

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4931196号
(P4931196)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 18/40 (2006.01)	C 2 3 C 18/40
C 2 3 C 18/31 (2006.01)	C 2 3 C 18/31 A
H O 1 L 21/288 (2006.01)	H O 1 L 21/288 E

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-222021 (P2006-222021)	(73) 特許権者	899000068
(22) 出願日	平成18年8月16日(2006.8.16)		学校法人早稲田大学
(65) 公開番号	特開2007-154307 (P2007-154307A)		東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成21年5月20日(2009.5.20)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2005-323127 (P2005-323127)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成17年11月8日(2005.11.8)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
特許法第30条第1項適用	平成18年3月8日 社団法人表面技術協会発行の「第113回講演大会 講演要旨集」に発表	(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	逢坂 哲彌
			東京都新宿区大久保三丁目4番1号 学校法人早稲田大学理工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解銅めっき浴、無電解銅めっき方法及びULSI銅配線形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 水溶性銅塩、(B) 還元剤としてホルマリン、パラホルムアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸塩、次亜リン酸又は次亜リン酸塩、(C) 錯化剤、(D) めっき析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体、及び(E) めっき析出促進剤として8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸を含有し、Naイオンを含有しないことを特徴とする無電解銅めっき浴。

【請求項2】

上記(B)成分の還元剤がグリオキシル酸又はその塩であることを特徴とする請求項1記載の無電解銅めっき浴。

【請求項3】

上記(B)成分の還元剤がホルマリン又はパラホルムアルデヒドであることを特徴とする請求項1記載の無電解銅めっき浴。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれか1項記載の無電解銅めっき浴を用いることを特徴とする無電解銅めっき方法。

【請求項5】

請求項1乃至3のいずれか1項記載の無電解銅めっき浴を用いた無電解銅めっきにより、トレンチに銅めっきを埋め込んで銅配線を形成することを特徴とするULSI銅配線形

成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、U L S Iのトレンチ埋め込みによるダマシン法銅配線形成において、トレンチ内のボイド等の欠陥の形成を可及的に防止しつつ、効率的な埋め込みが可能な無電解銅めっき浴、無電解銅めっき方法、及びU L S I銅配線形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のU L S Iの高速化、高集積化を支えるキーテクノロジーのひとつとしてU L S I銅配線形成プロセスであるダマシン法がある。ダマシン法では、基板に形成した配線パターン
のトレンチを電気銅めっきにより埋め込み配線を形成する。このプロセスでは、めっき浴中に含まれる数種の添加剤によりトレンチ底部から優先的に銅が析出する「ボトムアップ効果」により、微細で高アスペクト比のトレンチへの完全な銅埋め込みが実現される。
。

10

【0003】

これらの添加剤効果については盛んに研究が行われており、トレンチ埋め込み時に析出促進剤がトレンチ底部で濃縮し、その結果としてボトムアップ効果が発現するものと解釈されている（非特許文献1参照）。一方、最近では今後のさらなる微細化に対応しうる埋め込み配線形成法として、無電解めっき法を用いたプロセスの開発も注目されている。

20

【0004】

無電解めっき法によるトレンチ埋め込みでは、析出抑制剤のトレンチ内部での消費によりボトムアップ効果を発現させた高アスペクト比トレンチの埋め込みが報告されている（非特許文献2参照）。しかしながら、この方法では電気めっきに比べてトレンチ埋め込み速度が非常に遅く、ボトムアップ効果のトレンチサイズ依存性も顕著である。

【0005】

なお、本発明に関連する先行技術文献情報としては、以下のものがある。

【特許文献1】特開2005-154852号公報

【非特許文献1】T. P. Moffat, 他3名, Electrochem. Solid-State Lett., 2001年, 4, C26

30

【非特許文献2】S. Shingubara, 他5名, Electrochem. Solid-State Lett., 2004年, 7, C78

【非特許文献3】L. N. Schoenberg, J. Electrochem. Soc., 1972年, 119, 1491

【非特許文献4】縄舟秀美, 他3名, 表面技術, 2003年, 54, 683

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、トレンチ内のボイド等の欠陥の形成を可及的に防止しつつ、効率的な埋め込みが可能な無電解銅めっき浴、無電解銅めっき方法、及びU L S I銅配線形成方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、無電解めっきにおいても電気めっきと同様に析出促進剤によるボトムアップ効果を発現させることができれば、より効果的な埋め込みが期待できると考え、無電解銅めっき浴における析出促進剤として報告されている8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸(HIQSA)を用いた無電解銅めっき浴について検討を重ねた結果、水溶性銅塩、還元剤としてホルマリン、パラホルムアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸塩、次亜リン酸又は次亜リン酸塩、錯化剤、析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリ

50

コール - プロピレングリコール共重合体、析出促進剤として 8 - ヒドロキシ - 7 - ヨード - 5 - キノリンスルホン酸を含有し、Naイオンを含有しない無電解銅めっき浴を用いてトレンチへの埋め込みめっきを実施すれば、トレンチ内にボイド等を形成せずにトレンチの埋め込みが可能であると共に、被めっき面に形成される銅めっき皮膜表面の平滑性が高いことを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】

即ち、本発明は、以下の無電解銅めっき浴、無電解銅めっき方法及びULSI銅配線形成方法を提供する。

[1] (A)水溶性銅塩、(B)還元剤としてホルマリン、パラホルムアルデヒド、グリオキシル酸、グリオキシル酸塩、ホスフィン酸、ホスフィン酸塩、次亜リン酸又は次亜リン酸塩、(C)錯化剤、(D)めっき析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリコール - プロピレングリコール共重合体、及び(E)めっき析出促進剤として 8 - ヒドロキシ - 7 - ヨード - 5 - キノリンスルホン酸を含有し、Naイオンを含有しないことを特徴とする無電解銅めっき浴。

10

[2] 上記(B)成分の還元剤がグリオキシル酸又はその塩であることを特徴とする[1]記載の無電解銅めっき浴。

[3] 上記(B)成分の還元剤がホルマリン又はパラホルムアルデヒドであることを特徴とする[1]記載の無電解銅めっき浴。

[4] [1]乃至[3]のいずれかに記載の無電解銅めっき浴を用いることを特徴とする無電解銅めっき方法。

20

[5] [1]乃至[3]のいずれかに記載の無電解銅めっき浴を用いた無電解銅めっきにより、トレンチに銅めっきを埋め込んで銅配線を形成することを特徴とするULSI銅配線形成方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ボイド等の欠陥の形成を可及的に防止しつつ、トレンチの効率的な埋め込みが可能であり、更に、微細なトレンチへの均一な付着が難しい乾式法によるシード層形成をせずに、全工程を湿式工程で構成して、より均一かつ確実にトレンチの埋め込みめっきを施すことが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0011】

以下、本発明について、更に詳しく説明する。

まず、本発明の第1の発明の無電解銅めっき浴について説明する。

【0012】

本発明の第1の発明において、無電解銅めっき浴は、(A)水溶性銅塩、(B)還元剤、(C)錯化剤、(D)めっき析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリコール - プロピレングリコール共重合体、(E)めっき析出促進剤として 8 - ヒドロキシ - 7 - ヨード - 5 - キノリンスルホン酸を含有する。

【0013】

(A)成分の水溶性銅塩としては、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅などを用いることができ、その濃度は銅イオン基準で0.01~0.1mol/Lが好ましい。特に、硫酸銅を好適に用いることができ、この場合、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を2.5~25g/Lの濃度で用いることができる。

40

【0014】

(B)成分の還元剤としては、例えば、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、グリオキシル酸又はその塩、ホスフィン酸又はその塩、次亜リン酸又はその塩、ジメチルアミンボランなどを用いることができるが、塩を用いる場合はナトリウム塩以外の塩を用いる。その濃度は0.01~0.25mol/L、特に0.01~0.1mol/Lが好ましい。特に、グリオキシル酸を好適に用いることができ、この場合、2~15g/Lの濃度で用いることができる。

50

【0015】

(C)成分の錯化剤としては、エチレンジアミン四酢酸又はその塩、酒石酸又はその塩、エチレンジアミン、クエン酸又はその塩などを用いることができるが、塩を用いる場合はナトリウム塩以外の塩を用いる。その濃度は0.01~0.2mol/L、特に0.05~0.1mol/Lが好ましい。特に、エチレンジアミン四酢酸を好適に用いることができ、この場合、5~20g/Lの濃度で用いることができる。

【0016】

本発明の第1の発明の無電解銅めっき浴には、(D)成分のめっき析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体が含まれ、これらは平均分子量(GPCによるポリスチレン換算値)が1,000~20,000のものが好ましい。その濃度は0.1~100ppm、特に0.5~5ppm、とりわけ1~2ppmが好ましい。これらめっき析出抑制剤の添加は、ポイド等の形成抑制と、めっきにより形成される皮膜の平滑化に効果的である。

10

【0017】

本発明の第1の発明の無電解銅めっき浴には、(E)成分のめっき析出促進剤として8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸(HIQSA)を含有する。このHIQSAの添加は、トレンチのボトムからのめっき成長効果(ボトムアップ効果)の促進に効果的である。その濃度は0.1~20ppm、特に1~10ppm、とりわけ2~5ppmが好ましい。

【0018】

なお、上記(D)成分と(E)成分の比が(D)成分:(E)成分=1:10~10:1、特に1:5~5:1、とりわけ1:2~2:1(いずれも質量比)であることが、ポイド等の形成抑制と、めっき析出速度の両立の点から好ましい。

20

【0019】

次に、本発明の第2の発明の無電解銅めっき浴について説明する。

本発明の第2の発明において、無電解銅めっき浴は、(A)水溶性銅塩、(B)還元剤としてグリオキシル酸又はその塩、(C)錯化剤、及び(D)めっき析出抑制剤としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はエチレングリコール-プロピレングリコール共重合体を含有する。

【0020】

この、第2の発明の無電解銅めっき浴においては、(B)成分の還元剤として、グリオキシル酸又はその塩を用いるが、塩を用いる場合はナトリウム塩以外の塩を用いる。その濃度は0.01~0.25mol/L、特に0.01~0.1mol/Lが好ましい。特に、グリオキシル酸を好適に用いることができ、この場合、2~15g/Lの濃度で用いることができる。

30

【0021】

一方、(A)成分の水溶性銅塩、(C)成分の錯化剤、(D)成分のめっき析出抑制剤は、上述した第1の発明の無電解銅めっき浴と同様のものを、同様の濃度で用いることが可能である。

【0022】

なお、この第2の発明の場合であっても、めっき浴に、(E)成分である8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸(HIQSA)を添加することが可能である。

40

【0023】

本発明の無電解銅めっき浴においては(第1の発明及び第2の発明のいずれの場合においても)、pH調整剤としてテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド等のめっき浴にNaイオンを供給しないものを用い、pHを6~13、特に10~13として用いることが好ましい。

【0024】

更に、本発明の無電解銅めっき浴は(第1の発明及び第2の発明のいずれの場合も)、Naイオンを含有しないものである。そのため、めっき浴に添加する各成分としては、め

50

つき浴にNaイオンを供給しないものを用いる。

【0025】

本発明において、無電解銅めっきは、上述した無電解銅めっき浴を用い、無電解銅めっきにおける従来公知の条件を適用することができるが、めっき析出速度とめっき浴の安定性の点から、めっき温度は、40～80、特に60～70とすることが好ましい。めっき浴は、必要に応じ、エアバブリング等の方法で攪拌することができる。なお、前処理として触媒付与処理が必要な場合の触媒付与処理も従来公知の方法が適用できる。

【0026】

本発明のめっき浴は、ULSI（超大規模集積回路）等の銅配線形成における、トレンチへの銅めっきの埋め込み、いわゆるダマシン法によるシリコン基板への銅配線形成に好適であり、特に、幅50～1,000nm、特に200～600nm、アスペクト比（幅/深さ）0.5～5、特に1～2.5のトレンチをボイド等の欠陥を形成することなく、十分なめっき速度で効率的に埋め込むことができる。更に、トレンチ埋め込みにより基板上に形成されるめっき皮膜の平滑性が良好となる。その結果、その後のCMP（ケミカルメカニカルポリッシング）などにより施される平坦化工程における欠陥の発生をも可及的に防止することができる。

10

【0027】

また、第2の発明のめっき浴の場合、幅100～500nm、特に100～150nm、アスペクト比（幅/深さ）0.5～3、特に2～3のトレンチに効果的であり、これらのトレンチをボイド等の欠陥を形成することなく、十分なめっき速度で効率的に埋め込むことができる。

20

【実施例】

【0028】

以下、実施例、比較例及び参考例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0029】

[実施例1]

表1に示される無電解銅めっき浴を用い、Cu/Ta/SiO₂/Si基板上に形成された幅200～600nm、アスペクト比2.5～0.6のトレンチをめっきにより埋め込み、めっき後のトレンチの断面を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）で観察した。SEM像を図1に示す。なお、図示したトレンチの幅は200nm、アスペクト比は2.5である（以下の図2～4のSEM像において同じ）。また、この無電解銅めっき浴を用い、銅箔上にめっき皮膜を形成し、重量法によりめっき析出速度を測定したところ、3.5μm・hr⁻¹であった。

30

【0030】

【表1】

CuSO ₄ ・5H ₂ O	0.04mol/L
グリオキシル酸	0.08mol/L
エチレンジアミン四酢酸	0.08mol/L
8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸(HIQSA)	3ppm
ポリエチレングリコール(PEG); Mw=4000	2ppm
pH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドにて調整)	12.5
浴温度	70℃
攪拌	エアバブリング
前処理	5% H ₂ SO ₄ , 1min

40

【0031】

[比較例1]

HIQSA及びPEGを用いなかった以外は、実施例1と同様にしてトレンチを埋め込

50

み、めっき後のトレンチの断面を観察した。SEM像を図2に示す。また、実施例1と同様にめっき析出速度を測定したところ、 $3.3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。

【0032】

[比較例2]

PEGを用いなかった以外は、実施例1と同様にしてトレンチを埋め込み、めっき後のトレンチの断面を観察した。SEM像を図3に示す。また、実施例1と同様にめっき析出速度を測定したところ、 $4.0 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。

【0033】

[比較例3]

グリオキシル酸の代わりにホルムアルデヒドを 0.04 mol/L の濃度で用い、pHを水酸化ナトリウムで調整した以外は、実施例1と同様にしてトレンチを埋め込み、めっき後のトレンチの断面を観察した。SEM像を図4に示す。また、実施例1と同様にめっき析出速度を測定したところ、 $5.8 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。

【0034】

[実施例2]

表2に示される無電解銅めっき浴を用い、Cu/Ta/SiO₂/Si基板上に形成された幅200~600nm、アスペクト比2.5~0.6のトレンチをめっきにより埋め込み、めっき後のトレンチの断面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。SEM像を図5に示す。なお、図示したトレンチの幅は100nm、アスペクト比は3である(以下の図6のSEM像において同じ)。また、この無電解銅めっき浴を用い、銅箔上にめっき皮膜を形成し、重量法によりめっき析出速度を測定したところ、 $10.6 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1}$ であった。

【0035】

【表2】

CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.04mol/L
パラホルムアルデヒド	0.04mol/L
エチレンジアミン四酢酸	0.08mol/L
8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸(HIQSA)	3ppm
ポリエチレングリコール(PEG); Mw=4000	1ppm
pH(テトラメチルアンモニウムハイドロキシライドにて調整)	12.5
浴温度	70℃
攪拌	エアバブリング
前処理	5% H ₂ SO ₄ , 1min

【0036】

実施例1, 2と比較例1~3とを比べると、HIQSA及びPEGの双方を用いていない比較例1では、トレンチ内にボイドが発生し、また、めっき皮膜の表面の無数の突起が形成された平滑性の低いものとなっている。PEGを用いなかった(HIQSAを用いた)比較例2も、ボイドの発生と、めっき表面の平滑性は改善されていない。一方、HIQSA及びPEGの双方を用い、pH調整に水酸化ナトリウムを用いたNaイオンを含むめっき浴を用いた比較例3では、平滑性は改善されるが、やはりボイドが発生した。これに対し、実施例1, 2においては、トレンチが欠陥なく埋め込まれ、トレンチを埋め込んだめっき皮膜の表面も平滑である。

【0037】

更に、実施例1, 2のめっき浴のめっき析出速度はHIQSA及びPEGの双方を用いていない比較例1と遜色ないめっき析出速度が確保され、効率的なめっきによるトレンチ埋め込みが可能であることが確認された。

【0038】

HIQSAとPEGとを併用した本発明の無電解銅めっき浴における、トレンチへの埋

め込み性能の向上は、PEG消費によりトレンチ内部に生じる濃度勾配による開口部での顕著なめっき析出抑制作用に加え、その濃度勾配によりトレンチ内部でのHIQSAのめっき析出促進作用がトレンチ外部に比較して顕著になったためであると考えられる。

【0039】

[参考例1]

表3に示される無電解銅めっき浴を用い、Cu/Ta/SiO₂/Si基板上に形成された幅100～500nm、アスペクト比0.5～3のトレンチをめっきにより埋め込み、めっき後のトレンチの断面を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した。SEM像を図6に示す。また、この無電解銅めっき浴を用い、銅箔上にめっき皮膜を形成し、重量法によりめっき析出速度を測定したところ、1.1μm・hr⁻¹であった。

10

【0040】

【表3】

CuSO ₄ ・5H ₂ O	0.04mol/L
グリオキシル酸	0.08mol/L
エチレンジアミン四酢酸	0.08mol/L
ポリエチレングリコール(PEG); Mw=4000	1ppm
pH(テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドにて調整)	12.5
浴温度	70℃
攪拌	エアバブリング
前処理	5% H ₂ SO ₄ , 1min

20

【0041】

参考例1においては、還元剤としてグリオキシル酸を用い、HIQSAを用いていないが、この場合であってもトレンチが欠陥なく埋め込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】実施例1のトレンチ断面のSEM像である。

【図2】比較例1のトレンチ断面のSEM像である。

【図3】比較例2のトレンチ断面のSEM像である。

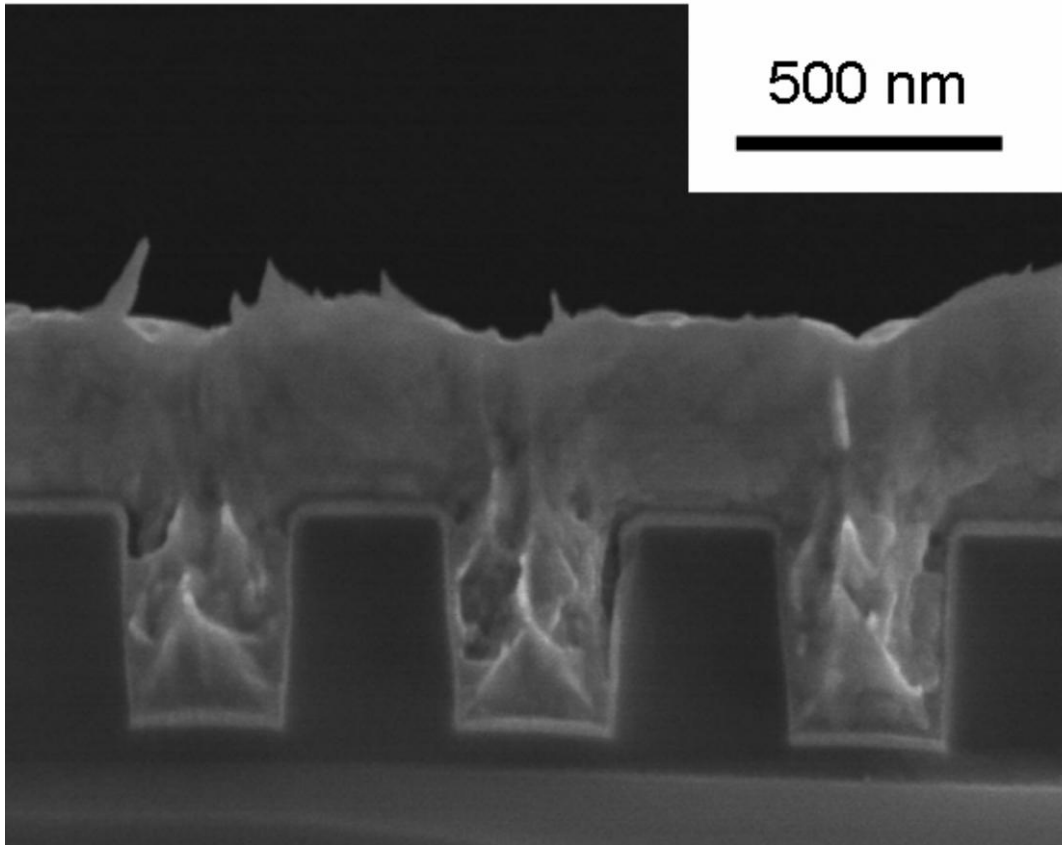
【図4】比較例3のトレンチ断面のSEM像である。

【図5】実施例2のトレンチ断面のSEM像である。

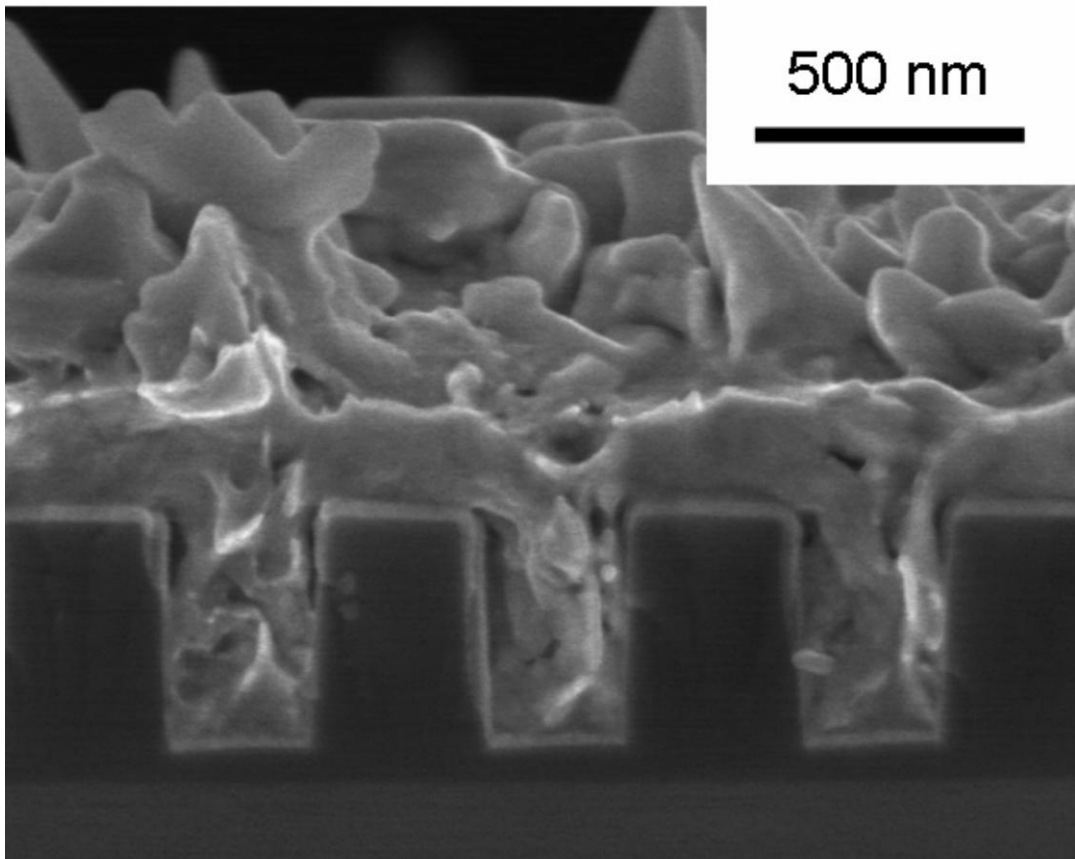
【図6】参考例1のトレンチ断面のSEM像である。

30

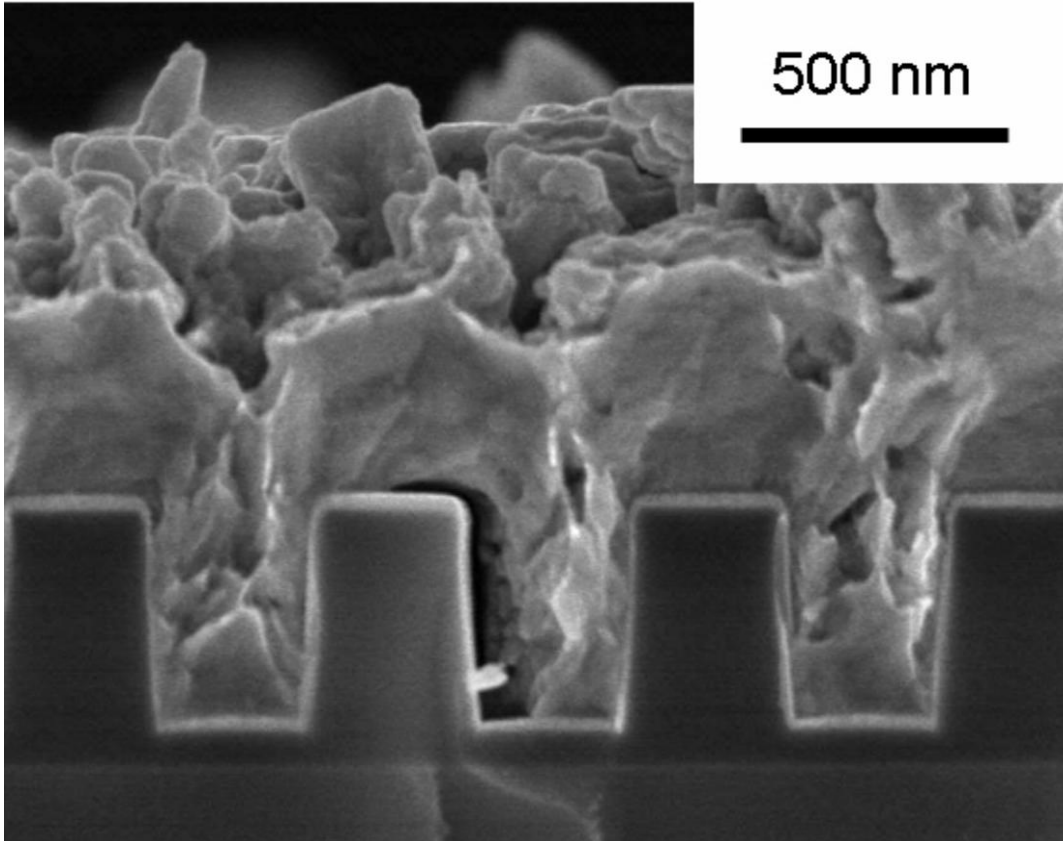
【図 1】



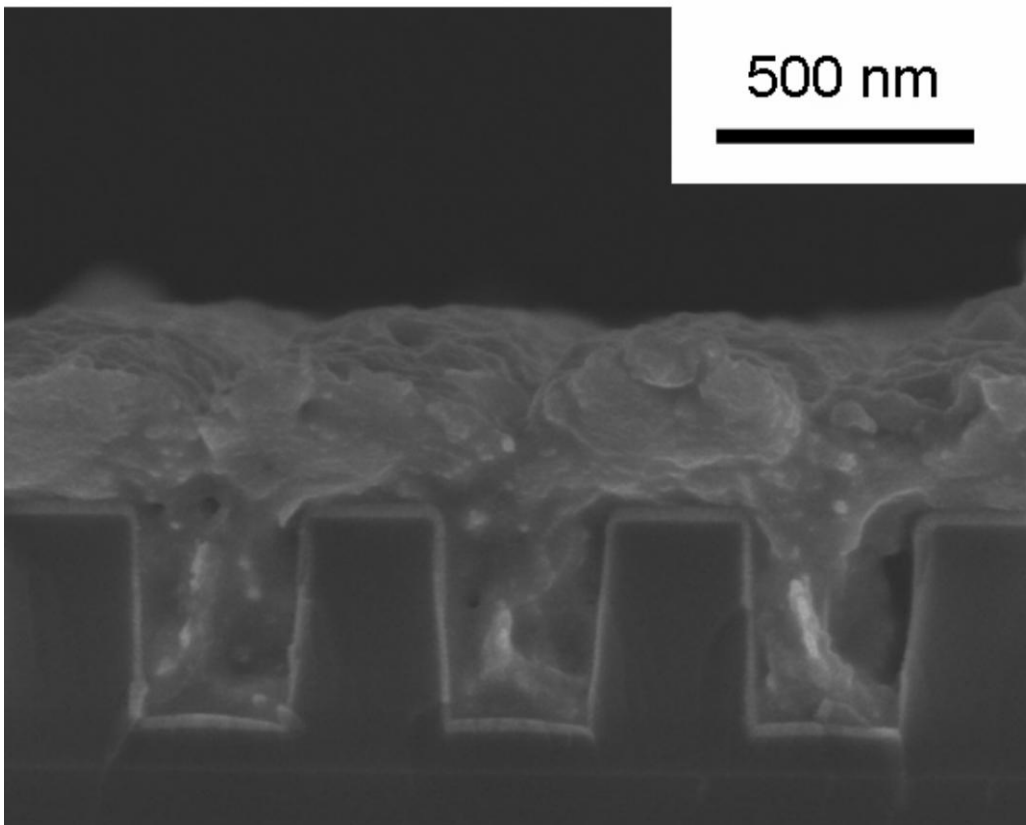
【図 2】



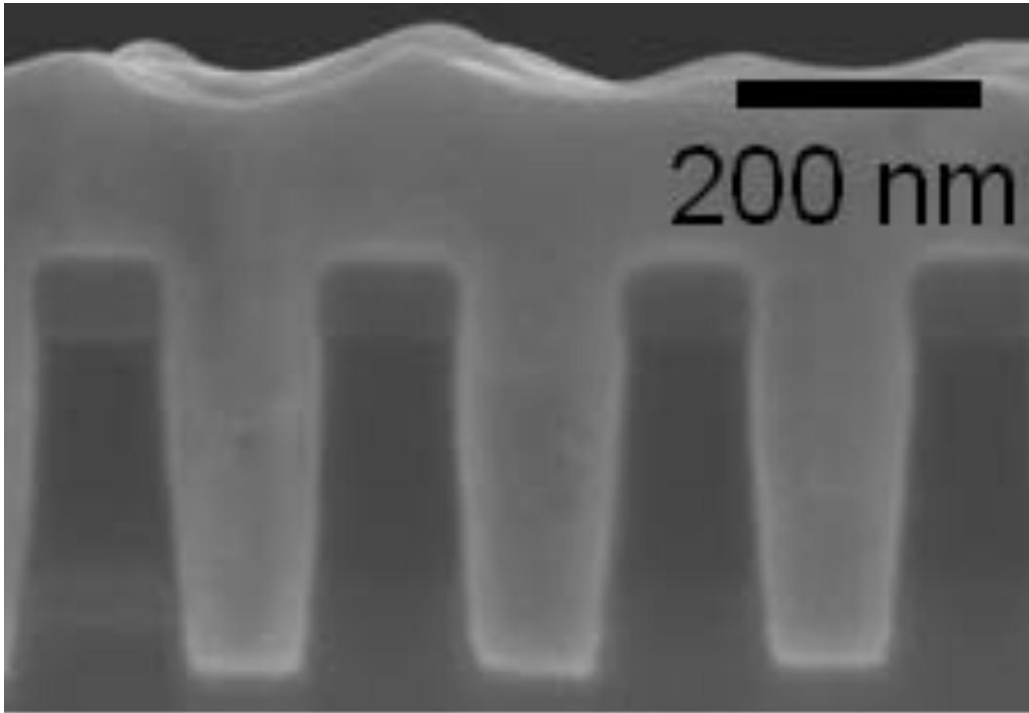
【 図 3 】



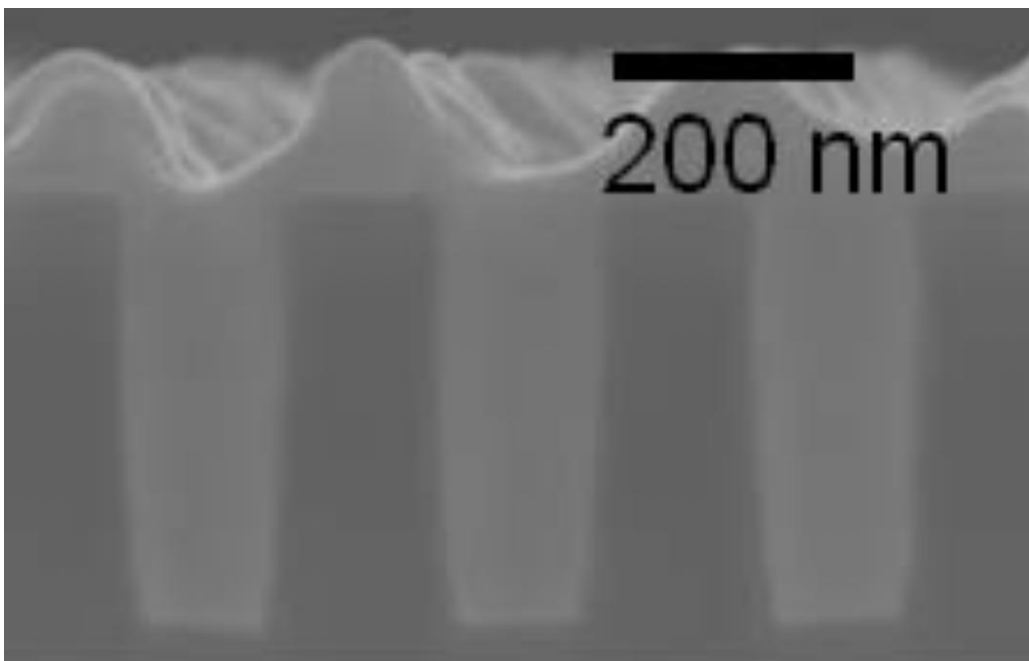
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 円

東京都新宿区大久保三丁目4番1号 学校法人早稲田大学理工学部内

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開2005-154852(JP,A)
特開2002-348673(JP,A)
特開2004-107737(JP,A)
特開2005-154851(JP,A)
特開2005-256122(JP,A)
特開2003-147541(JP,A)
特開2002-249879(JP,A)
特開2003-313669(JP,A)
特開2001-181854(JP,A)
特開2003-051538(JP,A)
国際公開第2005/038086(WO,A1)
国際公開第2005/038088(WO,A1)
国際公開第2004/022486(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 18/00-20/08