施形態では、メッキ液は、堆積プロセスにおいて、安定性及び制御を提供すると共に銅イオンを有する錯体を形成するために、少なくとも1つの錯化剤又はキレート剤も含みうる。錯化剤は更に、無電解銅溶液に緩衝特性を提供する。錯化剤は通常、カルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、アミノ酸、アミン、ジアミン、又はポリアミンなどの、官能基を有する。無電解銅溶液向けの有用な錯化剤の特定の例は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、エチレンジアミン (EDA)、クエン酸、クエン酸エステル、グリオキシル酸、グリシン、アミノ酸、これらの誘導体、これらの塩、又はこれらの組み合わせを含む。一実施形態では、メッキ液は、約 50 mM ~ 約 500 mM の範囲内の濃度の錯化剤を有しうる。別の実施形態では、メッキ液は、約 75 mM ~ 約 400 mM の範囲内の濃度の錯化剤を有しうる。更に別の実施形態では、メッキ液は、約 100 mM ~ 約 300 mM の範囲内 (例えば約 200 mM) の濃度の錯化剤を有することもある。一実施形態では、EDTA 源は、メッキ液中の錯化剤として使用される。一例では、メッキ液は約 2

40

50

0.5 mMのEDTA源を含有する。EDTA源は、EDTA、エチレンジアミンテトラアセテート、それらの塩、それらの誘導体、又はそれらの組み合わせを含みうる。

#### 【0062】

ある種の実施形態では、メッキ液は少なくとも1つの還元体を含有する。還元体は、本書に記載しているように、銅材料を形成し堆積させている間に銅イオンの化学還元を引き起こすための、電子を提供する。還元体は、有機還元体（グリオキシル酸やホルムアルデヒドなど）、ヒドラジン、有機ヒドラジン（メチルヒドラジンなど）、次亜リン酸塩源（例えば、次亜リン酸（ $\text{H}_3\text{PO}_2$ ）、次亜リン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_4 \cdot x \text{H}_x \text{PO}_2$ ）、又はこれらの塩）、ボラン源（例えば、ジメチルアミンボラン錯体（ $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ ）、DMAB）、トリメチルアミンボラン錯体（ $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ ）、TMAB）、ボラン-t-ブチルアミン錯体（ $\text{tBuNH}_2\text{BH}_3$ ）、テトラヒドロフランボラン錯体（ $\text{THFBH}_3$ ）、ピリジンボラン錯体（ $\text{C}_5\text{H}_5\text{NBH}_3$ ）、アンモニアボラン錯体（ $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ）、ボラン（ $\text{BH}_3$ ）、ジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）、これらの誘導体、これらの錯体、これらの水和物、又はこれらの組み合わせ）を含む。一実施形態では、メッキ液は、約20 mM～約500 mMの範囲内の濃度の還元体を有しうる。別の実施形態では、メッキ液は、約100 mM～約400 mMの範囲内の濃度の還元体を有しうる。更に別の実施形態では、メッキ液は、約150 mM～約300 mMの範囲内（例えば約200 mM）の濃度の還元体を有することもある。好ましくは、グリオキシル酸又はグリオキシル酸源などの、有機還元体又は有機物を含有する還元体が、メッキ液中で利用される。グリオキシル酸源は、グリオキシル酸、グリオキシレート、これらの塩、これらの錯体、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせを含みうる。一例では、約217 mMの濃度のグリオキシル酸一水和物（ $\text{HCOCOO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）が、無電解銅溶液中に含有される。

#### 【0063】

メッキ液は、例えばレベラー、阻害剤、抑制剤、光沢剤、促進剤、又はそれ以外の当該技術分野において既知の添加物であってよく、かつ、典型的には、メッキされる基板の表面上に吸着する有機材料である、他の添加物を含有しうる。有用な抑制剤は、典型的には、基板表面上に吸着し、吸着エリアにおける銅堆積を減速させる、ポリエチレン、グリコール、又は、酸化ポリプロピレンなどのその他のポリマーといった、ポリエーテルを含む。有用な促進剤は、典型的には、吸着部位で抑制剤と拮抗し、吸着エリアにおける銅堆積を加速させる、ビス-（3-スルホプロピル）ジスルフィドなどの硫化物又は二硫化物を含む。有用な阻害剤は、典型的には、基板上での銅堆積の速度を抑制する、安息香酸ナトリウム及び亜硫酸ナトリウムを含む。メッキ時に、添加物は基板表面において消費されるが、電気めっき液によって継続的に補充される。しかし、様々な添加物の拡散速度が異なることにより、フィーチャの上部と底部とに別々の表面濃度がもたらされ、ひいては、フィーチャ内でのメッキ速度が別様になる。ボトムアップ充填のために、理想的には、メッキ速度は、フィーチャの底部においてより早くなるべきである。ゆえに、フィーチャのボイドフリー充填を実現するために、メッキ液中の適切な組成の添加物が使用されうる。

#### 【0064】

メッキ液は、界面活性剤も有しうる。界面活性剤は、銅を含有する溶液と基板表面との間の表面張力を低減するための、湿潤剤として作用する。一実施形態では、メッキ液は概して、約1,000 ppm以下の濃度の界面活性剤を含有する。別の実施形態では、メッキ液は概して、約500 ppm以下（例えば、約100 ppm～約300 ppmの範囲内）の濃度の界面活性剤を含有する。界面活性剤は、イオン特性又は非イオン特性を有しうる。例示的な界面活性剤は、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）などといった、グリコールエーテルベースの界面活性剤を含む。PEG及びPPGは、有利な特性により、界面活性剤、阻害剤、及び/又は抑制剤として使用されうる。一例では、グリコールエーテルベースの界面活性剤は、The Dow Chemical Companyから入手可能なTRITON(R) 100などの、ポリオキシエチレンユニットを含有しうる。無電解銅溶液中で使用されうる他の界面活性剤は、ドデ

シル硫酸ナトリウム ( S D S ) などの硫酸ドデシルを含む。界面活性剤は、単一の化合物であっても、異なる長さの炭化水素鎖を含有する分子を有する化合物の混合体であってもよい。

【 0 0 6 5 】

上述のメッキ液の残部は、水 ( 脱イオン水など ) を含む極性溶媒などの溶媒、及び、有機溶媒 ( アルコールやグリコールなど ) でありうる。

【 0 0 6 6 】

一実施形態では、1 L のメッキ液は、220 g / L の  $CuSO_4$  と、27 ml / L の  $H_2SO_4$  と、微量の  $HCl$  と、脱イオン水である残部とを含む。

【 0 0 6 7 】

例

以下の非限定的な例は、本書に記載の実施形態を更に例示するものである。しかし、これらの例は、本書に記載の実施形態の全てを網羅することを意図しておらず、かつ、その範囲を限定することを意図するものでもない。

【 0 0 6 8 】

例 1 :

8 × 8 cm のサイズのシリコン試片が、無電解ニッケルメッキ液に暴露された。このニッケルメッキ液は、100 ml の水に 0.5 M の  $NiSO_4$  を添加すること、及び、この混合物を摂氏 90 度を上回るまで加熱することによって、形成された。次いで、30 % の  $NH_4OH$  200 ml が混合物に添加された。混合物の温度は摂氏 70 度に維持された。基板 100 はおよそ 20 分間この無電解メッキ液に浸漬された後、脱イオン水によるすすぎ、 $N_2$  による乾燥が続いた。

【 0 0 6 9 】

シリコン試片は、図 3 のメッキセル 300 に類似したメッキセル内に位置付けられた。シリコン試片の表側が、220 g / L の  $CuSO_4$  と、27 ml / L の  $H_2SO_4$  と、微量の  $HCl$  と、脱イオン水とである残部とを含む 1 L のメッキ液に暴露された。シリコン試片の裏側は、フッ化水素酸溶液、水 ( 49 % )、及びフッ化カリウムを含む湿式接触液に暴露された。0.005 アンペア / 平方センチメートル (  $A / cm^2$  ) の電流密度、及び 1.24 ~ 1.3 ボルトの電位が、およそ 4 分間にわたって印加された。シリコン試片上には銅薄層が堆積され、裏側の湿式接触を使用してシリコンに銅がメッキされることが、成功裏に示された。

【 0 0 7 0 】

要約すると、本開示の実施形態の一部の利点のいくつかは、接触材料がボイド、シーム、及び他の不具合なしに堆積されるように導電性接触材料でフィーチャを充填するための方法を、提供するものである。本書に記載の改良型の方法は、高アスペクト比のフィーチャを充填するのに、特に有利である。本書に記載の実施形態は、Si 貫通電極 ( TSV ) の応用において特に有利である。一部の実施形態では、銅メッキ速度を最大化するために、最小限の添加物しか有しない単純な銅包含化学作用を用いて、ボトムアップメッキを行うことにより、不具合のない堆積が実現される。本書に記載の一部の実施形態では、ウエハ裏側の湿式接触を使用する、ボトムアップ式のピアメッキのための方法が、速いメッキ速度での共形銅堆積を実現するために使用される。本書において、「基板 ( substrate )」とは、その上に層が形成されることも、されないこともある、支持基板でありうる。パターン基板は、ドーピング濃度及びプロファイルが多種多様な絶縁体又は半導体であってよく、例えば、集積回路の製造で使用される種類の半導体基板でありうる。パターン基板の露出した「シリコン ( silicon )」とは、主として Si であるが、少量濃度の、窒素、酸素、水素、炭素などといった他の元素成分も含みうる。パターン基板の露出した「窒化ケイ素 ( silicon nitride )」とは、主として  $Si_3N_4$  であるが、少量濃度の、酸素、水素、炭素などといった他の元素成分も含みうる。パターン基板の露出した「酸化ケイ素 ( silicon oxide )」とは、主として  $SiO_2$  であるが、少量濃度の、窒素、水素、炭素などといった他の元素成分も含みうる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 1 】

いくつかの実施形態を開示してきたが、開示されている実施形態の本質から逸脱しなければ、様々な変形例、代替構造、及び同等物が使用されることが、当業者には認識されよう。あるいは、本発明を不必要に分かりにくくすることを避けるために、いくつかの周知のプロセス及び要素については説明しなかった。したがって、上記の説明は、本開示の範囲を限定するものと解釈すべきではない。

## 【 0 0 7 2 】

本開示の要素、又はそれらの例示的な態様又は実施形態（複数可）を紹介する場合の、冠詞の「1つの（a、an）」及び「前記（the、said）」は、一又は複数の要素が存在していることを意味するためのものである。

10

## 【 0 0 7 3 】

「備える（comprising）」、「含む（including）」、及び「有する（having）」という語は、包括的であることが意図されており、列挙された要素以外にも追加の要素がありうることを意味する。

## 【 0 0 7 4 】

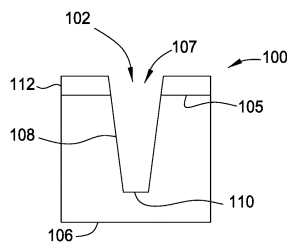
量、比率、割合、及びその他の測定値は全て、別様の記載がない限り、重量によるものである。パーセンテージは全て、別様の記載がない限り、本開示の慣例にしたがった、全体組成に基づく重量パーセントに言及している。

## 【 0 0 7 5 】

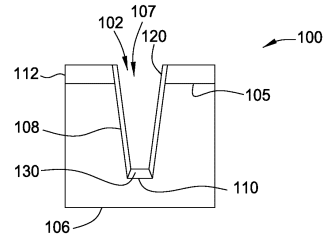
以上の記述は本開示の実施形態を対象としているが、本開示の基本的な範囲から逸脱しなければ、本開示の他の実施形態及び更なる実施形態が考案されてよく、本開示の範囲は、下記の特許請求の範囲によって決まる。

20

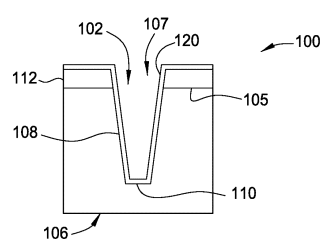
【 図 1 A 】



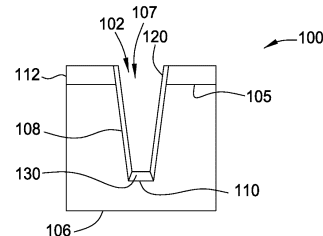
【 図 1 D 】



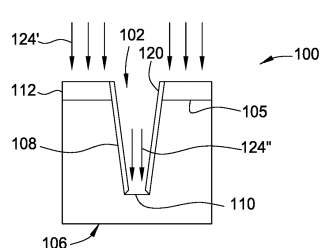
【 図 1 B 】



【 図 1 E 】



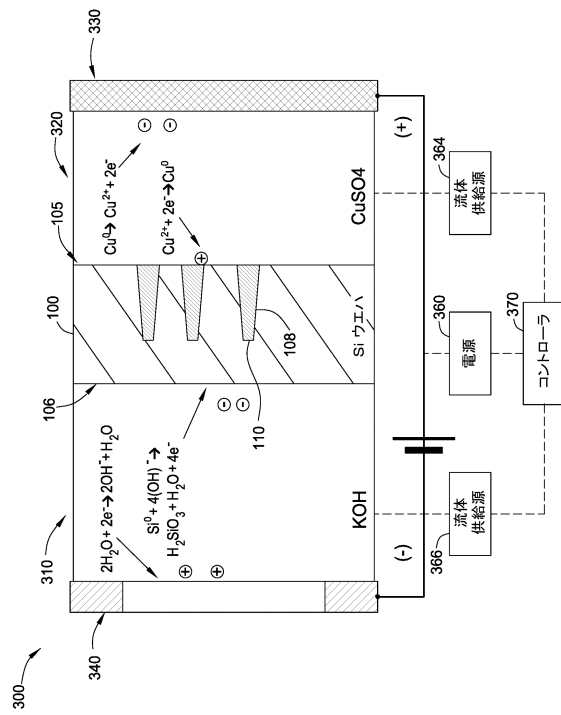
【 図 1 C 】







【図 4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 2 5 D 5/12 (2006.01)

(72)発明者 ヴァーハーヴァーベケ, スティーヴン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア 94107, サン フランシスコ, ウェルシュ ストリー  
ト 139, ユニット 10

審査官 佐藤 靖史

(56)参考文献 国際公開第2014/204620(WO, A1)

特開2013-201353(JP, A)

特開2003-273107(JP, A)

特表2010-517267(JP, A)

特表2013-520830(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3205

C25D 5/12

C25D 7/12

H01L 21/768

H01L 23/522

H01L 23/532