

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6347744号
(P6347744)

(45) 発行日 平成30年6月27日(2018.6.27)

(24) 登録日 平成30年6月8日(2018.6.8)

(51) Int.Cl.	F 1
H01L 21/3205 (2006.01)	H01L 21/88 J
H01L 21/768 (2006.01)	C23C 18/16 B
H01L 23/522 (2006.01)	C23C 18/28
C23C 18/16 (2006.01)	C23C 18/38
C23C 18/28 (2006.01)	C23C 18/42

請求項の数 20 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-511848 (P2014-511848)
(86) (22) 出願日	平成24年5月22日(2012.5.22)
(65) 公表番号	特表2014-519201 (P2014-519201A)
(43) 公表日	平成26年8月7日(2014.8.7)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/059503
(87) 國際公開番号	W02012/160063
(87) 國際公開日	平成24年11月29日(2012.11.29)
審査請求日	平成27年5月8日(2015.5.8)
審判番号	不服2017-10444 (P2017-10444/J1)
審判請求日	平成29年7月13日(2017.7.13)
(31) 優先権主張番号	11305632.9
(32) 優先日	平成23年5月23日(2011.5.23)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)
(31) 優先権主張番号	61/489,015
(32) 優先日	平成23年5月23日(2011.5.23)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	506318595 アヴェニ フランス国 エフー 91300 マシゾ ーン インダストリエル デ ラ ボンデ ル ド ビュイソン オー フライセス 15
(74) 代理人	100103894 弁理士 家入 健
(72) 発明者	シュール ドミニク フランス国 エフー 92290 シャトネ マラブリー アヴェニュー ドゥ ラ ディヴィズイヨン ルクレール 60
(72) 発明者	メヴェレク ヴァンサン フランス国 エフー 92370 シャヴィ ル リュ アナトール フランス 43
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層半導体構造における縦方向の電気接続の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層半導体構造において縦方向の電気接続を形成する方法であって、下記の工程を含み：

- 下記を備える積層半導体構造(1)を得る工程(100)：
 - 第一表面(22)及び第二表面(24)を含む支持基板(20)、
 - 前記支持基板(20)の前記第一表面上(22)に被覆される絶縁層(30)、及び
 - 前記絶縁層(30)内に形成される一以上のデバイス構造(40)；並びに
 - 前記支持基板(20)の第二表面から前記デバイス構造(40)までビア(50)を穿孔し(300)、デバイス構造(40)を露出するところ、前記絶縁層への穿孔(300)は少なくとも一部において湿式エッティング(320)によって行われる工程、

前記方法は、さらに前記縦方向のビア(50)の表面を溶液に接触させることで、前記縦方向のビア(50)を絶縁膜(60)で湿式被覆する工程(400)を含むことにより均一な絶縁膜(60)を得るところ、前記ビア(50)の湿式被覆は、選択的に前記支持基板(20)の近傍にある前記ビア(50)を被覆するのみであることを特徴とする方法。

【請求項 2】

湿式エッティング(320)は所定の時間行われ、

前記所定の時間は絶縁層(30)の材料、エッティング液及び穿孔すべき絶縁層(30)

10

20

の厚さによって定まる、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

湿式エッティング(320)はフッ化水素酸及び任意でグリセリンを含有する溶液で行う、

請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記エッティング液は 0.5 体積%以上、50 体積%以下の、好ましくは 1.35 体積% のフッ化水素酸を含有する、

請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記エッティング液はさらに 0.5 体積%以上、50 体積%以下の、好ましくは 1.35 体積% のグリセリンを含有する、

請求項 3 又は 4 に記載の方法。

【請求項 6】

さらに前記湿式エッティング工程(320)の前に、前記積層半導体構造(1)を水中に入れる予備湿潤化工程(322)をさらに備える、

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記湿式エッティング工程(320)の後に、前記積層半導体構造(1)を水ですすぐ、すすぎ工程(324)をさらに備える、

20

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記湿式エッティング工程(320)の後に、前記積層半導体構造(1)を吸引下に置く(328)吸引工程(326、328)を備える、

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記積層半導体構造(1)を前記吸引工程(326、328)において水中に入れる(326)、

請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記湿式エッティング工程(320)の前に、前記支持基板(20)を薄くする除去工程(310)をさらに備える、

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記湿式エッティング工程(320)の前に、前記第二表面(24)から少なくとも絶縁層(30)まで予備ビア(52)を形成する予備穿孔工程(310)をさらに備える、

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記予備ビアはドライエッティング、湿式エッティング又は反応性イオンエッティングで形成する、

40

請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記溶液は以下のものを含み：

- プロトン性溶媒；
- 一以上のジアゾニウム塩；
- 一以上の、鎖状に重合可能な单量体であって前記プロトン性溶媒に溶解するもの；
- 一以上の、上記溶液の pH を 7、好ましくは 2.5 より小さく調整することで前記ジアゾニウム塩を安定化させるのに十分な量の酸；かつ

ポテンショパルスモード又はガルバノパルスモードにより、前記縦方向の接続の表面に

50

、60ナノメートル以上の、好ましくは80ナノメートル以上、500ナノメートル以下の厚みを有する膜を形成するのに十分な持続時間の間、極性を持たせる、

請求項1に記載の方法。

【請求項14】

以下の、銅の拡散に対する隔膜(70)を作成する工程(500)をさらに含む：

a) 粒子、特に金属又は金属合金、具体的にはニッケル又はコバルトのナノ粒子を含有する有機膜を、前記絶縁膜(60)の表面に湿式法により形成する工程；

b) 上記のとおり形成した膜を、100nm以上の厚さを有する金属膜を形成可能な条件下で、好ましくは有機膜に取り込まれる前記金属と同じ性質を有する一以上の金属塩、安定化剤及び一以上の還元剤を含有する溶液と接触させる工程；

10

請求項1に記載の方法。

【請求項15】

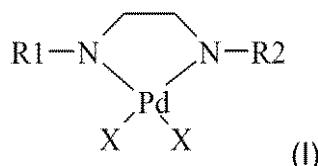
以下の、銅の拡散に対する隔膜(70)を作成する工程(500)をさらに含む：

1. 下記を含む溶液により絶縁層の表面を活性化する：

i) 下記の群から選ばれる一又は複数のパラジウム錯体を含有する活性剤：

・下記式(I)を有するパラジウム錯体：

【化1】



20

ここで：

- R1及びR2は同一で、かつH; CH₂CH₂NH₂; 若しくはCH₂CH₂OHを表すものであり；若しくは

- R1はHを表し、かつR2はCH₂CH₂NH₂を表すものであり；若しくは

- R2はCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂を表し、かつR1はHを表すものであり；又は

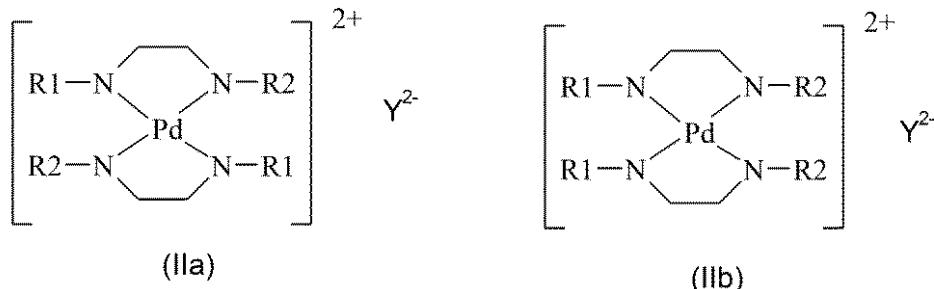
- R2はCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂を表し、かつR1はHを表すものであり；

- XはCl⁻; Br⁻; I⁻; H₂O, NO₃⁻; CH₃SO₃⁻; CF₃SO₃⁻; CH₃-Ph-SO₃⁻; CH₃COO⁻からなる群から選ばれるリガンドを表す；

30

・下記式(IIa)又は(IIb)を有するパラジウム錯体：

【化2】



40

ここで：

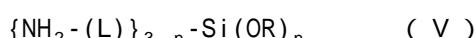
- R1及びR2は上記のとおり定義され、かつ

- Yは下記からなり、二価の負電荷を備える対イオンを表す：

・いずれもCl⁻; PF₆⁻; BF₄⁻; NO₃⁻; CH₃SO₃⁻; CF₃SO₃⁻; CH₃C₆H₄SO₃⁻; CH₃COO⁻からなる群から選ばれる2個の一価陰イオン；又は

・二価の陰イオン、好ましくはSO₄²⁻；

i) 下記一般式を有する一又は複数のオルガノシランからなる二官能の有機結合剤：



ここで：

50

- L は CH_2 ; CH_2CH_2 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ からなる群から選ばれるスペーサーであり；

- R は CH_3 , CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 及び $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ からなる群から選ばれる基であり；かつ

- n は 1 , 2 又は 3 に等しい整数である。

i i i) 上記活性剤及び結合剤を溶解するのに適した一又は複数の溶媒からなる溶媒系；

2 . 前記活性化された表面に導電層を無電解沈着させる；

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

以下により銅シード層(80)を形成する工程(600)をさらに備える： 10

a) 前記銅の拡散に対する隔膜層の、開放された表面に以下のものを含む溶液を接触させる：

- 一以上の溶媒；

- 濃度約 14 mM 以上、約 120 mM 以下の銅イオン；

- エチレンジアミン；

- 銅に対するエチレンジアミンのモル比は 1 . 80 以上、 2 . 03 以下；

- 上記組成の pH は 6 . 6 以上、 7 . 5 以下；

b) 前記隔膜層の開放された前記表面を前記銅シード層の形成に充分な持続時間もって極性を有するようにする；

請求項 1 4 又は 1 5 に記載の方法。 20

【請求項 1 7】

以下の組成を有する組成物を用いた、銅の導電沈着により縦方向の電気的接続を金属被覆する工程をさらに備える：

- 銅イオン、濃度 45 mM 以上、1500 mM 以下の、好ましくは 45 mM 以上、500 mM 以下の、より好ましくは 100 mM 以上、300 mM 以下の前記銅イオン；

- 銅の錯化剤、2 以上、4 以下のアミノ基を有する芳香族ポリアミンを含む群の一以上の構成要素を備え、濃度 45 mM 以上、3000 mM 以下の、好ましくは 45 mM 以上、1500 mM 以下の、より好ましくは 300 mM 以上、900 mM 以下の前記銅の錯化剤；

- 銅及び前記銅の錯化剤のモル比は 0 . 1 以上、5 以下、好ましくは 0 . 1 以上、1 以下、より好ましくは 0 . 2 以上、0 . 4 以下である； 30

- チオジグリコール酸、濃度 1 mg / L 以上、500 mg / L 以下の前記チオジグリコール酸；

- 任意に加えてもよい、緩衝系、特に濃度 0 . 1 M 以上、3 M 以下の硫酸アンモニウム；

請求項 1 5 又は 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

- 第一表面(22)及び第二表面(24)を有する支持基板(20)、

- 前記支持基板(20)の前記第一表面(22)上に被覆される絶縁層(30)、

- 前記絶縁層(30)内に形成される一以上のデバイス構造(40)； 40

- 前記支持基板(20)の前記第二表面(24)から前記デバイス構造(40)まで達する、一以上の縦方向の接続であって、前記縦方向の接続は、前記支持基板(20)の第一表面(22)の近傍の絶縁層(30)に、アンダーカット(U)を有するもの、及び前記支持基板(20)の近傍のみにて前記縦方向の接続の壁に設けられる一以上の絶縁膜(60)であって、前記絶縁膜(60)の厚みは均一であるものを備える、

積層半導体構造(1)。

【請求項 1 9】

前記絶縁膜(60)及び前記縦方向の接続の前記壁を覆う、銅の拡散に対する隔膜(70)をさらに備え、

前記銅の拡散に対する隔膜(70)の厚みは均一である、 50

請求項 18 に記載の積層半導体構造(1)。

【請求項 20】

銅の拡散に対する隔膜(70)を覆う、銅シード層(80)をさらに備え、

前記銅シード層(80)の厚みは均一である、

請求項 19 に記載の積層半導体構造(1)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は全体として積層半導体構造中で層間を横断する電気接続の形成方法に関する。より詳細には集積回路におけるビアの形成に関する。

10

【背景技術】

【0002】

本発明の主な用途はマイクロエレクトロニクスの分野に属し、金属被覆法のためのものであり、特に銅によるものであり、ビア(シリコン貫通ビア(TSV、through-silicon via)又はウェーハー貫通ビア若しくはウェーハー貫通相互接続と呼ばれるもの)によるものであり、電気チップ(又はダイ)の三次元(3D、three-dimensional)の集積又は縦方向の集積のための根本原理に関する。このようなビアの典型的な大きさは0.5 μmから500 μmであり、最も一般的には、5 μmから100 μmであり、典型的な深さは10 μmから750 μmであり、最も一般的には50 - 300 μmである。また、本発明には電気工学の他の分野に属する用途があり、かかる分野においてビアを備える基板は電気的に絶縁され、また銅の層によって被覆されるべきものである。また、これに関連し、プリント回路板(又はプリント配線板)の間を相互接続する要素、インダクター等の受動素子、若しくは集積回路中の電磁気素子、若しくはマイクロ電気機械システムの形成、又は光電池のための金属被覆手法の確立について述べる。

20

【0003】

現在の電子システムの大部分はいくつかの集積回路又は構成要素からなり、各集積回路は、一又は二以上の機能を果たす。例えばコンピューターは少なくとも一のマイクロプロセッサー及びいくつかの記憶回路を備える。一般に各集積回路は自身のパッケージ中の電子チップに相当する。集積回路は例えばプリント回路板(PCB、printed circuit board)に半田付けされ、又は挿入され、集積回路間の接続が確立される。

30

【0004】

電子システムの機能的な密度を増やすことは常に要求されており、第一の手法として全てのシステム関数の実行に必要な全ての構成要素及び回路単位をプリント回路によって支持することなく同一チップ上で提供する、システム-オン-チップと呼ばれる構想が持ち上がった。しかしながら、実際問題として、例えば互いに実質的に非常に異なる論理及び記憶回路の製造方法として、高い性能を発揮するシステム-オン-チップを得ることは非常に困難である。このためシステム-オン-チップの手法の場合、同一のチップ上で提供される様々な機能の性能に關し妥協を受け入れることが必要である。またこのようなチップの大きさ及びそれらの製造効率は経済的な実現可能性の限界に達している。

【0005】

40

第二の手法は、单一かつ同一のパッケージ中に、場合によっては同一の半導体基板上に、又は異なる基板上に、いくつかの集積回路の相互接続を確保したモジュールを形成するものである。これにより得られるパッケージ、又はマルチチップモジュール(MCM、multi chip module)、若しくはシステム-イン-パッケージ(SiP、System-in-Package)若しくはシステム-オン-パッケージ(SOP、System-On-a-Package)は単一構成要素からなる形状を有する。かかるMCMの手法は通常のPCBの手法に比べ、相互接続の密度をより高めることができるのでより優れた性能を発揮する。しかしながら本手法はPCBによる手法との間に本質的な違いがない。パッケージの大きさ及び重さは別として、MCMの性能は、基板からの接続の長さ、及び基板又はチップをパッケージのピンに接続する結線の長さに関連する電波障害により制限されることに変わりはない。

50

【0006】

第三の手法は、三次元（3D）集積又は縦方向の集積と呼ばれ、その特徴は実体としてチップが積み重ねられた上、チップの素材を貫いて穿孔することで得られる縦方向の相互接続により互いに結合され、チップの上面と底面とが電気的に接続されるものである。このように得られた積み重ねにより、動力源を有する構成要素又はチップの層（layers）又は層（strata）をいくつか備える3D集積回路（又は3D IC、three dimensional integrated circuit）を構成する。

【0007】

3D集積の利点は以下に基づく：

【0008】

(1) 性能の向上、例えば伝搬時間及び散逸する電力の減少、機能単位間の通信の高速化を伴うシステムの処理速度の向上、各機能単位の帯域幅の増加、ノイズ耐性の向上；

10

【0009】

(2) 費用対効果の向上、例えば集積密度の増加、各機能単位に最も適した電子チップ技術の使用による製造効率の向上、

【0010】

(3) 異種重ね合わせ技術（又は共同集積、co-integration）、すなわち異なる材料及び／又は異なる機能を有する構成要素を用いることで、高度集積システムを創出できる。

。

【0011】

20

この結果、今日において3D集積は性能、機能の多様性、製造費用により限界に達している従来の手法に対する代替手段として欠くことが出来なくなっている。3D集積の基礎及びその利点は例えばA.W. Topol et al., "Three-dimensional integrated circuits" | IBM Journal Res. & Dev., no. 4/5 July/September 2006, 50, 491-506中で述べられている。

【0012】

積み重ねた後、例えばボンディング、ワイヤーボンディング、又はフリップ・チップ接続により、チップを個別にパッケージのピンに結合することが出来る。チップ間の相互接続は一般にTSVにより行われる。

【0013】

30

3D集積回路の製造に必要な基本技術としては特に、シリコンウェーハーの薄膜化、各層の整列、各層の結合、及びエッチング並びに各層のTSVの金属被覆がある。

【0014】

シリコンウェーハーの薄膜化はTSV形成の前に行うことが出来る（米国特許7060624号、米国特許7148565号等）。

【0015】

他に、エッチング及びビアの金属被覆はシリコンウェーハーの薄膜化の前に行うことができる（米国特許7060624号、米国特許7101792号等）。この場合、閉じたビア又は隠れるビアはウェーハーの一方の側のシリコン内でエッチングして所望の深さとし、シリコンウェーハーの薄膜化の前に、他方の側から全体に渡って金属被覆し、金属被覆の埋められた側の端部を露出することでシリコン貫通ビアを得る。

40

【0016】

銅は電気伝導性がよく、欠損の重要な原因となり得るエレクトロマイグレーションに高い耐性がある、すなわち銅原子は電流密度の影響を受けて移動をする傾向が低く、このため特にビアの金属被覆用の材料として選ばれる。

【0017】

一般に3D集積回路のビアは、マイクロエレクトロニクスの分野で集積回路の相互接続用の要素を形成する際に用いられるダマシーン法と同じ方法で、以下の一連の工程に従つて作られる：

【0018】

50

- シリコンウェーハー内で又はこれを貫通するように、さらに必要があればバックエンド (BEOL, Back-End-Of-Line) で積み重ねられたシリコンを貫通するように行うビアのエッチング（例えばビアラスト構造用）；
- 絶縁誘電層又はライナーの成膜；
- 銅の移動又は拡散を防ぐための隔膜層の成膜；
- 用いた隔膜材料の導電性が非常に低い場合は、銅の電着の促進のため必要に応じてシード層の成膜；
- 銅の電着によるビアの充填；及び
- 化学機械研磨によるウェーハー表面からの余分な銅及び隔膜の除去

【0019】

10

上述の通り、本発明はとりわけビアラスト構造の成型加工に向いており、すなわち「ビアファースト」（フロントエンド（FEOL, front-end-of-line）よりも前に形成される）及び「ビアミドル」（BEOL工程の前にFEOL工程に続いて形成される）とは反対にBEOL工程に続いて集積回路中にTSVを形成する。

【0020】

20

「ビアファースト」法では他の電気回路の加工の前に基板にTSVを形成する。ビアの配列はベース基板の深さ方向の一部分までエッチング又は穿孔される。その後ビアに絶縁層及び導電材料で充填し、続けて回路を形成する。その後一又は二以上のダイをTSVに結合する。TSVを有する基板の背面側を摩り崩しTSVを露出する。露出したTSVに金属被覆し、多層構造のパッケージ形成を可能とする。

【0021】

ビアラスト法では、回路形成及び必要なウェーハーの薄膜化をTSVの形成前に行う。電気回路はTSVの結合点となる相互接続用の導電パッドを含む構成である。TSVはエッチング又は穿孔のいずれかによって基板の深さを貫通して導体パッドまで形成するか、又は基板の背面側から導電パッドまでのエッチング若しくは穿孔によって形成する。その後TSVを絶縁層及び導電材料で充填する。基板の背面側は金属被覆し、多層構造のパッケージ形成を可能とする。

【0022】

30

異なる種類のTSV間での違いが当業者によく知られているが、ここではさらに言及しない。さらに情報を得るために“Handbook of 3D Integration: Technology and Applications of 3D Integrated Circuits”, Ph. Garrou et al., WILEY-VCH, 2009を参照してもよい。

【0023】

通常、ビアラストTSVは以下の工程に従って形成される：

- 積層された半導体構造を得る、かかる積層半導体構造は
 - ・第一表面及び背面を有する支持基板
 - ・支持基板の第一表面上に積層された少なくとも一層の絶縁層；主に異なる材料が積み重なった絶縁層が用いられる；及び
 - ・絶縁層内に形成される少なくとも一個の導電パッド；並びに
 - ・支持基板の背面側からビアを穿孔する。

40

【0024】

ビア用の直線的な壁を得るために穿孔は通常、ドライエッチングで行うことから、絶縁層によるビアの均一な被覆を得やすい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

しかしながら、相異なる材料をエッチングしなければならない（第一絶縁層、ウェーハーシリコンの大部分、及び上述の積層した半導体構造が典型的である）ため、所定の手順に従い、相異なる方法及び手段を用いる必要がある。この方法は適切な時に化学処理を停止するのが困難であるため限界がある。ここで限界とは金属パッドを損傷させることなく

50

所望の材料を完全に除去し、またその導電材料（通常は銅）の再スパッタリングを防止することである。すなわち導電材料をビアの壁に向かって排出することで、不要な銅イオンのシリコンバルクへの拡散により能動素子の接合点で短絡を起こす。

【0026】

このため、上述の欠点があるにもかかわらずドライエッチングが、なお他に知られる技法よりも優先的に用いられるのは、集積回路中で直線的なビアを速やかに得る上で単純かつ標準的な手法だからである。

【0027】

その後、成膜などの通常の技法で絶縁膜のビアの壁を被覆する。しかしながら、このような方法は導電パッド及び存在する絶縁層も被覆するので、少なくとも導体パッドから絶縁膜を除去する追加工程により、構成要素と接続する必要がある。10

【0028】

このため上述の欠点を克服する方法が必要とされている。

【0029】

本発明の目的は積層半導体構造において良好な貫通及び電気接続を正確に形成する方法を提供し、再スパッタリングを防止し、少ない工程で装置の構造の曝露を保証することである。

【課題を解決するための手段】

【0030】

上記目的に対して、本発明は、積層半導体構造において半導体縦方向の電気接続を形成するための、下記の工程を含む方法を提案するものである：20

【0031】

- 下記を備える積層半導体構造を得る工程：
- 第一表面及び第二表面（24）を含む支持基板、
- 前記支持基板の前記第一表面上に被覆される絶縁層、及び
- 前記絶縁層内に形成される一以上のデバイス構造；並びに
- 前記支持基板（20）の第二表面から前記デバイス構造までビアを穿孔し、デバイス構造を露出する工程；

【0032】

前記絶縁層への穿孔は少なくとも一部において湿式エッチングによって行われる特徴を有する。30

【0033】

以下に示す好ましい態様は本発明の範囲を限定するものではない：

【0034】

* 湿式エッチングは所定の時間行われ、前記所定の時間は絶縁層の材料、エッチング液及び穿孔すべき絶縁層の厚さによって定まり；

* 湿式エッチングはフッ化水素酸及び任意でグリセリンを含有する溶液で行い；

* 前記エッチング液は0.5体積%以上、50体積%以下の、好ましくは1.35体積%のフッ化水素酸を含有し；

* 前記エッチング液はさらに0.5体積%以上、50体積%以下の、好ましくは1.35体積%のグリセリンを含有し；40

* 上記方法はさらに湿式エッチング工程（320）の前に、前記積層半導体構造を水中に入れる予備湿潤化工程を備え；

* 湿式エッチング工程の後に、前記積層半導体構造を水ですすぐ、すすぎ工程；

* 上記方法はさらに湿式エッチング工程の後に、前記積層半導体構造を吸引下に置く吸引工程を備え；

* 前記積層半導体構造を前記吸引工程において水中に入れる；

* 上記方法はさらに湿式エッチング工程の前に、支持基板を薄くする除去工程を備え；

* 上記方法はさらに湿式エッチング工程の前に、第二表面から少なくとも絶縁層まで予備ビアを形成する予備穿孔工程を備え；かつ50

* 前記予備ビアはドライエッチング、湿式エッチング又は反応性イオンエッチングで形成する。

【0035】

本発明の第二の態様は、積層半導体構造において縦方向の電気接続を形成するための、下記の工程を含む方法を提案するものである：

【0036】

- 上記方法に従い積層半導体構造に縦方向の接続を設ける工程、及び
- 前記縦方向の接続の表面を溶液に接触させることで、前記縦方向の接続を絶縁膜で湿式被覆(wet coating)する工程。

【0037】

以下に示す好ましい態様は本発明の範囲を限定するものではない：

10

【0038】

* 湿式被覆溶液は以下のものを含む：

- プロトン性溶媒；
- 一以上のジアゾニウム塩；
- 一以上の、鎖状に重合可能な单量体であって前記プロトン性溶媒に溶解するもの；
- 一以上の、上記溶液のpHを7、好ましくは2.5より小さく調整することで前記ジアゾニウム塩を安定化させるのに十分な量の酸；及び

【0039】

ポテンショパルスマード又はガルバノパルスマード(potentio- or galvano-pulsed mode)により、前記縦方向の接続の表面に、60ナノメートル以上の、好ましくは80ナノメートル以上、500ナノメートル以下の厚みを有する膜を形成するのに十分な持続時間の間、極性を持たせる；

20

【0040】

* 前記方法はさらに以下により銅の拡散に対する隔膜を作成する工程を含む：

【0041】

a) 粒子、特に金属又は金属合金、具体的にはニッケル又はコバルトのナノ粒子を含有する有機膜を、絶縁膜の表面に湿式法により形成する工程；

【0042】

b) 上記のとおり形成した膜を、100nm以上の厚さを有する金属膜を形成可能な条件下、好ましくは有機膜に取り込まれる前記金属と同じ性質を有する一以上の金属塩、安定化剤及び一以上の還元剤を含有する溶液と接触させる工程；

30

【0043】

* 前記方法はさらに銅の分散隔膜を以下により作成する工程(500)を含む：

【0044】

1. 下記を含む溶液により絶縁層の表面を活性化する：

【0045】

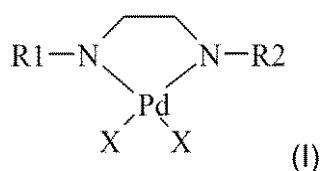
i) 下記の群から選ばれる一又は複数のパラジウム錯体を含有する活性剤：

【0046】

・下記式(I)を有するパラジウム錯体：

40

【化1】



【0047】

ここで：

- R1及びR2は同一で、かつH; CH₂CH₂NH₂; 若しくはCH₂CH₂OHを表すものあり；若しくは

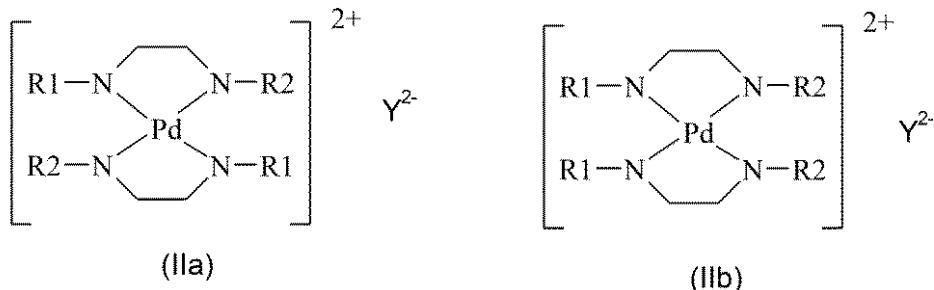
50

- R₁ は H を表し、かつ R₂ は CH₂CH₂NH₂ を表すものであり；若しくは
- R₂ は CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ を表し、かつ R₁ は H を表すものであり；又は
- R₂ は CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ を表し、かつ R₁ は H を表すものであり；
- X は Cl⁻ ; Br⁻ ; I⁻ ; H₂O, NO₃⁻ ; CH₃SO₃⁻ ; CF₃SO₃⁻ ; CH₃-Ph-SO₃⁻ ; CH₃COO⁻ からなる群から選ばれるリガンドを表す；

【0048】

- ・下記式 (IIa) 又は (IIb) を有するパラジウム錯体：

【化2】



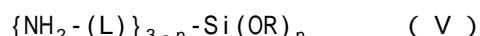
【0049】

ここで：

- R₁ 及び R₂ は上記のとおり定義され、かつ
- Y は下記からなり、二価の負電荷を備える対イオンを表す：
- ・ いざれも Cl⁻ ; PF₆⁻ ; BF₄⁻ ; NO₃⁻ ; CH₃SO₃⁻ ; CF₃SO₃⁻ ; CH₃C₆H₄SO₃⁻ ; CH₃COO⁻ からなる群から選ばれる 2 個の一価陰イオン；又は
- ・ 二価の陰イオン、好ましくは SO₄²⁻ ；

【0050】

- i i) 下記一般式を有する一又は複数のオルガノシランからなる二官能の有機結合剤：



【0051】

ここで：

- L は CH₂ ; CH₂CH₂ ; CH₂CH₂CH₂ - 及び CH₂CH₂NHCH₂CH₂ からなる群から選ばれるスペーサーであり；
- R は CH₃ , CH₃CH₂ , CH₃CH₂CH₂ , (CH₃)₂CH からなる群から選ばれる基であり；かつ
- n は 1 , 2 又は 3 に等しい整数である。

【0052】

- i i i) 上記活性剤及び結合剤を溶解するのに適した一又は複数の溶媒からなる溶媒系；

【0053】

- 2 . 活性化された表面に導電層を無電解沈着 (electrolessly depositing) させる。

【0054】

* 上記方法はさらに以下により銅シード層を形成する工程を備える：

【0055】

- a) 銅の拡散に対する隔膜層の、開放された表面に以下のものを含む溶液を接触させる：

- 一以上の溶媒；
- 濃度約 14 mM 以上、約 120 mM 以下の銅イオン；
- エチレンジアミン；
- 銅に対するエチレンジアミンのモル比は 1 . 80 以上、2 . 03 以下；
- 上記組成の pH は 6 . 6 以上、7 . 5 以下。

【0056】

- b) 上記第二層の開放された表面を上記銅シード層の形成に充分な持続時間をもって極

20

30

40

50

性を有するようにする (polarizing) ;

【0057】

* 上記方法はさらに以下の組成を有する組成物を用いた銅の導電沈着 (electrodepositing) により金属被覆することで縦方向に電気的に接続する工程を備える：

- 銅イオン、濃度 45 mM 以上、1500 mM 以下の、好ましくは 45 mM 以上、500 mM 以下の、より好ましくは 100 mM 以上、300 mM 以下の銅イオン；

- 銅の錯化剤、2 以上、4 以下のアミノ基を有する芳香族ポリアミンを含む群の一以上の構成要素を備え、45 mM 以上、3000 mM 以下の、好ましくは 45 mM 以上、1500 mM 以下の、より好ましくは 300 mM 以上、900 mM 以下の濃度の銅の錯化剤；

10

【0058】

- 銅の錯化剤は例えば、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン又はジプロピレントリアミンでもよく、エチレンジアミンが好ましい。

【0059】

- 銅及び上記銅の錯化剤のモル比は 0.1 以上、5 以下、好ましくは 0.1 以上、1 以下、より好ましくは 0.2 以上、0.4 以下である；

- チオジグリコール酸、濃度 1 mg / L 以上、500 mg / L 以下のチオジグリコール酸；

- 任意に、緩衝系、特に濃度 0.1 M 以上、3 M 以下の硫酸アンモニウムを加えてよい。

20

【0060】

本発明の第三の態様は、下記を備える積層半導体構造である：

- 第一表面及び第二表面を有する支持基板、
- 前記支持基板の前記第一表面上に被覆される絶縁層、
- 前記絶縁層内に形成される一以上のデバイス構造；及び
- 前記支持基板の前記第二表面から前記デバイス構造まで達する、一以上の縦方向の接続、

【0061】

縦方向の接続は、上述の方法に従って得ることのできる支持基板の第一表面の近傍にてアンダーカットを有することを特徴とする。

30

【0062】

以下に示す好ましい態様は本発明の範囲を限定するものではない：

- * 上記方式はさらに少なくとも、前記支持基板 (30) の近傍にて縦方向の接続の壁を被覆する絶縁膜を備え、かかる絶縁層の厚みは均一であり、また、かかる絶縁層は特に上述の方法によって得られるものであり；

【0063】

- * 上記方式はさらに、絶縁層及び前記縦方向の接続の前記壁を覆う、銅の拡散に対する隔膜を備え、かかる銅の拡散に対する隔膜の厚みは均一であり、また、かかる隔膜は特に上述の方法によって得られるものであり；

【0064】

40

- * 上記方式はさらに、銅の拡散に対する隔膜を覆う、銅シード層 (80) を備え、かかる銅シード層 (80) の厚みは均一であり、また、かかる銅シード層 (80) は特に上述の方法によって得られるものである。

【0065】

発明を実施するための形態を説明するにあたり、例として添付の図面を参照する。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】 図 1 から 6 は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を表す。

【図2】 図 1 から 6 は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を

50

表す。

【図3】図1から6は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を表す。

【図3A】図3Aは図3のアンダーカットの一つの拡大図を表す。

【図4】図1から6は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を表す。

【図5】図1から6は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を表す。

【図6】図1から6は本発明にかかる方法の各工程における半導体構造の一例の断面図を表す。

【図7】図7は本発明の実施形態にかかる図1から6の半導体構造中の縦方向の電気接続の形成方法の工程の流れ図である。

【発明を実施するための形態】

【0067】

本実施形態において、「半導体構造」の用語は半導体装置の形成に用いられるあらゆる構造を意味する。半導体構造には例えばダイヤウェーハー（例えばキャリアー基板や装置基板）が含まれ、同様に互いに三次元で統合される二個又は三個以上のダイ及び／又はウェーハーを含む集合体又は複合構造が含まれる。半導体構造には完成した半導体装置が含まれ、同様に半導体装置の製造中の中間構造も含まれる。本発明にかかる積層半導体における縦方向の接続の形成方法を図1に示す。

【0068】

本実施形態において、「デバイス構造」の用語は製造された半導体装置のあらゆる部位を意味し、又は含み、かかるあらゆる部位は、少なくとも、半導体装置における能動的な、又は受動的な構成要素であって、かかる半導体装置の表面又は内部に形成される部位を構成し、又はこれを有し、又はこれに定義される。例えばデバイス構造には集積回路における能動的な又は受動的な構成要素、例えばトランジスター、コンデンサー、抵抗器、導線、導電ビア及び導電接触パッド等が含まれる。

【0069】

本実施形態において、「活性化された表面」の用語は、化学処理された半導体装置に関して用いられた場合、化学処理された半導体構造において曝露される主な表面中に又は表面上に一又は二以上のデバイス構造を形成するために化学処理された、化学処理されている、又は化学処理されようとしている半導体構造において曝露される主な表面を意味し、又はこれを含む。

【0070】

本実施形態において「背面」の用語は、化学処理された半導体装置に関して用いられた場合、化学処理された半導体装置において、半導体構造の活性化された表面とは反対側の、化学処理された半導体構造において曝露される主な表面を意味し、又はこれを含む。

【0071】

一実施形態において、図1に示すように、本発明は活性化された表面2及び背面4を有する半導体構造1を含む。活性化された表面2は第一の半導体構造1の第一の側でもよく、反対側の第二の側は背面4である。

【0072】

半導体構造1は以下を備える：

- 第一表面22及び第二表面24を有する支持基板20、
- 前記支持基板の前記第一表面上を被覆する絶縁層30、及び
- 前記絶縁層内に形成される一以上のデバイス構造40。

【0073】

支持基板20は例えばケイ素(Si)、ガリウム(Ga)、その他のような、一又は二以上の半導体材料を有するものでもよく、厚さは約10μmから約750μmでもよい。ここで、支持基板20の第二表面24は半導体構造1の背面4に対応する。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

絶縁層30は通常約1μm以上、20μm以下の厚さであり、酸化ケイ素(SiO₂)、オキシ炭化ケイ素(SiOC)、水素化オキシ炭化ケイ素(SiOCH)、炭化ケイ素(SiC)、窒化ケイ素(SiN)又はこれらの混合物で形成することが出来る。

【 0 0 7 5 】

最後に、本実施形態においてデバイス構造40は導電パッドである。

【 0 0 7 6 】

導電パッド40は銅(Cu)、アルミニウム(Al)、又はアルミニウム及び銅を含有する合金等の導電材料で形成されている。

【 0 0 7 7 】

導電パッド40をさらに約5nm以上、200nm以下の隔膜層45で被覆することが出来、導電材料の拡散を防ぐことが出来る。隔膜層45は窒化チタン(TiN)、窒化タンタル(TaN)、チタン又はタンタルで形成することが出来る。

10

【 0 0 7 8 】

以下に示すように、半導体構造1における縦方向の電気接続50の形成方法にかかる実施形態を説明する。

【 0 0 7 9 】

第一工程100において、積層半導体構造1を提供する。

【 0 0 8 0 】

第二工程200において、支持基板20の第二表面24より材料を除去することで、任意に半導体構造1を薄膜化してもよい。例えば、半導体構造1を機械処理(研磨又ラッピング処理)、又は化学的機械研磨(CMP、chemical-mechanical polishing)処理によって薄膜化してもよい。

20

【 0 0 8 1 】

一例として、支持基板20を薄膜化することで、その厚みを約50μmまで小さくすることが出来るが、これに限定されない。

【 0 0 8 2 】

好ましくは、この後、半導体構造1の活性化された表面2を担体35に結合することで、機械強度を構造1に与える。かかる担体35は酸化ケイ素又はシリコンで形成することが出来る。一例としてかかる担体を備える半導体構造1を図1に示す。

30

【 0 0 8 3 】

第三工程300(図2から3を参照)において、半導体構造1中に、さらにビア50が形成される。

【 0 0 8 4 】

支持基板20の第二表面24から導電パッド40までビアを穿孔してビア50を形成し、導電パッド40を露出する。

【 0 0 8 5 】

本発明においては、最初に支持基板20の穿孔310により行い、支持基板20の第二表面24から支持基板20と絶縁層30の境界面の近傍領域まで達する予備ビア52を得た後(図2)、湿式エッチング320により絶縁層30を穿孔する(図3)。

40

【 0 0 8 6 】

支持基板20に予備ビア52を形成することで、湿式エッチング工程320を単純化できるため、エッチング液が支持基板20の材料と反応しないものを選択するのが好都合である。特定の形状が必要な時、湿式エッチングにおいてマスクの使用が一般的であるが、上記の場合、いかなる場合でもエッチング液が絶縁層30のみをエッチングするためマスクを必要としない。

【 0 0 8 7 】

予備ビア52の穿孔300は公知のいかなる手法によって行ってもよく、例えばドライエッチング、適切なエッチング液による湿式エッチング、又は反応性イオンエッチングでもよい。

50

【0088】

第一実施形態によれば、予備ビアは背面4から支持基板の第一表面22に達する。

【0089】

あるいは、予備ビアは層30内に進み、隔膜層45の近傍だが、接触はしない領域まで達してもよい。この場合、湿式エッティング工程320では、絶縁層30の残った厚みを穿孔するだけで、導電パッド40の隔膜層45を露出することができる。

【0090】

絶縁層30の湿式エッティング工程320において、エッティング液としてはフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、BOE (Buffered Oxide Etch) のようなこれらの混合物、又は絶縁層30の材料を選択的にエッティングできるが、隔膜層45材料や導電材料40はエッティングしないことに適合する任意のエッティング液を使用することが出来る。例えばエッティング液は0.1体積%以上、50体積%以下、好ましくは0.1体積%以上、2.5体積%以下の体積のフッ化水素酸、及び残余の脱イオン水又は蒸留水を含有してもよい。かかる溶液中、グリセリン、カテコール、エチレンギリコール又はポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール、ポリビニルアルコールのような多価アルコール化合物を加えることで、絶縁層30の材料と隔膜層45の材料との間で選択的にエッティングを強化することが出来る。例えば0.1体積%以上、2.5体積%以下のフッ化水素酸及び0.1体積%以上、2.5体積%以下のグリセリン並びに残余の脱イオン水又は蒸留水を含有するエッティング液でもよい。

【0091】

湿式エッティング工程320はエッティング液、材料及び穿孔される絶縁材料の厚さに合わせた所定の時間行ってもよい。

【0092】

例えば、1.75%のフッ化水素酸を含有するエッティング液、及びSiO₂のCVD (chemical vapor deposition) で形成した絶縁層であれば、エッティング速度は毎分約120nmである。

【0093】

より一般的には、エッティング液中のフッ化水素酸の濃度が高いほど、エッティング速度は速くなる。

【0094】

このためエッティングされるSiO₂の厚さに基づいて湿式エッティングの持続時間を正確に決めることが出来るので、ビア50を充分に深くすることが出来るため、導電パッド40を損傷することなく導電パッド40の隔膜層45を露出することが出来る。

【0095】

さらに、絶縁層30の材料を選択的にエッティングし導電パッド40の隔膜層45の材料は選択的にエッティングしないことに適合するエッティング液を選択することで処理の正確性をさらに高めることができる。上記の例では、グリセリンを添加したフッ化水素酸に選択性があるのは、SiO₂のエッティング速度に比べ、隔膜層の材料に対するエッティング速度がとても遅いからである。結果としてエッティング速度及びエッティングするSiO₂の厚さを把握することでこれらを損傷することなく導電パッド40の隔膜層45の露出することが出来る上に、これらの構成材料の再スパッタリングの誘発を防止できる。エッティング液にグリセリンのような多価アルコールを用いることでかかる効果を大幅に向上させることが出来る。多価アルコール化合物は隔膜層45をフッ化水素酸から保護すると考えられる。このような選択性は、通常のエッティング速度を基準とすると200倍に高めることが出来る。

【0096】

フッ化水素酸のようなエッティング液はシリコンを疎水性にするため、上記方法はさらに予備湿潤化工程322を備えることで、予備エッティング工程320を改善することが出来る。かかる目的のため、絶縁層30にビア50を穿孔する前に半導体構造1を脱イオン水又は蒸留水中に沈めることで、エッティング液は予備ビア52内に拡散する。

【0097】

10

20

30

40

50

また、エッティング工程320の最後に、半導体基板を脱イオン水又は蒸留水ですすぎ(324)、脱イオン水又は蒸留水に浸し(326)、その後328に供して吸引することで、エッティング反応を停止することで、導電パッド40の損傷とその材料のビア50の壁への再沈着を確実に防止することが出来る。

【0098】

吸引工程328を約1ミリバール以上、100ミリバール以下の吸引下で行うことで、例えば1分以上、10分以内の時間でこれを完了することが出来る。

【実施例1】

【0099】

初めに75x45 μmのビアを有する複数の試験片(2*2 cm)を予備湿潤化工程322に供した。その後すぐにこれらを1.35体積%のフッ化水素酸(0.72 M)及び1.35体積%のグリセリンを含有するエッティング液に浸漬した。エッティング液の希釈度はエッティング時間を適切に制御できるものとした。実際にエッティング液の濃度が高い過ぎると、試験片を適切な時点でエッティング液から取り出さなければ、隔膜層もまた腐食する。本実施例では、1.35体積%のフッ化水素酸を用いることで、選択的なエッティングが適切に行える一方で、隔膜層までエッティングしてしまうことを防止する。10

【0100】

また、さらにグリセリンをフッ化水素酸に添加することで、酸化物と隔膜層との間のエッティングの選択性を高めることが出来る。実際に試験片がエッティング液中に長時間(すなわち絶縁層30をパッドまで穿孔するのに必要な時間よりも長い時間)放置されても、フッ化水素酸及びグリセリンを含有するエッティング液は隔膜層をエッティングすることはない。20

【0101】

所望の時点において、試験片を脱イオン水で速やかにすすぎ(324)、新しい脱イオン水に浸漬し(326)、吸引する(328)。

【0102】

上記の場合ビアの底部におけるエッティング速度は毎分40 nmである。

【0103】

パッドを覆う800 nmのSiO₂に対して、エッティング時間を16分と18分として試験した。一つ目のエッティング時間ではパッドから約80 nmのところまでエッティングすることができ、二つ目のエッティング時間では丁度、パッドの頭部までエッティングできたのでこれを露出することができた。30

【0104】

穿孔工程300により、半導体基板1は活性化された表面2から隔膜層45(又は半導体基板1が上記隔膜層45を備えていないならば導電パッド40)に達するビア50を備えるようになる。

【0105】

しかしながらエッティングの方向は限定されないことから、絶縁層30の材料はあらゆる方向に向かって同一のエッティング速度でエッティングされるため、エッティング工程320の開始部の近傍にアンダーカットU(undercut U)が形成される(すなわち予備ビアが支持基板20の第一表面22まで達した時点における支持基板20と絶縁層30の境界面において)。このようなアンダーカットの例を図3及び3Aに示す。40

【0106】

上述のビア50において、アンダーカットUの、横断方向の寸法a及び長手方向の寸法bの間の比は、1以上、1.1以下である。

【0107】

このため、ビア50は直線的でないことから、従来の沈積方法に従ってビア50の壁を被覆することは難しい。

【0108】

このことがビアラスト法における穿孔方法の選択肢として、湿式エッティング法が採用さ50

れなかった理由である。

【0109】

アンダーカットUの生じることは避けられないため、当業者にとって湿式エッチングによってビアを実現することはできないと考えられていた。

【0110】

しかしながら、ビア50を湿式被覆(wet coating)することで、アンダーカットUの問題を解消することが出来る。

【0111】

湿式被覆は選択的な方法であり、支持基板30の領域中のビア50の壁を選択的に被覆することが出来る。

10

【0112】

本手法は被覆される壁の形状によらず、それぞれ均一な厚みの、絶縁層60(図4)、銅の拡散に対する隔膜70(図5)及び銅シード層80(図6)の被覆形成を可能にする点で優れる。さらに絶縁膜60を被覆する間に用いる溶液を適切に選択することで、本手法によって支持基板30の近傍にあるビアの壁にのみ選択的に被覆することが出来る。一方、湿式被覆により得られる層70及び80は、ビア(50)の全表面、すなわち支持層30(すでに絶縁膜60で被覆されている)の近傍の壁、絶縁層30近傍の壁、及びビア50の底部(導電パッド40近傍における)を均一な厚みで、連続的に被覆する。

【0113】

最終的に本手法は同時に複数のビアを被覆することができるため、とても効率がよい。

20

【0114】

湿式被覆の方法は例えば出願人の名義による文献、国際公開第2010/001054号から知ることが出来る。

【0115】

この文献に記載されている方法により選択的にビア50を絶縁膜60で被覆することが出来る(工程400 - 図4)。

【0116】

このため本実施形態の方法により得られる半導体基板1は支持基板20近傍でのみ、絶縁膜60によって一様に被覆され、絶縁層30及び導電パッド40(又はその隔膜層45)上のいずれも絶縁膜60で直接被覆されないビア50を備えるので、導電パッド40又は絶縁層30上に沈積した絶縁膜の除去工程を追加する必要が無い。

30

【0117】

またアンダーカットUであるにも関わらず、国際公開第2010/001054号に記載された方法により、銅の拡散に対する隔膜70を(工程500 - 図5)、また任意に銅シード層80(工程600 - 図6)を、また銅を充填することでこれの金属被覆を設けることが出来る。

【0118】

より正確に言えば、国際公開第2010/001054号は、電気伝導体又は支持基板20のような半導体基板のにおける電気絶縁膜60の作成方法(工程400)が以下の通り記載されている:

40

【0119】

a) 上記表面を以下を含有する溶液に接触させる

- プロトン性溶媒;
- 一以上のジアゾニウム塩;
- 一以上の、鎖状に重合可能な单量体であって前記プロトン性溶媒に溶解するもの;
- 一以上の、上記溶液のpHを7、好ましくは2.5より小さく調整することで前記ジアゾニウム塩を安定化させるのに十分な量の酸;

【0120】

b) ポテンショパルスモード又はガルバノパルスモード(potentio- or galvano-pulsed mode)により、上記表面に、80ナノメートル以上の、好ましくは100ナノメートル以

50

上、500ナノメートル以下の厚みを有する膜を形成するのに十分な持続時間の間、極性を持たせる；

【0121】

プロトン性溶媒は、水、好ましくは脱イオン水又は蒸留水、及び水酸化物からなる溶媒、特に1から4個の炭素原子を有するアルコール；2から4個の炭素原子を有するカルボン酸、特にギ酸及び酢酸並びにこれらの混合物からなる群から選ぶことが出来る。

【0122】

水は本発明のうち、ここで紹介する態様における好ましいプロトン性溶媒である。

【0123】

大まかに言えば、本発明の第一の態様に係る方法の実施に数多くのジアゾニウム塩、特に文献、国際公開第2007/099218号に記載のジアゾニウム塩を用いることが出来る。10

【0124】

このため、個別の性質を考慮し、ジアゾニウム塩を下記式(I)に記載の化合物より選ばれるアリルジアゾニウム塩とする。



【0125】

ここで、

- Aは一価の陰イオンを表す。
- Rはアリル基を表す。

20

【0126】

アリル基Rの例として、特に置換されていない、一置換体の、多置換体の芳香環又は複素芳香環の炭素構造であって、それぞれ3から8個の原子を有する、一又は二以上の芳香環又は複素芳香環を有し、ヘテロ原子としてN、O、S又はPから選ばれる構造をあげることが出来る；任意の置換基としてNO₂、CHO、ケトン、CN、CO₂H、NH₂、エステル及びハロゲン等の電子吸引基から選ばれるものが好ましい。

【0127】

パルスモードのエレクトログラフティング(商標)の手順を用いて本実施例の方法の他の態様も実施することで、かつこの個別の手順によりこれを可能にすることが出来る程度に実施することで、完全に予想外なことに、かつサイクリックボルタントリーによるエレクトログラフティングの手順と比較して、連続的かつ一様であり、成長速度論の上で産業利用上の制約に合致する膜を得ることを可能にする。30

【0128】

直前に説明した電気的な絶縁膜60を形成する方法はシリコン貫通ピアの形成に特に有用であり、特に3D集積回路において、銅の移動及び拡散を防止する隔膜層70で被覆し(工程500)、内部電気絶縁層を構築するのに有用である。

【0129】

上述の隔膜層70はそれ自身が湿式沈着法で作れるため有利であり、プロトン性の性質を有する液体の媒体中が好ましいのは自明である。

【0130】

40

かかる目的のため、国際公開第2010/001054号は半導体装置の被覆方法を開示しており(工程500)、かかる被覆法は、電気絶縁膜60となる第一層の形成及び銅の拡散に対する隔膜70となる第二層の形成からなり、第二層は以下の通り形成される：

【0131】

a) 第一層の表面において湿式法により第一層を形成し、金属又は金属合金、具体的にはニッケル又はコバルトの粒子、特にナノ粒子を含有する有機膜を得る工程

【0132】

b) 20nm以上の厚さを有する金属膜を形成可能な条件下で、膜60を、有機膜、及び一以上の還元剤に取り込んだ金属と同じ性質を有する一以上の金属塩を含有する溶液と接触させる工程；

50

【0133】

工程a)は上述の内層の開放された表面を、以下を含有する溶液に接触させることで実施できる：

【0134】

- 一以上の溶媒、好ましくはプロトン性溶媒；
- 一以上のジアゾニウム塩；
- 一以上の、鎖状に重合可能な単量体であってプロトン性溶媒に溶解するもの；
- 一以上の、上記ジアゾニウム塩から遊離基の実体の生成を可能にする化学的な開始剤。

【0135】

10

工程a)で用いられるプロトン性の溶媒及びジアゾニウム塩は内層に用いられたプロトン性の溶媒と同じ性質でもよい。

【0136】

またジメチルホルムアミド、アセトン又はジメチルスルホキシド等の非プロトン性の溶媒を用いて工程a)を実施することもできる。

【0137】

上述の遊離基によって鎖状に重合できる単量体はその性質上、様々なものがある。

【0138】

特に国際公開第2007/099218号に記載された単量体から選んでもよい。

【0139】

20

あるいは隔膜層70を以下の工程により形成してもよい：

【0140】

1. 以下の溶液により絶縁層の表面を活性化する：

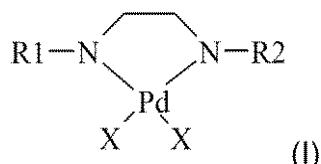
【0141】

i) 以下に示す群から選ばれる一又は二以上のパラジウム錯体からなる活性剤：

【0142】

・下記式(I)を有するパラジウム錯体：

【化3】



30

【0143】

ここで

- R1及びR2は同一で、かつH; CH₂CH₂NH₂; CH₂CH₂OHを表すものであり；若しくは

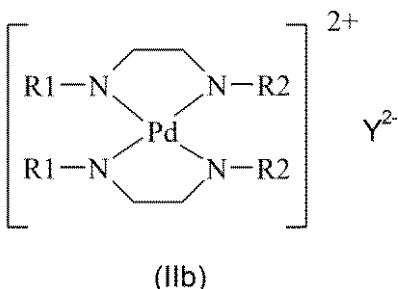
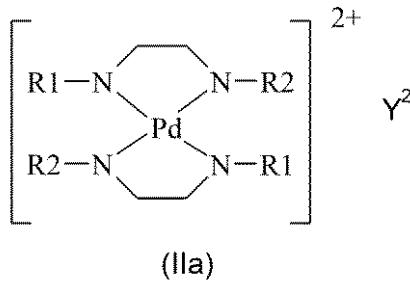
- R1はHを表し、かつR2はCH₂CH₂NH₂を表すものであり；若しくは
- R2はCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂を表し、かつR1はHを表すものであり；又は
- R2はCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂を表し、かつR1はHを表すものであり；
- XはCl⁻; Br⁻; I⁻; H₂O, NO₃⁻; CH₃SO₃⁻; CF₃SO₃⁻; CH₃-Ph-SO₃⁻; CH₃COO⁻からなる群から選ばれるリガンドを表す；

40

【0144】

・下記式(IIa)又は(IIb)を有するパラジウム錯体：

【化 4】



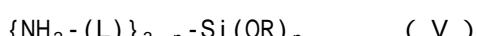
[0 1 4 5]

ここで：

- R₁ 及び R₂ は上記のとおり定義され、かつ
 - Y は下記からなり、二価の負電荷を備える対イオンを表す：
 - ・いずれも Cl⁻ ; PF₆⁻ ; BF₄⁻ ; NO₃⁻ ; CH₃SO₃⁻ ; CF₃SO₃⁻ ; CH₃C₆H₄SO₃⁻ ; CH₃COO⁻ からなる群から選ばれる 2 個の一価陰イオン；又は
 - ・二価の陰イオン、好ましくは SO₄²⁻ ;

[0 1 4 6]

i i) 下記一般式を有する—又は複数のオルガノシランからなる二官能の有機結合剤：
i i i)



[0 1 4 7]

ここで・

- L は CH_2 ; CH_2CH_2 ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - 及び $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ からなる群から選ばれるスペーサーであり；
 - R は CH_3 , CH_3CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ からなる群から選ばれる基であり；かつ
 - n は 1 , 2 又は 3 に等しい整数である。

[0 1 4 8]

上記活性剤及び結合剤を溶解するのに適した一又は複数の溶媒からなる溶媒系

【0149】

2. 活性化された表面に導電層を無電解沈着 (electrolessly depositing) させる。

[0 1 5 0]

実施形態になら、上記溶液が0.5体積%以下、好ましくは0.2体積%以下、より好ましくは0.1体積%以下の水を含むものとする。

[0 1 5 1]

活性剤の濃度は 10^{-6} M以上、 10^{-2} M以下、好ましくは 10^{-5} M以上 10^{-3} M以下、さらに好ましくは 5×10^{-5} M以上 5×10^{-4} M以下とし、かつ結合剤の濃度は 10^{-5} M以上 10^{-1} M以下、好ましくは 10^{-4} M以上 10^{-2} M以下、さらに好ましくは 5×10^{-4} M以上 5×10^{-3} Mとする。

【 0 1 5 2 】

上記二官能の有機結合剤は式(Ⅴ)を有する一又は複数のオルガノシランからなることが好ましく、

【 0 1 5 3 】

ここで、
- L は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - であり、 R は CH_3 である (APTMS、(3-アミノプロピル)トリメト

- 若しくは L は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - であり、 R は CH_3 である (APTES、(3-アミノプロピル)

- 又は L は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ であり、 R は CH_3 である (DATMS 又は DAMO) 、 (3 - (2 - ア

ミノエチルア

0 1 5 4]

ルコール類、例えばモノエチル - ジエチレングルコール等のエチレングリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、ジオキサン及びトルエンからなる群から選ばれる一又は二以上の溶媒からなるものでもよい。

【0155】

最後に、活性剤は以下のものからなる群から選択される一又は二以上のパラジウム錯体からなることが好ましい：

【0156】

- 上記式(I)を有する錯体であって：

【0157】

- R1はHであり、R2はCH₂CH₂NH₂であり、XはC1であり、(ジエチレントリアミン)(ジクロロ)パラジウム(I I)と呼ばれる錯体；

- R1及びR2は同一でかつCH₂CH₂OHであり、かつXはC1であり、(N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン)-(ジクロロ)パラジウム(I I)と呼ばれる錯体；

【0158】

- 上記式(I I a)を有する錯体であって：

- R1はHであり、R2はCH₂CH₂NH₂であり、Yは2個のC1であり、トランス-ビス(ジエチレントリアミン)パラジウム(I I)と呼ばれる錯体；

【0159】

- 上記式(I I b)を有する錯体であって：

- R1はHであり、R2はCH₂CH₂NH₂であり、Yは2個のC1であり、シス-ビス(ジエチレントリアミン)パラジウム(I I)と呼ばれる錯体；

【0160】

上記は5×10⁻⁵ M以上5×10⁻⁴ M以下の濃度で含まれる。

【0161】

より詳細な情報として、仏国特許出願公開第2950634号の記載を参照することが出来る。

【0162】

上述の二層の被覆(絶縁体/隔膜層)を形成する方法は貫通ビア50の形成に特に有用であり、特に集積回路では、内部構造を形成するため任意に銅シード層80と共に被覆することができるので、貫通ビアの金属被覆をすることが出来る。

【0163】

上述の銅シード層80は湿式の沈積方法で、好ましくは液体の媒体中で形成することができる。

【0164】

かかる目的のため、国際公開第2010/001054号は半導体基板の被覆方法を開示しており(工程500)、かかる被覆法は電気絶縁膜60となる内部の第一層の形成、銅の拡散に対する隔膜70となる第二層の形成、及び第三層として外部の銅シード層80の形成からなり、銅シード層80は第二層の開放された表面に以下の溶液に接触させることで形成する：

【0165】

- 一以上の溶媒；
- 濃度約14 mM以上、約120 mM以下の銅イオン；
- エチレンジアミン；
- 銅に対するエチレンジアミンのモル比は1.80以上、2.03以下；
- 上記組成のpHは6.6以上、7.5以下。

【0166】

b)上記第二層の開放された表面を上記第三層の形成に充分な持続時間を持って極性を有するようにする；

【0167】

10

20

30

40

50

当然のことながら、かかる工程によりビア 50 の金属被覆を行うことが出来る。

【0168】

上記工程において溶液を用いることで銅シード層 80 の基板に対する被覆率は、ビアの最も重要な部分も含めて、特に高く(99%より大きい)することが可能であり、その構造が高い寸法(high form factor)(縦横比が3:1よりも大きい、又は10:1以上、15:1以下の桁であっても)及び比較的大きいビアの容積(0.810¹ μm³以上510⁶ μm³以下)を有していても、これが出来る。このため、これらの溶液は工業規模での利用に完全に適合する。

【0169】

工程 Cにおいて用いる溶液の好ましい態様の一つとして、16 mM以上、64 mM以下の銅イオンを含むものがある。

【0170】

溶液の他の好ましい態様として銅イオンのエチレンジアミンに対するモル比が1.96以上、2.00以下のものがある。

【0171】

その後、通常の方法に従い、貫通ビアに銅を充填し金属被覆してもよい。

【0172】

また、仏国特許出願公開第1054668号に従い、直接、ビア(絶縁層60及び隔膜層60で被覆されたのみ)を充填することで隔膜層70をシード層80で被覆せずに貫通ビアを金属被覆してもよい。

20

【0173】

上記の目的のため、以下を含有する組成物を用いた銅の電気沈着によりビアを金属被覆する:

- 銅イオン、濃度45 mM以上、1500 mM以下の、好ましくは45 mM以上、500 mM以下の、より好ましくは100 mM以上、300 mM以下の銅イオン;
- 銅の錯化剤、2以上、4以下のアミノ基を有する芳香族ポリアミンを含む群の内の一以上の構成要素を備え、45 mM以上、3000 mM以下の、好ましくは45 mM以上、1500 mM以下の、より好ましくは300 mM以上、900 mM以下の濃度の銅の錯化剤;

【0174】

30

銅の錯化剤は例えば、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンジアミン又はジプロピレントリアミンでもよく、エチレンジアミンが好ましい。

【0175】

- 銅及び上記銅の錯化剤のモル比は0.1以上、5以下、好ましくは0.1以上、1以下、より好ましくは0.2以上、0.4以下である;

- チオジグリコール酸、濃度1 mg/L以上、500 mg/L以下のチオジグリコール酸;

- 任意に、緩衝系、特に濃度0.1 M以上、3 M以下の硫酸アンモニウムを加えてよい。

【0176】

40

実施形態にならい、溶媒は水であり、銅イオンは硫酸銅(II)に由来する。

【実施例2】

【0177】

湿式エッティング工程後の基板(大きさ4×4 cmの試験片)を超音波槽(320 W、35 kHz)中の脱イオン水で洗浄し、一部改変したピラニア溶液(H₂O₂ 60 mL + 純粋な硫酸15 mL + 100 ppmのフッ化水素溶液1 mL)にて3分間、同様に超音波槽内で(320 W、35 kHz)処理する。テフロン(登録商標)の容器又は装置が必要である。試験片は最後に脱イオン水で予備湿潤化し、P4VP(ポリ4-ビニリピリジン)のエレクトログラフティングに供する。

【0178】

50

本実施例に用いるエレクトログラフティング溶液は水溶液であり、4-ビニルピリジン(4-V P; 4×10^{-2} モル)5 mLを1M塩酸95mLに添加し、さらに市販の4-ニトロベンゼンジアゾニウム塩(D N O₂; 1×10^{-3} モル)236mgを更に加えて調製する。

【0179】

上述の方法により、導体又は半導体材料、特にシリコン製の、新しい構造を有するウェーハーを製造することが出来る。

【0180】

[手順]

シリコン基板上でエレクトログラフティングを実施するために以下からなるシステムを用いる:

【0181】

所定の速度で回転する手段を備え、基板、作動電極として用いられるように構築された部品を支持する形状を有する試料保持器;

対になる電極として用いる炭素シート;

安定した電源及び電気接続装置。

【0182】

シリコン基板の表面に対するP4VPのエレクトログラフティングは、前もって毎分40回転以上、100回転以下(例えば毎分60回転)の回転を始めた基板に、約10分以上、30分以下の所定の持続時間(例えば15分)中、「パルス電圧」電気化学的手順を実施することで行う。

【0183】

0.01秒以上、2秒以下(例えば0.6秒)の全期間P;

0.01秒以上、1秒以下(例えば0.36秒)の、極性を有する時間T、この間、5V以上、20V以下の電位差を基板の表面に持たせる(例えば陰極の電位が-17V);及び

Tオフと呼ばれる、電位0の休止期間、0.01秒以上、1秒以下(例えば0.24秒)の持続時間。

【0184】

当然のことながら、本エレクトログラフティング工程の持続時間は、絶縁層60の重合体の所望の厚みに依拠する。

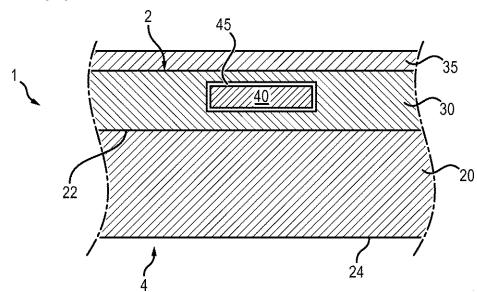
【0185】

一旦エレクトログラフティングが終わったのち、初めは水で、その後ジメチルホルムアミド(D M F)で、最後にもう一度脱イオン水で、試料を数回洗浄する。不活性雰囲気中で、典型例として250、10分間、試料の乾燥を実施する。

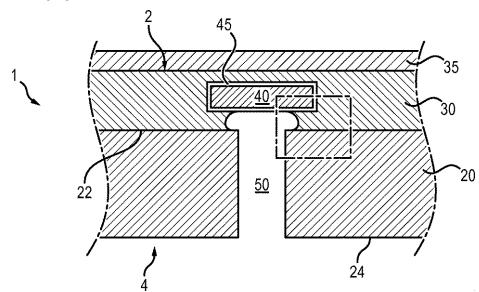
【0186】

その後、担体35を半導体構造1から取り外す。

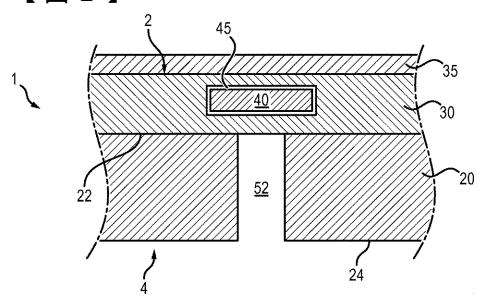
【図1】



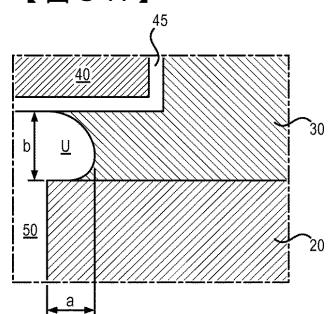
【図3】



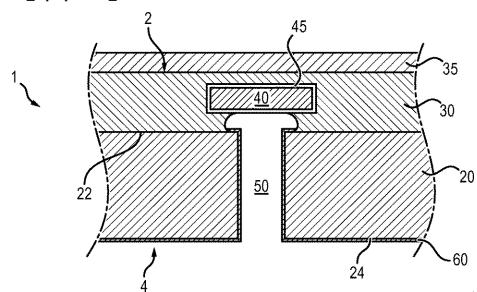
【図2】



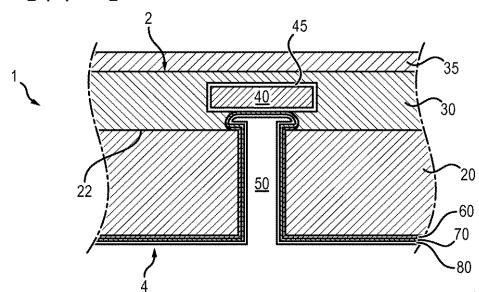
【図3A】



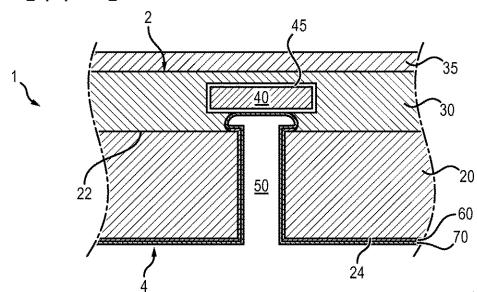
【図4】



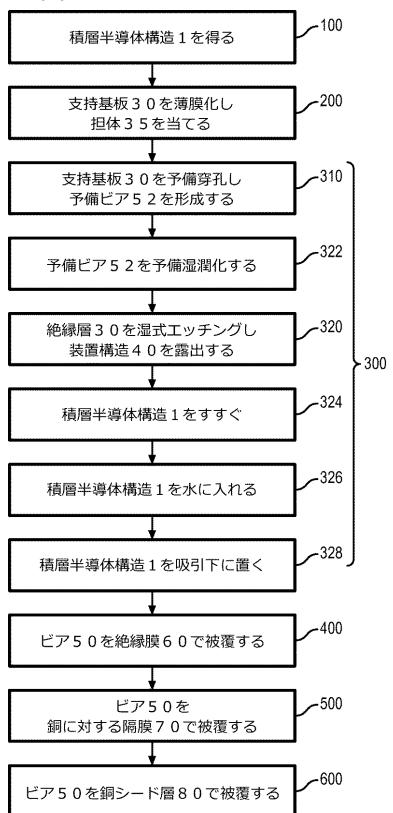
【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.CI.		F I		
C 2 3 C	18/38	(2006.01)	C 2 5 D	7/12
C 2 3 C	18/42	(2006.01)	H 0 1 L	21/288
C 2 5 D	7/12	(2006.01)	H 0 1 L	21/308
H 0 1 L	21/288	(2006.01)	H 0 1 L	21/90
H 0 1 L	21/308	(2006.01)	H 0 1 L	25/08
H 0 1 L	25/065	(2006.01)		E
H 0 1 L	25/07	(2006.01)		E
H 0 1 L	25/18	(2006.01)		P
				C

合議体

審判長 深沢 正志
審判官 加藤 浩一
審判官 大嶋 洋一

(56)参考文献 特開2010-205921(JP, A)
特開2010-129952(JP, A)
国際公開第2010/044741(WO, A1)
特開昭55-91131(JP, A)
特開2002-252167(JP, A)
特開2009-16406(JP, A)
米国特許出願公開第2010/0003808(US, A1)
国際公開第2011/039310(WO, A1)
特開平5-230687(JP, A)
特表2009-509045(JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01L21/28-21/288
H01L21/306-21/3063
H01L21/308
H01L21/3205-21/3213
H01L21/44-21/445
H01L21/465-21/467
H01L21/768
H01L23/52-23/522
H01L25/00-25/18
H01L29/40-29/49
H01L29/872
C23C18/00-20/08
C25D5/00-9/12
C25D13/00-21/22