(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3836252号

(P3836252)

(45)発行日　平成18年10月25日(2006.10.25)　(24)登録日　平成18年8月4日(2006.8.4)

(51)Int.Cl.		F I		
C25D 5/10	(2006.01)	C25D	5/10	
C25D 7/12	(2006.01)	C25D	7/12	
H01L 21/288	(2006.01)	H01L	21/288	E
H01L 21/3205	(2006.01)	H01L	21/88	B

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-136152
(22)出願日　平成10年4月30日(1998.4.30)
(65)公開番号　特開平11-315385
(43)公開日　平成11年11月16日(1999.11.16)
審査請求日　平成16年2月3日(2004.2.3)

(73)特許権者　000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町１１番１号
(73)特許権者　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　100091498
弁理士　渡邊　勇
(74)代理人　100092406
弁理士　堀田　信太郎
(74)代理人　100102967
弁理士　大畑　進
(72)発明者　本郷　明久
東京都大田区羽田旭町１１番１号　株式会社　荏原製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】基板のめっき方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

バリア層で覆われた幅が１．０μｍ以下の微細窪みを有する半導体基板をピロリン酸銅めっき液中に浸漬させて、第１段めっき処理を行い、前記バリア層で覆われた微細窪みの壁面や底面に初期めっき膜を形成し、該初期めっき膜を形成した半導体基板を硫酸銅めっき液中に浸漬させて第２段めっき処理を行い、前記初期めっき膜の表面に表面めっき膜を形成することを特徴とする基板のめっき方法。

【請求項２】

前記硫酸銅めっき液として、硫酸銅１００～３００ｇ／ｌ、硫酸１０～１００ｇ／ｌの組成のものを使用することを特徴とする請求項１記載の基板のめっき方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板のめっき方法に係り、特に半導体基板に形成された配線用の窪みに銅（Ｃｕ）等の金属を充填する等の用途の基板のめっき方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、半導体基板上に配線回路を形成するためには、基板面上にスパッタリング等を用いて導体の成膜を行った後、さらにレジスト等のパターンマスクを用いたケミカルドライエッチングにより膜の不要部分を除去していた。

【０００３】
配線回路を形成するための材料としては、アルミニウム（Ａｌ）又はアルミニウム合金が用いられていた。しかしながら、半導体の集積度が高くなるにつれて配線が細くなり、電流密度が増加して熱応力や温度上昇を生じる。これはストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションによってＡｌ等が薄膜化するに従いさらに顕著となり、ついには断線或いは短絡等のおそれが生じる。
【０００４】
そこで、通電による過度の発熱を避けるため、より導電性の高い銅などの材料を配線形成に採用することが要求されている。しかしながら、銅又はその合金はドライエッチングが難しく、全面を成膜してからパターンを形成する上記の方法の採用は困難である。そこで、予め所定パターンの配線用の溝を形成しておき、その中に銅又はその合金を充填する工程が考えられる。これによれば、膜をエッチングにより除去する工程は不要で、表面段差を取り除くための研磨工程を行えばよい。また、多層回路の上下を連絡するプラグと呼ばれる部分も同時に形成することができる利点がある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、このような配線溝或いはプラグの形状は、配線幅が微細化するに伴いかなりの高アスペクト比（深さと幅の比）となり、スパッタリング成膜では均一な金属の充填が困難であった。また、種々の材料の成膜手段として気相成長（ＣＶＤ）法が用いられるが、銅又はその合金では、適当な気体原料を準備することが困難であり、また、有機原料を採用する場合には、これから堆積膜中へ炭素（Ｃ）が混入してマイグレーション性が上がるという問題点があった。
【０００６】
そこで、基板をめっき液中に浸漬させて無電解又は電解めっきを行なう方法が提案されている。係るめっきによる成膜では、高アスペクト比の配線溝を均一に金属で充填することが可能となる。
【０００７】
ここに、例えば電解銅めっきにあっては、めっき液として、その組成に硫酸銅と硫酸を含む硫酸銅めっき液が一般に使用されている。しかし、基板の微細窪みの周囲及び底面は、一般にＴｉＮやＴａＮ等のバリア層で覆われており、このバリア層のシート抵抗値が前記硫酸銅めっき液の抵抗値に比べて非常に大きく、このため、硫酸銅めっき液を使用しためっき処理でバリア層で覆われた微細窪み内に銅を充填すると、密着力に乏しいめっき膜ができてしまうといった問題があった。
【０００８】
一方、層状析出性の性質から、密着性に優れたピロリン酸銅めっき液を使用することも広く行われているが、このピロリン酸めっき液は、レベリング性に劣り、このため、ピロリン酸銅めっき液を使用しためっき処理で微細窪み内に銅を充填すると、微細窪みの入口が先に塞がれて、いわゆる空孔（ボイド）が生じやすくなるといった問題があった。
【０００９】
本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、微細な配線用の溝等の微細窪みに銅又は銅合金等の電気抵抗の小さい材料を隙間なく均一に、かつ表面を平坦に充填できるようにした基板のめっき方法を提供することを目的とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明の基板のめっき方法は、バリア層で覆われた幅が１．０μｍ以下の微細窪みを有する半導体基板をピロリン酸銅めっき液中に浸漬させて、第１段めっき処理を行い、前記バリア層で覆われた微細窪みの壁面や底面に初期めっき膜を形成し、該初期めっき膜を形成した半導体基板を硫酸銅めっき液中に浸漬させて第２段めっき処理を行い、前記初期めっき膜の表面に表面めっき膜を形成することを特徴とする。すなわち、バリア層が形成された微細窪みを有する基板に電解めっきを施して該微細窪みに金属を充填する基板のめっ

き方法において、前記基板を該基板のバリア層との密着性に優れた組成の第１のめっき液中に浸漬させて第１段めっき処理を行った後、レベリング性に優れた組成の第２のめっき液中に浸漬させて第２段めっき処理を行うことを特徴とする。

【００１１】

これにより、第１段めっき処理で、バリア層で覆われた微細窪みの壁面や底面にめっき未着部のない均一な初期めっき膜を形成し、第２段めっき処理で、この初期めっき膜の表面にボイドフリーで表面を平坦にした表面めっき膜を形成することができる。

【００１２】

また、前記第１のめっき液として、ピロリン酸銅めっき液を、第２のめっき液として、硫酸銅めっき液をそれぞれ使用することを特徴とする。ピロリン酸銅めっき液は、その層状析出性の性質から、ＴｉＮ等のバリア層との密着性に優れており、また、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度の低い硫酸銅めっき液は、レベリング性に優れている。これにより、バリア層で覆われた微細窪み内に銅を隙間なく均一に充填し、かつ表面を平坦にした銅めっきを施すことができる。

【００１３】

更に、前記硫酸銅めっき液として、硫酸銅１００～３００ｇ／ｌ、硫酸１０～１００ｇ／ｌの組成のものを使用することを特徴とする。

【００１４】

また、基板のめっき装置は、めっき槽と、該めっき槽に基板のバリア層との密着性が優れた組成の第１のめっき液を供給する第１のめっき液供給手段と、該めっき槽にレベリング性に優れた組成の第２のめっき液を供給する第２のめっき液供給手段と、前記第１のめっき液供給手段と第２のめっき液供給手段によるめっき液の供給を切換える切換え手段とを有することを特徴とする。

【００１５】

これにより、先ず、めっき槽内に基板のバリア層との密着性に優れた組成の第１のめっき液を供給して基板の第１段めっき処理を行い、しかる後、めっき液の供給を切換え、レベリング性に優れた組成の第２のめっき液を供給して基板の第２段めっき処理を行うことで、第１段めっき処理と第２段めっき処理を同一設備内で連続的に行うことができる。

【００１６】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

この実施の形態のめっき方法は、半導体基板の表面に銅めっきを施して、銅層からなる配線が形成された半導体装置を得るのに使用されるのであるが、この工程を図１を参照して説明する。

【００１７】

即ち、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半導体基材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が形成されている。

【００１８】

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、半導体基材１のコンタクトホール３及び溝４内に銅層６を充填させるとともに、絶縁膜２上に銅層６を堆積させる。その後、化学的機械的研磨（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。

【００１９】

以下、前記図１（ａ）に示す半導体基板Ｗに電解銅めっきを施すプロセスを図２を参照して説明する。先ず、半導体基板Ｗを、例えば硫酸水溶液中に浸漬させて該半導体基板Ｗを活性化させる前処理を行う。

【００２０】
次に、これを水洗いした後、第１のめっき液、例えばピロリン酸銅めっき液に浸漬させて第１段めっき処理を行い、これによって、図３（ａ）に示すように、半導体基板Ｗの微細窪み１０の側面及び底面を覆うバリア層１１を含む表面に均一な初期めっき膜１２を形成する。
【００２１】
このように、ピロリン酸銅めっき液は、層状析出性の性質から、ＴｉＮ等のバリア層１１との密着性に優れており、これによって、均一電着性の良い初期めっき膜１２を得て、微細窪み１０を覆うバリア層１１との間に未着部分が生じてしまうことを防止することができる。
【００２２】
そして、これを水洗いした後、第２のめっき液、例えば、硫酸銅めっき液に浸漬させて第２段めっき処理を行い、これによって、図３（ｂ）及び（ｃ）に示すように、前記初期めっき膜１２の表面に平坦な表面めっき膜１３を形成する。ここに、硫酸銅めっき液として、硫酸銅の濃度が高く、硫酸濃度が低いレベリング性に優れた組成の硫酸銅めっき液、例えば、硫酸銅１００～３００ｇ／ｌ、硫酸１０～１００ｇ／ｌの組成のものを使用する。
【００２３】
ここに、レベリング性とは、表面平坦度に対する性質を意味し、レベリング性が良いと、図４（ａ）に示すように、基板Ｗの表面に凹部１５があっても、より平坦な表面のめっき膜１６ａを得ることができ、これに対して、レベリング性が悪いと、同図（ｂ）に示すように、基板Ｗの表面の凹部１５の形状がそのまま表面に残ったためっき膜１６ｂを得ることができる。
【００２４】
このように、レベリング性に優れたためっき液にあっては、図３（ｂ）に示すように、微細窪み１０の入口での膜成長が遅くなり、これによって、ボイドの発生を防止しつつ、微細窪み１０内に銅を均一に隙間なく充填し、しかも表面を平坦にすることができる。
【００２５】
しかる後、水洗いを行い、乾燥させてめっき処理を終了するのであり、これにより、微細窪み１０を覆うバリア層１１との間にめっき未着部が生じてしまうことがなく、しかもボイドフリーで、かつ表面が平坦なめっき膜１４を得ることができる。
【００２６】
前記めっき処理に適しためっき装置を図５に示す。
このめっき装置には、めっき槽２０と、このめっき槽２０の内部に前記第１のめっき液２１を供給する第１のめっき液供給手段２２ａと、前記第２のめっき液２３を供給する第２のめっき液供給手段２２ｂが備えられている。
【００２７】
前記第１のめっき液供給手段２２ａには、第１のめっき液２１をめっき槽２０に送り出すポンプ２４ａが備えられ、このポンプ２４ａの上流側に開閉弁２５ａが配置されているとともに、この開閉弁２５ａを開閉する切換手段としてのタイマ２６ａが備えられている。
【００２８】
第２のめっき液供給手段２２ｂも同様に、第２のめっき液２３をめっき槽２０に送り出すポンプ２４ｂが備えられ、このポンプ２４ｂの上流側に開閉弁２５ｂが配置されているとともに、この開閉弁２５ｂを開閉する切換手段としてのタイマ２６ｂが備えられている。
【００２９】
更に、前記めっき槽２０には、この内部に洗浄水を導入する洗浄水供給管２７と、このめっき槽２０内の洗浄水を外部に排水する排水管２８が接続され、この排水管２８には、ポンプ２９が接続されている。
【００３０】
そして、前述のようにして前処理を施した半導体基板をめっき槽２０の内部に入れ、先ず、めっき槽２０の内部に洗浄水を導入して水洗いを行った後、タイマ２６ａを介して第１

のめっき液供給手段２２ａの開閉弁２５ａを開き、めっき槽２０内に第１のめっき液２１を供給して第１段めっき処理を行う。そして、一定時間経過後に、前記開閉弁２５ａを閉じ、めっき槽２０の内部に洗浄水を導入して水洗いを行った後、今度は、タイマ２６ｂを介して第２のめっき液供給手段２２ｂの開閉弁２６ｂを開き、めっき槽２０内に第２のめっき液２３を供給して第２段めっき処理を行うのであり、これにより、第１段めっき処理と第２段めっき処理を同一設備で連続して行うことができる。

【００３１】

なお、この例では、めっき液の供給を切り換える切換手段として、タイマを使用した例を示しているが、タイマ以外の任意の手段を使用してもよいことは勿論である。

【００３２】

【実施例】

（実施例１）

半導体基板Ｗ上に、幅が１．０μｍ以下の微細窪み１０を作り、この微細窪み１０をバリア層１１で被覆して、これを５０℃に維持した１００ｇ／ｌの硫酸水溶液に１５秒間浸漬させて前処理を施した後、第１のめっき液による第１段めっき処理を施し、水洗い後に第２のめっき液による第２段めっき処理を施した。そして、水洗いを行って、乾燥させた。

【００３３】

ここに、第１のめっき液の組成は、以下の通りである。

$Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	９０ｇ／ｌ
$H_4P_2O_7$	３４０ｇ／ｌ
アンモニア	３ｍｌ／ｌ
有機添加物	０．５ｍｌ／ｌ

また、めっき条件は、以下の通りである。

浴温	**５５℃**
電流密度	**０．５Ａ／dm^2**
めっき時間	**３分**

ＰＨ８．５

【００３４】

一方、第２のめっき液の組成は、以下の通りである。

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	２００ｇ／ｌ
H_2SO_4	５０ｇ／ｌ
ＮａＣｌ	１００ｍｇ／ｌ
有機添加物	５ｍｌ／ｌ

また、めっき条件は、以下の通りである。

浴温	**２５℃**
電流密度	**０．５Ａ／dm^2**
めっき時間	**３分**

ＰＨ＜１

これにより、図６（ａ）に示すように、半導体基板Ｗの微細窪み１０内をバリア層１１との間にめっき未着部を生じることなく、ボイドフリーの銅めっき膜１４で埋めることができた。

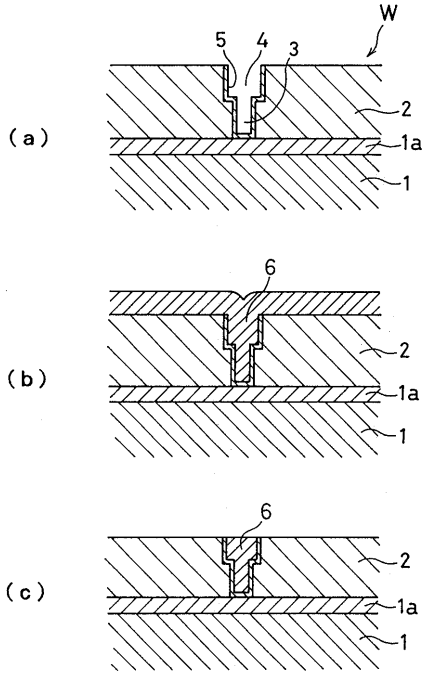
【００３５】

（比較例１）

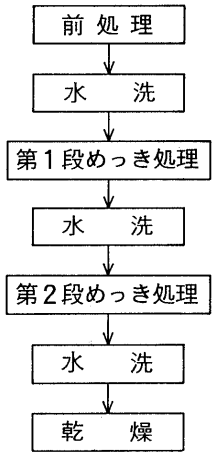
比較例１として、前記と同様な前処理を施した半導体基板Ｗに、前記第１のめっき液のみによるめっき処理を施したところ、図６（ｂ）に示すように、微細窪み１０内の銅めっき膜１４の内部にボイド３０が生じていたことが確認された。

【００３６】
（比較例２）
比較例２として、前記と同様な前処理を施した半導体ウエハに、前記第２のめっき液のみでめっき処理を施したところ、図６（ｃ）に示すように、微細窪み１０の底部の隅部にバリア層１１との間のめっき未着部３１が生じたことが確認された。
【００３７】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、第１段めっき処理で、微細窪みを覆うバリア層との間にめっき未着部のない均一な初期めっき膜を形成し、第２段めっき処理で、この初期めっき膜の表面にボイドフリーで表面を平坦にした表面めっき膜を形成することで、微細な配線用の溝等の微細窪みに銅又は銅合金等の電気抵抗の小さい材料を隙間なく均一に、かつ表面を平坦に充填することができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の基板のめっき方法によって製造される半導体素子の製造工程を示す断面図である。
【図２】本発明の実施の形態のめっき方法のプロセスを示す工程図である。
【図３】同じく、図２のプロセスの説明に付する断面図である。
【図４】レベリング性の説明に付する断面図である。
【図５】本発明の実施の形態のめっき装置を示す概略図である。
【図６】本発明の実施例１と比較例１及び２との差異を示す断面図である。
【符号の説明】
１０　　微細窪み
１１　　バリア層
１２　　初期めっき膜
１３　　表面めっき膜
１４　　めっき膜
２０　　めっき槽
２１　　第１のめっき液
２２ａ，２２ｂ　　めっき液供給手段
２３　　第２のめっき液
２５ａ，２５ｂ　　開閉弁
２６ａ，２６ｂ　　タイマ（切換手段）

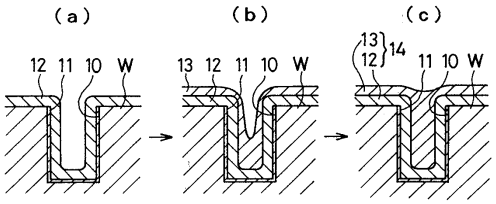
【図１】



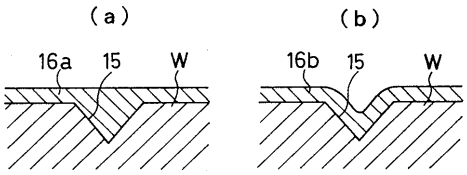
【図２】



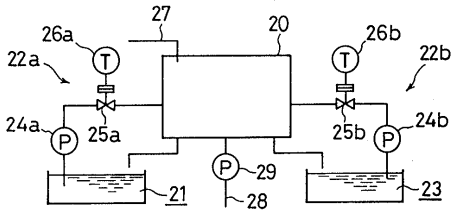
【図３】



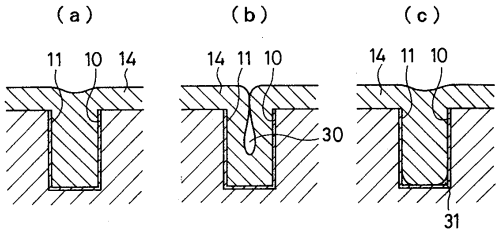
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　長井　瑞樹
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　大野　寛二
神奈川県藤沢市善行坂１－１－６　荏原ユージライト株式会社　中央研究所内
(72)発明者　君塚　亮一
神奈川県藤沢市善行坂１－１－６　荏原ユージライト株式会社　中央研究所内
(72)発明者　丸山　恵美
神奈川県藤沢市善行坂１－１－６　荏原ユージライト株式会社　中央研究所内

審査官　市枝　信之

(56)参考文献　特開平０４－１８７７９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２８３２１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５０７７５（ＪＰ，Ａ）
丸山清、毛利秀明，図解　めっき用語辞典，日本，日刊工業新聞社，１９９４年１１月３０日，５０８頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C25D　1/00 ～　3/66
C25D　5/00 ～　7/12
C23C 18/00 ～ 20/08
H01L 21/88、21/288