(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-139516
(P2005-139516A)
(43)公開日　平成17年6月2日(2005.6.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C25D 3/38	C25D 3/38	101	4K023
C25D 7/12	C25D 7/12		4K024
C25D 21/12	C25D 21/12	C	4M104
H01L 21/288	H01L 21/288	E	5F033
H01L 21/3205	H01L 21/88	B	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 11 頁）

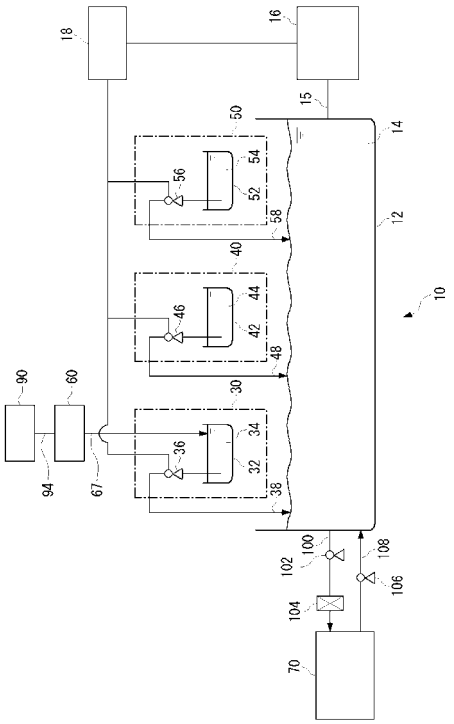
(21)出願番号　特願2003-377719 (P2003-377719)
(22)出願日　平成15年11月7日 (2003.11.7)

(71)出願人　000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町１１番１号
(71)出願人　000120386
荏原ユージライト株式会社
東京都台東区台東４丁目１９番９号
(74)代理人　230104019
弁護士　大野　聖二
(74)代理人　100106840
弁理士　森田　耕司
(74)代理人　100105991
弁理士　田中　玲子
(74)代理人　100114465
弁理士　北野　健

最終頁に続く

(54)【発明の名称】めっき方法およびめっき装置

(57)【要約】
【課題】　銅めっき膜中に取り込まれる塩素イオンを減少させる。
【解決手段】　含窒素高分子化合物を含むレベラを用いる銅めっき方法において、めっき処理前にあらかじめレベラを脱塩素処理することを特徴とする銅めっき方法を用いる。
このときの脱塩素処理は、含窒素高分子化合物１ｇに対する塩素イオンの重量比が０．１ｇ以下となるように行う。
さらに、めっき液調整槽、レベラを脱塩素処理する脱塩素装置、脱塩素処理されたレベラをめっき液調整槽に供給するレベラ供給部、およびめっき処理部を備えためっき装置を用いる。
【選択図】　図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
含窒素高分子化合物を含むレベラを用いる銅めっき方法において、めっき処理前にあらかじめレベラを脱塩素処理することを特徴とする銅めっき方法。
【請求項２】
前記脱塩素処理により、含窒素高分子化合物１ｇに対する塩素イオンの重量比を０．１ｇ以下とすることを特徴とする、請求項１に記載の銅めっき方法。
【請求項３】
前記脱塩素処理により、レベラに含まれる塩素イオン濃度を１ｇ／Ｌ以下とすることを特徴とする、請求項１または２に記載の銅めっき方法。
【請求項４】
脱塩素処理が、沈殿もしくは電気分解により行われる、請求項１ないし３のいずれかに記載の銅めっき方法。
【請求項５】
含窒素高分子化合物１ｇに対する塩素イオンの重量比が０．１ｇ以下である、含窒素高分子化合物を含む銅めっき用レベラ。
【請求項６】
めっき液調整槽、レベラを脱塩素処理する脱塩素装置、脱塩素処理されたレベラをめっき液調整槽に供給するレベラ供給部、およびめっき処理部を備えためっき装置。
【請求項７】
基板表面のシード層上に電気めっきにより金属膜を成膜するめっき装置であって、ロード・アンロード部、基板搬送装置、洗浄ユニット、めっき槽、めっき槽へめっき液を供給するめっき液調整槽、添加剤の濃度を測定する濃度測定部、レベラを脱塩素処理する脱塩素装置、脱塩素処理されたレベラをめっき液へ供給するレベラ供給部を備え、該濃度測定部はめっき液中のレベラ濃度を測定し、その測定された結果に基づいて該レベラ供給部が脱塩素処理されたレベラをめっき液に添加することを特徴とするめっき装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、銅めっき方法、さらに詳しくは、脱塩素処理されたレベラを用いる銅めっき方法およびそれに用いるレベラ、めっき装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、半導体基板上に配線する回路の形成材料としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられている。しかし、集積度の向上に伴い、より高い導電性を有する材料が求められるようになってきた。そして、この要求を満たす材料として銅が注目され、めっき処理により銅を基板上に形成することが行われている。
【０００３】
そして、均一なめっき膜を得るために、銅めっきにおいては、界面活性剤、不飽和有機化合物、塩素イオン等の種々の添加剤が用いられている。これらの添加剤の中で、塩素イオンは、アノードの溶解と光沢剤の作用を助けるために必要であると言われている（非特許文献１）。また、添加剤の中には、めっき成長を平坦化させるレベラと呼ばれるものがあり、これらのレベラとしては、含窒素高分子化合物が一般的に用いられている。そして、これらの含窒素高分子化合物は、溶解性を向上させるために、３級窒素、または４級窒素の塩として塩酸塩の形態で供給されるものが多く、したがってレベラには、含窒素高分子化合物の他に塩素イオンが含まれることとなる。
【０００４】
上記のように、塩素イオンは、めっき液において重要な役割を果たすものである一方、

銅めっきされためっき膜中に塩素イオンが取り込まれた場合、導電性が低下するという問題があった。さらに塩素イオンは、腐食性を有しているため、めっきされた配線の腐食、劣化が生じるという問題もあった。

【非特許文献１】「めっき教本」　電気鍍金研究会編、日刊工業新聞社、ｐ７６

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の課題は、めっき膜中に取り込まれる塩素イオンを減少させることにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、後述するように、めっき膜中に取り込まれる塩素イオンは、めっき液に意図して添加される塩素イオンに由来するものではなく、レベラに含まれる微量の塩素イオンに由来するものであることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００７】

即ち、本発明は、含窒素高分子化合物を含むレベラを用いる銅めっき方法において、めっき処理前にあらかじめレベラを脱塩素処理することを特徴とする銅めっき方法である。

【０００８】

また、本発明は、含窒素高分子化合物１ｇに対する塩素イオンの重量比が０．１ｇ以下である、含窒素高分子化合物を含む銅めっき用レベラである。

【０００９】

さらに、本発明は、めっき液調整槽、レベラを脱塩素処理する脱塩素装置、脱塩素処理されたレベラをめっき液調整槽に供給するレベラ供給部、およびめっき処理部を備えためっき装置である。

【００１０】

また、本発明は、基板表面のシード層上に電気めっきにより金属膜を成膜するめっき装置であって、ロード・アンロード部、基板搬送装置、洗浄ユニット、めっき槽、めっき槽へめっき液を供給するめっき液調整槽、添加剤の濃度を測定する濃度測定部、レベラを脱塩素処理する脱塩素装置、脱塩素処理されたレベラをめっき液へ供給するレベラ供給部を備え、該濃度測定部はめっき液中のレベラ濃度を測定し、その測定された結果に基づいて該レベラ供給部が脱塩素処理されたレベラをめっき液に添加することを特徴とするめっき装置である。

【発明の効果】

【００１１】

本発明の銅めっき方法、レベラ、またはめっき装置を用いることにより、銅めっき膜中に取り込まれる塩素イオンを減少させることができ、銅めっき配線の腐食、劣化を少なくすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

通常銅めっきに用いられるレベラは、めっき成長を平坦化させるために用いられるものであり、一般的に含窒素高分子化合物を含むものである。ここで用いられる含窒素高分子化合物としては、分子内に窒素分子を含んだ高分子化合物であれば特に制限はないが、例えば、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアリルジメチルアンモニウム、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアミジン、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン酸等を挙げることができる。これらの含窒素高分子化合物は、水への溶解性を向上させるために、３級窒素または４級窒素の塩として、塩酸塩の形態とされている。したがって、レベラには、含窒素高分子化合物と塩素イオンが含まれることとなる。

【００１３】

通常これらのレベラは、水溶液として提供され、その中には、一般的に含窒素高分子化合物が５～２０ｇ／Ｌ、塩素イオンが３～１０ｇ／Ｌ程度含まれている。

【００１４】
そして、これらのレベラをめっき液に添加し、めっき液中に含まれる含窒素高分子化合物が通常５～２０ｍｇ／Ｌとなるように調整される。このとき、レベラに含まれる塩素イオンもめっき液中にキャリーオーバーとして溶解することとなり、その濃度は、通常数ｍｇ／Ｌとなる。
【００１５】
一方、銅めっきに用いられる他の添加剤として、塩素イオンがある。この塩素イオンは、アノードの溶解と光沢剤の作用を助けるために必要であると言われており、めっき液中に通常４０～８０ｍｇ／Ｌ添加される。
【００１６】
このように、レベラからのキャリーオーバーとしてめっき液に持ち込まれる塩素イオンの量は、アノードの溶解と光沢剤の作用を助けるためにめっき液に添加される塩素イオンの量と比べ非常に少なく、これらのキャリーオーバーとして持ち込まれる塩素イオンは、めっき処理に影響を及ぼさないと考えられてきた。
【００１７】
しかし、後述する実施例に示すように、レベラからのキャリーオーバーとしてめっき液に持ち込まれる塩素イオンが、めっき膜中に優先的に取り込まれることが本発明者らの研究により明らかとなった。したがって、レベラに含まれる塩素イオンを脱塩素処理することにより、めっき膜に取り込まれる塩素イオンを減少させることができることとなる。
【００１８】
本発明に用いるレベラの脱塩素処理方法としては、塩素イオンを減少させることができるものであれば特に制限はないが、沈殿または電気分解によるものが好ましい。
【００１９】
沈殿による脱塩素処理方法としては、例えば、式（Ｉ）で示されるように、硝酸銀などの塩素イオンと難溶性の塩を形成する物質をレベラに添加することにより行うことができる。
【化１】

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + NO_3^- \qquad (I)$$

【００２０】
電気分解による脱塩素処理方法としては、例えば、式（ＩＩ）で示されるように、アノードにおいて塩素ガスとして除去するものを挙げることができる。
【化２】

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e^- \qquad (II)$$

【００２１】
本発明に用いる脱塩素処理後のレベラに含まれる塩素イオンの濃度としては、含窒素高分子化合物１ｇに対して、０．１ｇ以下であることが好ましく、０．０５ｇ以下であることがより好ましく、０．０１ｇ以下であることが最も好ましい。塩素イオンの濃度が、含窒素高分子化合物１ｇに対して０．１ｇを超えると、めっき膜中に取り込まれる塩素イオンが多くなる場合がある。
【００２２】
また、本発明に用いる脱塩素処理後のレベラに含まれる塩素イオンの濃度としては、１ｇ／Ｌ以下であることが好ましい。この濃度を超えると、めっき膜中に取り込まれる塩素イオンが多くなる場合がある。
【００２３】
以下、図面を参照して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの図面に限定されるものではない。

【００２４】
本発明のめっき方法、めっき用レベラおよびめっき装置は、主として、半導体基板のめっき面に電解銅めっきを施して、銅層からなる配線を形成するために使用される。まず、ここでめっき工程の一例を図１を参照して説明する。
【００２５】
半導体基板Ｗには、図１（ａ）に示すように、半導体素子が形成された基板１上の導電層１ａの上に、SiO_2からなる絶縁膜２が堆積され、リソグラフィ・エッチング技術によりコンタクトホール３と配線用の溝４が形成され、その上にＴｉＮ等からなるバリア層５、さらにその上に電解めっきの供給層としてシード層７が形成されている。
【００２６】
そして、図１（ｂ）に示すように、前記半導体基板Ｗの表面に銅めっきを施すことで、基板１のコンタクトホール３および溝４内に銅を充填させると共に、絶縁膜２上に銅層６を堆積させる。その後、化学的機械研磨（ＣＭＰ）により、絶縁膜２上の銅層６を除去して、コンタクトホール３および配線用の溝４に充填させた銅層６の表面と絶縁膜２の表面とをほぼ同一平面にする。これにより、図１（ｃ）に示すように銅層６からなる配線が形成される。
【００２７】
図２は、本発明のめっき装置１０の一例を示す図である。図２に示すように、本発明のめっき装置１０は、めっき液１４を収容するめっき液調整槽１２、めっき液調整槽１２にそれぞれ、配管１５を介してつながる濃度測定部１６、配管４８を介してつがなるキャリア供給部４０、配管５８を介してつながる界面活性剤供給部５０、配管３８を介してつながるレベラ供給部３０を備え、さらにレベラ供給部３０に配管６７を介してつながる脱塩素装置６０、脱塩素装置６０に配管９４を介してつながるレベラ原料槽９０を備え、また、濃度測定部１６、レベラ供給部３０、キャリア供給部４０、界面活性剤供給部５０にそれぞれつながる制御部１８を備え、さらに、めっき液調整槽１２と配管１００、ポンプ１０２、フィルタ１０４、および、配管１０８、ポンプ１０６をそれぞれ介してつながるめっき処理部７０から構成されている。
また、図２に示すように、レベラ供給部３０は、脱塩素されたレベラ３４を収容したレベラ槽３２、制御部１８と接続するポンプ３６を、キャリア供給部４０は、キャリア４４を収容したキャリア槽４２、制御部１８と接続するポンプ４６を、界面活性剤供給部５０は、界面活性剤５４を収容した界面活性剤槽５２、制御部１８と接続するポンプ５６を、それぞれ備えている。
【００２８】
図３は、脱塩素装置６０およびレベラ原料槽９０の一例を示す図である。図３に示すように、脱塩素装置６０は、脱塩素槽６２、カソード６４、アノード６５、撹拌子６６を備えている。また、レベラ原料槽９０は、レベラ原料９２を収容し、配管９４、ポンプ９６を介して脱塩素槽６２とつながっている。
【００２９】
図４は、めっき処理部７０の一例を示す図である。図４に示すように、めっき槽７６には、めっき液１４が収容され、めっき液１４には、治具に装着された基板Ｗとアノード７２とが対向して配置され、基板Ｗとアノードとの間には電源７４が接続され、めっき槽７６は、配管１００および配管１０８につながっている。
【００３０】
図５は、めっき処理部５０の一例の全体平面図である。図５に示すように、このめっき処理部７０は、内部に複数の基板Ｗを収納する四基のロード・アンロード部８０と、めっき処理およびその付帯処理を行う四基のめっき施工装置８２と、ロード・アンロード部８０とめっき施工装置８２との間で基板Ｗの受渡を行う二基の搬送ロボット８４、８５と、二基のベベル・裏面洗浄ユニット８６、８６と、一基の膜厚測定装置８７と、基板仮置台８８とを備えている。ここで、めっき施工装置８２は、一部図示を省略するが、各々配管１００および１０８につながっている。なお、図５において、搬送ロボット８４、８５は

、本発明の基板搬送装置を構成する。

【００３１】

なお、図２に記載のめっき液調製に関するすべての装置を図５のめっき処理部の枠内に収容し、一体となるように構成してもよい。

【００３２】

本発明のめっき装置は、上記のように構成されており、以下その作用について説明する。

レベラ原料槽９０に保持されている脱塩素処理前のレベラ原料９２は、配管９４を介してポンプ９６により脱塩素装置６０に送られ、脱塩素処理が行われる。脱塩素槽６２に投入されたレベラ原料９２は、撹拌子６６により均一に撹拌される。そして、アノード６５、カソード６４に電圧が印加されると、式（ＩＩ）で示す反応がアノード６５で起こり、塩素ガス（Cl_2）が発生する。これにより、レベラの脱塩素処理が行われる。脱塩素処理後のレベラ３４は、配管６７を介してポンプ６９により、レベラ供給部３０のレベラ槽３２に送られる。

【化２】

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e^- \qquad (II)$$

【００３３】

めっき液調整槽１２に収容されているめっき液１４は、濃度測定部１６に送られ、レベラ、キャリア、界面活性剤の各々の添加剤の濃度が測定される。次に、各々の添加剤の測定結果は、制御部１８に送られ、ここであらかじめ設定した管理濃度よりも各々のめっき液成分の濃度が低い場合は、対応するレベラ供給部３０、キャリア供給部４０、界面活性剤供給部５０からそれぞれ脱塩素処理されたレベラ３４、キャリア４４、界面活性剤５４がめっき液調整槽１２に、それぞれポンプ３６、４６、５６により、配管３８、４８、５８を介して供給され、各々の添加剤が管理濃度範囲内になるように制御部１８により制御される。

【００３４】

そして、このように添加剤濃度が管理されためっき液１４は、配管１００を介してポンプ１０２により、フィルタ１０４を通過して、めっき処理部７０に送られ、めっき槽７６またはめっき施工装置８２において基板Wのめっき処理に用いられる。めっき処理により、界面活性剤、キャリア、レベラが消費されて、これらの濃度が低下しためっき液が、再び、配管１０８を介してポンプ１０６により、めっき液調整槽１２に戻される。

【００３５】

次に、めっき処理部７０の作用について説明する。まず、めっき処理部７０の一例として、図４において、添加剤濃度の管理されためっき液１４が配管１００を介して、ポンプ１０２により、フィルタ１０４を通過してめっき槽７６に供給される。そして、電源７４によりアノード７２および基板Ｗ間に電圧が印加されることにより、基板Ｗ表面に銅めっきが形成される。そして、めっき処理後のめっき液は、配管１０８を介してポンプ１０６により、再びめっき液調製槽１２に戻される。

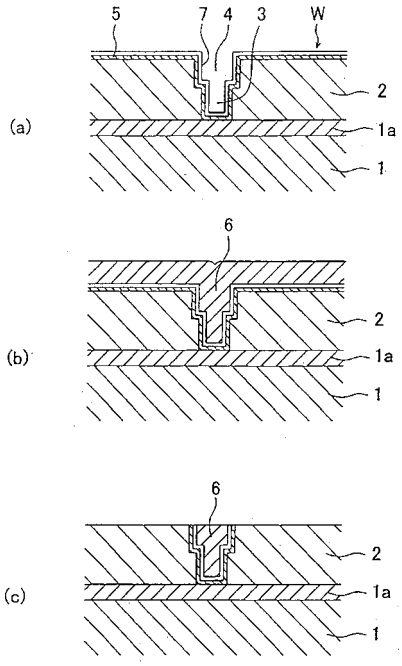
【００３６】

また、めっき処理部７０の他の例として、図５において、何れかのロード・アンロード部８０に装着したウエハカセットからめっき処理前の基板Ｗを搬送ロボット８４が取り出し、この基板Ｗを膜厚測定装置８７に搬送することでめっき前の基板Ｗのめっき膜厚を測定する。次に膜厚測定装置８７内の基板Ｗを搬送ロボット８４が取り出して基板仮置台８８に載置する。次にもう一方の搬送ロボット８５のハンドが基板仮置台８８上の基板Ｗを取り出して被めっき面を上向きにした状態で、何れかのめっき施工装置８２に設けた基板搬出入口からその内部に搬入する。そして、めっき液調整槽１２から添加剤濃度の管理されためっき液１４が、配管１００を介してポンプ１０２により、フィルタ１０４を通過してめっき施工装置８８に供給され、めっき処理が行われる。めっき処理後のめっき液は、

配管１０８を介してポンプ１０６により、再びめっき液調整槽１２に戻される。
【００３７】
めっき処理が終了後、搬送ロボット８５によって基板Ｗをめっき施工装置８５から取り出される。取り出された基板Ｗは、何れか一方のベベル・裏面洗浄ユニット８６に搬送されて洗浄・乾燥された後、搬送ロボット８５によって基板仮置台８８に載置され、搬送ロボット８４によって膜厚測定装置８７に搬送されてめっき後の基板Ｗのめっき膜厚を測定した後、搬送ロボット８４によって何れかのロード・アンロード部８０に取り付けたウエハカセットに収納される。これによって、一枚の基板Ｗのめっき工程がすべて完了する。
【実施例１】
【００３８】
めっき膜中に取り込まれる塩素イオンがレベラ由来であることを確認するために、以下の試験を行った。
【００３９】
まず、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$を２００ｇ、H_2SO_4を１０ｇ、塩素イオンを６０ｍｇ、ポリエチレングリコール（分子量約３０００）を２００ｍｇ、ビス（３－スルホプロピル）ジスルフィドを５ｍｇ含むめっき液１Ｌを調製した。
【００４０】
これに、レベラとして脱塩素処理前のポリビニルピリジン４級アンモニウム塩酸塩を用い、めっき液中にポリビニルピリジンが１０ｍｇ／Ｌとなるようにめっき液に添加した。なお、脱塩素処理前のレベラには、ポリビニルピリジンが１６ｇ／Ｌ、塩素イオンが４ｇ／Ｌ含まれていた。このめっき液を用いてシリコンウエハに銅めっきを施した。
同様にして、レベラを添加しないめっき液を用いてシリコンウエハに銅めっきを施した。
【００４１】
次に、銅めっきを施したシリコンウエハをＳＩＭＳ（２次イオン質量分析装置）により、銅めっき膜中に取り込まれた塩素イオンを測定した。この結果、塩素イオンを含むレベラを用いた場合の銅めっき膜中に含まれる塩素イオンの量は、レベラを用いない場合とくらべ、約１０倍多いことが確認された。
【００４２】
したがって、レベラからのキャリーオーバーとしてめっき液に持ち込まれる塩素イオンが、めっき膜中に優先的に取り込まれることが明らかとなった。
【実施例２】
【００４３】
次に、実施例１で用いたレベラを脱塩素処理し、塩素イオン濃度を１ｇ／Ｌに減少させたレベラを製造した。
【００４４】
この脱塩素処理後のレベラを用いて、実施例１と同様のめっき液を用いて、シリコンウエハに銅めっきを施した。
【００４５】
この銅めっき膜中に取り込まれた塩素イオンを、実施例１と同様にＳＩＭＳにより測定することにより、銅めっき膜中の塩素イオン量が減少していることが確認できる。
【図面の簡単な説明】
【００４６】
【図１】図１は、めっき工程の一例を示す断面図である。
【図２】図２は、本発明のめっき装置の一例を示す図である。
【図３】図３は、本発明に用いる脱塩素装置およびレベラ原料槽の一例を示す図である。
【図４】図４は、本発明に用いるめっき処理部の一例を示す図である。
【図５】図５は、本発明に用いるめっき処理部の一例を示す図である。
【符号の説明】
【００４７】

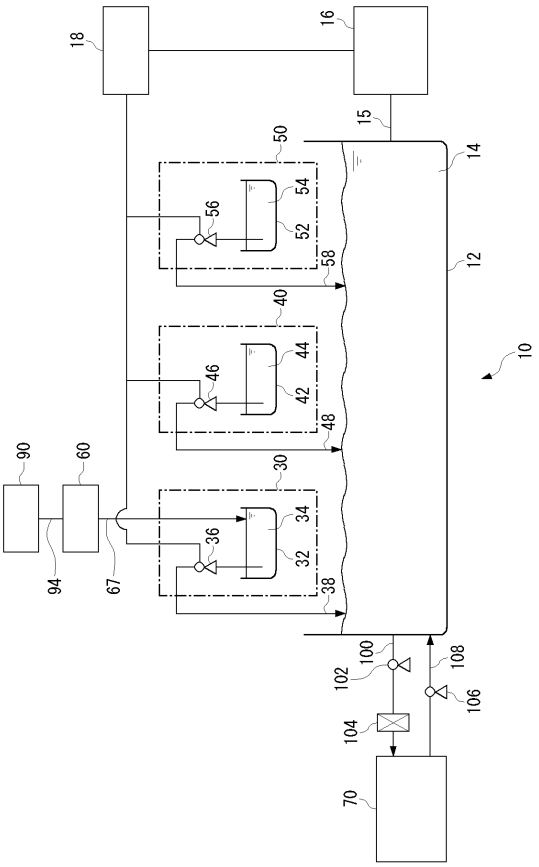
Ｗ　基板
１　基板
１ａ　導電層
２　絶縁膜
３　コンタクトホール
４　溝
５　バリア層
６　銅層
７　シード層
１０　めっき装置
１２　めっき液調整槽
１４　めっき液
１５　配管
１６　濃度測定部
１８　制御部
３０　レベラ供給部
３２　レベラ槽
３４　脱塩素されたレベラ
３６、４６、５６　ポンプ
３８、４８、５８　配管
４０　キャリア供給部
４２　キャリア槽
４４　キャリア
５０　界面活性剤供給部
５２　界面活性剤槽
５４　界面活性剤
６０　脱塩素装置
６２　脱塩素槽
６４　カソード
６５　アノード
６６　撹拌子
６７　配管
６９　ポンプ
７０　めっき処理部
７２　アノード
７４　電源
７６　めっき槽
８０　ロード・アンロード部
８２　めっき施工装置
８４、８５　搬送ロボット
８６　洗浄ユニット
８７　膜厚測定装置
８８　基板仮置台
９０　レベラ原料槽
９２　レベラ原料
９４　配管
９６　ポンプ
１００、１０８　配管
１０２、１０６　ポンプ
１０４　フィルタ

【図１】

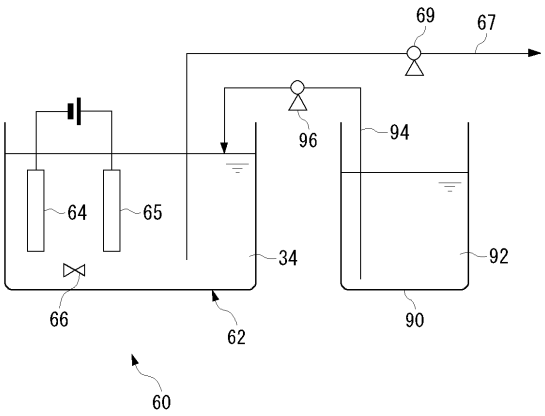


めっき工程の一例を示す図

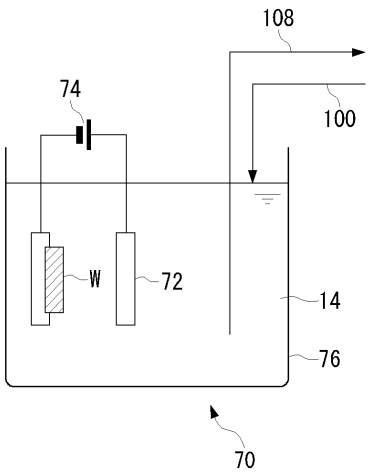
【図２】



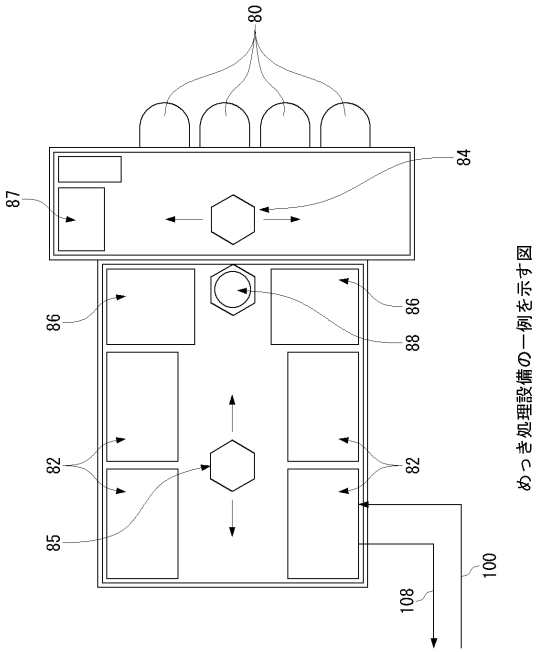
【図３】



【図４】



【図５】



めっき処理設備の一例を示す図

フロントページの続き

(72)発明者　佐保田　毅
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　中田　勉
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　三島　浩二
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　君塚　亮一
東京都台東区台東４丁目１９番９号　荏原ユージライト株式会社内

Ｆターム(参考) 4K023 AA01 AA19 BA06 CA01 CA09 CB32 DA02 DA06 EA01
4K024 AA09 AB01 AB08 AB19 BA11 BB12 BC10 CA02 CB26 DA10
FA05 GA02
4M104 BB04 BB30 DD52 FF18 FF22 HH12 HH20
5F033 HH11 HH33 JJ01 JJ11 JJ33 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07
PP27 QQ09 QQ37 QQ48 RR04 XX01 XX18