

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-522000

(P2004-522000A)

(43) 公表日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 3/38	C 2 5 D 3/38 1 0 1	4 K O 2 3
H O 1 L 21/288	H O 1 L 21/288 E	4 M 1 0 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2003-505972 (P2003-505972)	(71) 出願人	501407311 エントン インコーポレイテッド アメリカ合衆国 06516 コネチカット 州 ウェスト・ハーベン フロンテージ・ ロード 350
(86) (22) 出願日	平成13年11月20日 (2001.11.20)	(74) 代理人	100062225 弁理士 秋元 輝雄
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月20日 (2003.5.20)	(72) 発明者	トゥー, エレナ, エイチ. アメリカ合衆国 06405 コネチカッ ト州 ブランフォード タートル ベイ ドライブ 125
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/042964	(72) 発明者	ガースト, ポール, アール. アメリカ合衆国 06443 コネチカッ ト州 マディソン ブラントウッド ドラ イブ 50
(87) 国際公開番号	W02002/103751		
(87) 国際公開日	平成14年12月27日 (2002.12.27)		
(31) 優先権主張番号	09/716, 975		
(32) 優先日	平成12年11月20日 (2000.11.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	DE, JP, KR		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 VLSI/U L S I 配線のサブミクロン凹凸を銅充填するための電気メッキ化学

(57) 【要約】

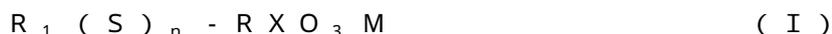
銅メッキ浴と該浴を用いる基板のメッキ方法に関する。この浴とそれを用いる方法は、高いアスペクト比を有する 0.2 μm 未満のビア孔や配線溝、その他の凹凸を形成する回路のためのポイド・フリーな銅メッキ充填をしてなる半導体ウエハー VLSI や ULSI 配線のような電子素子をメッキするのに特に有効である。銅浴は浴に溶解可能な有機二価硫黄化合物、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体、多価アルコールのポリオキシエチレンやポリオキシプロピレン誘導体、および多価アルコールの混合ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレン誘導体のような浴に溶解可能なポリエーテル化合物を含む。好ましいポリエーテル化合物はグリセリンの混合ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレン誘導体である。好ましい銅浴はまたピリジン化合物誘導体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に銅を電着するに十分な量の銅を含む水性の酸性電解液において、電解液に次の添加剤を添加することからなる改良：

次の式で示される、浴に溶解可能な有機二価硫黄化合物；



ここで；

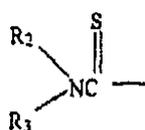
Mは原子価を満足するに必要な水素、アルカリ金属、アンモニウム；

XはSまたはPであり；

Rは炭素数1～8のアルキレンもしくは環式アルキレン基、炭素数6～12の芳香族炭化水素残基または脂肪族芳香族炭化水素残基；

nは1～6、好ましくは1～2；および

R₁はM O₃ X Rであり、ここでM、XおよびRは上述の定義かまたは次の式で示される；



(II)

20

ここで；

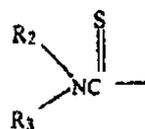
R₂とR₃は水素、炭素数1～4のアルキル基、複素環式基、または芳香族基；および浴に溶解可能なポリエーテル化合物であり、ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのブロック共重合体、多価アルコールのポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン誘導体ならびに多価アルコールの混合ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンの誘導体からなる群から選択される。

【請求項 2】

Mはナトリウムであり、XはSであり、Rは(C H₂)₃であり、nは2であり、R₁はM O₃ X Rである請求項1の電解液。

【請求項 3】

Mはナトリウムであり、XはSであり、Rは(C H₂)₃であり、nは1であり、R₁は次式で表される請求項1の電解液。



30

ここでR₂とR₃は共にC H₃である。

【請求項 4】

R₁が水素で、nは1で、Rは(C H₂)₃であり、XはSでありそしてMはナトリウムである請求項1の電解液。

40

【請求項 5】

R₁はベンゾチオゾリルであり、nは1であり、Rは(C H₂)₃であり、XはSでありそしてMはナトリウムである請求項1の電解液。

【請求項 6】

S

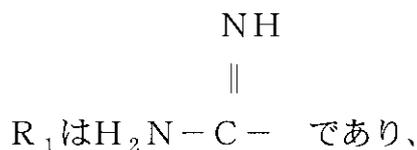
||

R₁はH₃C-CH₂O-C-であり、

50

n は 1 であり、R は (CH₂)₃ であり、X は S でありそして M はカリウムである請求項 1 記載の電解液。

【請求項 7】

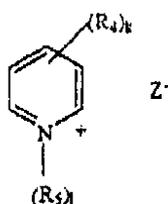


10

n は 1 であり、R は (CH₂)₃ であり、X は S であり、M はナトリウムである請求項 1 記載の電解液。

【請求項 8】

さらに次の式で示される化合物を含む請求項 1 の電解液：



20

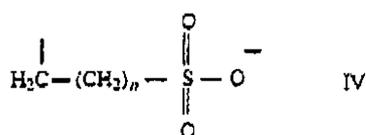
ここで

Z は R₅ としての RO₃ に対する対イオンまたは電氣的に中性とするための互換性あるいずれかのアニオンであり；

R₄ は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル置換基、芳香族スルホン酸基、ホスホン酸基、アルデヒド基、またはカルカルバミド基であり；

R₅ は次の式で示される基である；

30



ここで n は 1 ~ 3 の整数であり、k は 0 または 1 であり、l は 0 または 1 であり、そして k または l の少なくとも一つは 1 でありそしてスルホン酸塩基はホスホン酸塩基であることができる。

【請求項 9】

R₄ はホルミル基であり、k は 1 であり、R₅ は n が 2 で l が 1 である式 I V である請求項 8 の電解液。

40

【請求項 10】

k が 0 で、R₄ はベンゼン環であり、k は 1 で R₅ は n が 2 で l が 1 の式 I V である請求項 8 の電解液。

【請求項 11】

k は 0 であり、R₅ は n が 2 で l が 1 の式 I V である請求項 8 の電解液。

【請求項 12】

R₄ は SO₃H であり、k は 1 で l は 0 である請求項 8 の電解液。

【請求項 13】

50

R_4 がカルバアミド基であり、 k は 1 でありそして、 R_5 は n が 2 で l が 1 の式 I V である請求項 8 の電解液。

【請求項 14】

浴に溶解可能なポリエーテル化合物が次の式で表される請求項 1 の電解液。



および



ここで、 R_6 は水素または炭素原子数 1 ~ 40 の脂肪族もしくは芳香族残基であり、 EO / PO と PO / EO は混合エトキシ (EO) / プロポキシ (PO) 基であり、 m は少なくとも 1 の整数である。

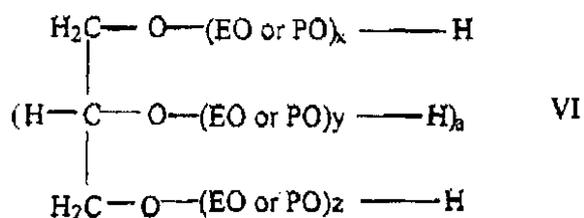
10

【請求項 15】

浴に溶解可能なポリエーテル化合物が分子量約 1100 ~ 10000 を有する請求項 14 の電解液。

【請求項 16】

浴に溶解可能なポリエーテル化合物が次の式で表される請求項 1 の電解液。



20

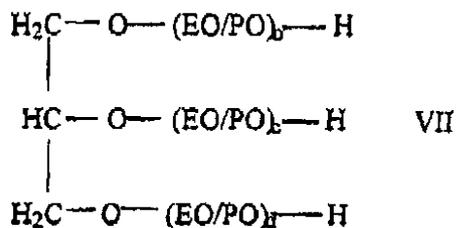
ここで $x + y + z$ は約 3 ~ 100 であり、 a は 1 である。

【請求項 17】

$x + y + z$ は約 10 でありアルコキシ基は PO である請求項 16 の電解液。

【請求項 18】

浴に可溶なポリエーテル化合物が次の式で表される請求項 1 の電解液；



30

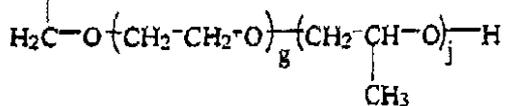
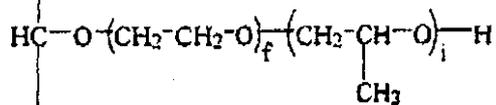
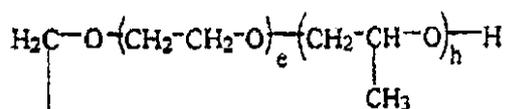
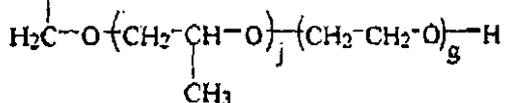
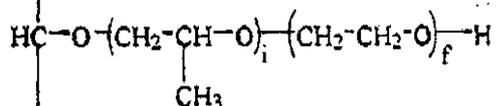
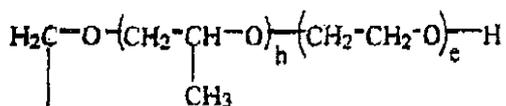
ここで $b + c + d$ は約 3 ~ 150 であり、 a は 1 ~ 4 の整数である。

【請求項 19】

a が 1 である請求項 18 の水性の銅電解液。

【請求項 20】

浴に可溶なポリエーテル化合物が次の式で表される請求項 1 の電解液；

EO-PO付加グリセリン **VIIB**PO-EO付加グリセリン **VIIC**

10

20

ここで $e + f + g$ と $h + i + j$ はそれぞれ約 5 ~ 100 である。

【請求項 2 1】

化合物が、 $e + f + g$ が約 21 であり $h + i + j$ が約 27 である式 VIIB で表される請求項 20 の電解液。

【請求項 2 2】

次の工程からなる基板に銅を電気めっきする方法；

基板に銅を電着させるに十分な量の請求項 1 に記載の銅を含む水性の酸性電解液を供給し；

電解液に電気メッキされる基板を浸漬し；

基板に銅を電気メッキするために浴に電流を通電する。

30

【請求項 2 3】

電解液が請求項 8 で定義される請求項 26 の方法。

【請求項 2 4】

電解液が請求項 14 で定義される請求項 26 の方法。

【請求項 2 5】

電解液が請求項 16 で定義される請求項 26 の方法。

【請求項 2 6】

電解液が請求項 18 で定義される請求項 26 の方法。

【請求項 2 7】

電解液が請求項 20 で定義される請求項 26 の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

1. 技術分野

【0002】

本発明は半導体ウェハー VLSI や ULSI 配線などの電子素子の製造に関し、高いアスペクト比 (aspect ratios) を有し約 $0.2 \mu\text{m}$ 未満のビア孔 (vias) や配線溝 (trenches) およびその他の細かい凹凸 (features) に対しボイド・フリー (void-free) に充填するための特に銅電気メッキ浴およびその方法に関する。

【0003】

50

2. 背景技術

【0004】

早い回路速度、高い充填密度および低い力率を有するコンピュータチップなどの半導体集積回路（IC）素子（devices）を製造するために、超々大規模集積回路（ULCI）や超大規模集積回路（VLSI）のサイズを小規模にする要求が強い。チップサイズがより小さくなりまた回路密度がさらに高くなる傾向により回路のサイズは小さくなるが、これは増大する回路抵抗および回路作成やエレクトロマイグレーションに対する信頼性への懸念のために全体的な構造のパフォーマンスをひどく減殺する。

【0005】

一般的にはこのような構造では二酸化ケイ素（ SiO_2 ）を絶縁体とするシリコン・ウエハーを使い、開口部はビア孔や配線溝の形態に SiO_2 絶縁層で形成され、その後回路を形成するよう金属化される。進展する小型化により開口部のサイズはサブミクロンのサイズ（例えば $0.2\mu\text{m}$ およびそれより小さい）にまで減少し、そして凹凸のアスペクト比（開口部の高さの開口部の幅に対する比）はさらに高くなっている。

【0006】

銅は配線形成には最も良い金属ということになり、そして銅は、メッキ（電気メッキ、無電解メッキなど）、スパッタリング、プラズマ蒸着（PVD）および化学蒸着（CVD）により基板上に堆積される。析出速度が速くそして設備費が安いのでメッキを基本とする銅堆積が素子に銅を適用する最も良い方法であると一般には認識されている。しかし、メッキ方法は半導体工業の厳格な要求に適合しなければならない。たとえば、銅の析出は均一でなければならずそして素子の非常に小さい配線溝やビア孔を充填することが可能でなければならない。酸性銅浴からの銅の析出が電子工業界では銅メッキ集積回路素子の主流と認められている。当業者にはしかし改良された金属メッキ浴のための本発明の添加剤剤系に対し他の金属例えばNi、Au、Ag、Zn、Pd、Snなどが使用できることそして以下の記載は便宜上銅に対して記載されるものと認識される。

【0007】

銅電気メッキは、一般には消耗性銅電極または不溶性アノードを用い電解により表面上に銅の層を析出させるものである。消耗電気分解メッキ方法では、銅電極はメッキ操作の間消耗しそしてメッキ操作の間的に定期的に取り替えなければならない。不溶性アノードを用いるメッキは、メッキ操作でアノードは消耗せず取り替える必要はない。

【0008】

好ましいメッキ装置と方法は本出願と同様同じ譲受人に譲渡されたアメリカ特許第6、024、856号明細書に記載されている。

【0009】

メッキ表面に非常に小さい凹凸（例えばサブミクロン）があったり、高いアスペクト比であったりまたはその両方であったりするときは通常の銅電気メッキ浴ではわずかに有効になるのみであるということが判った。特に小さい凹凸への銅充填は空隙（ボイド）を発生する傾向がありこのボイドは抵抗を増大させるかまたは凹凸中への銅析出により形成させる導電性通路を開路（断線）にする原因にすらなる。集積回路のビア孔と接点が 0.2 ミクロンまたはそれ以下の幅となりアスペクト比が4対2またはそれ以上にまで上昇しそして接点とビア孔におけるボイドは容易に高い配線抵抗または開回路すらもたらすために、この問題は、集積回路の製作に銅電着方法を使用する場合に重大である。

【0010】

銅配線技術はさらに複雑になるので、より小さいサイズにまたより高いアスペクト比となるウエハー上のビア孔や配線溝を充填する銅電気メッキ浴をさらに改良する要求がある。その結果、従来の銅電気化学的析出システムは約 0.2 ミクロン未満の凹凸をボイド・フリーに充填する高性能な要求レベルにもやは適合することができない。従来の技術は酸性銅浴化学を改良しようとはしたが、しかし高性能半導体ウエハーおよび他のこのような電子素子のメッキのための酸性銅浴を改良する要求は依然として存在する。

【0011】

10

20

30

40

50

従来技術の課題と欠点を認識しつつ、それ故、本発明の目的は配線溝やビア孔および他の小さい凹凸を有する半導体ウェハのような電子素子のメッキの際に特に約 0.2 μm 未満の凹凸がポイド・フリーに充填される銅電気メッキ浴を提供するにある。

【0012】

他の目的は、特に約 0.2 μm 未満の凹凸を有する半導体ウェハのような電子素子を銅電気メッキする方法を提供するにある。

【0013】

本発明のさらに他の目的は、本発明の方法と銅電気メッキ浴を用いてメッキされた半導体を提供するにある。

【0014】

本発明のその上の他の目的と利点は、部分的に明らかであり、本明細書から部分的に良くわかる。

【0015】

発明の開示

【0016】

上述の目的と目標に従い、本発明では特に約 0.2 μm 未満の凹凸を有するサブミクロンのビア孔や配線溝を有する半導体ウェハのような電子素子を電気メッキするに使用される改良銅電気メッキ浴の一実施態様が提供される。概略は、基板上に銅を電着させるに十分な量で銅を含む水性の酸性電解液において、本発明の改良は電解液に以下の添加剤系を加えることからなり：

【0017】

次の式に従う浴に溶解可能な有機二価硫黄化合物：



ここで：

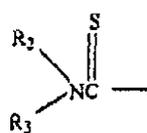
M は原子価を満たすに必要な水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム；

X は S または P であり；

R は炭素数 1 ~ 8 のアルキレンもしくは環状アルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基もしくは脂肪族芳香族炭化水素基；

n は 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 2 であり；および

R₁ は M O₃ X R であり、ここで、M、X および R は上で定義されるかまたは次の式に従う；



(II)

ここで：

R₂ と R₃ は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、複素環式基または芳香族基であり；および

浴に溶解可能なポリエーテル化合物であって、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体、多価アルコールのポリオキシエチレンやポリオキシプロピレン誘導体、および多価アルコールの混合ポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレン誘導体からなる群から選択される。

【0018】

浴に溶解可能なポリエーテル化合物はその一つの実施態様はポリオキシエチレンとポリオキシプロピレングリコールのブロック共重合体である。より好ましくは浴に溶解可能なポリエーテル化合物はグリセリンやソルビトール、マンニトールおよびペンタエリスリトールのような他の多価アルコールのポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレン誘導体であり、最も好ましくは多価アルコール、特にグリセリンの混合ポリオキシエチレンお

10

20

30

40

50

よびポリオキシプロピレン誘導体である。

【0019】

他の実施態様は本発明の銅メッキ浴を用いてサブミクロンのビア孔や配線溝を有する半導体ウェハのような電子素子上に銅メッキする方法である。

【0020】

さらに他の態様では本発明の浴と銅電気メッキ方法を使用することにより製造されたサブ・ミクロンの凹凸を有する半導体ウェハおよび他の電子素子がまた提供される。

【0021】

好ましい実施態様の説明

【0022】

本発明の組成物と方法という面に従い、本発明は低い銅イオン濃度で高い酸濃度が使用される電気メッキ用の水性の酸性銅メッキ浴で一般には操作可能である。

【0023】

本発明の水性の酸性銅メッキ浴は典型的には、酸性銅硫酸塩型または酸性銅フッ化ホウ素酸塩型であるが他の酸も使用できる。常法に従い、水性の酸性銅硫酸塩浴は、典型的には約10～約45g/lの銅イオン、好ましい濃度では約15～約20g/lを含む。このような浴の酸濃度は典型的には約45～約260g/lの酸の範囲であり、そして好ましくは約85～約200g/lの量である。フッ化ホウ素酸塩溶液と他の酸は典型的には同じ酸対金属比で浴に使用される。本発明の電気メッキ浴に使用される添加剤は、このような低い銅イオン濃度/高い酸濃度溶液においてより優れたメッキ効果が得られるという点で特に有利である。

【0024】

有効性が示されるために有用な他の酸は、メタンスルホン酸；1-ヒドロキシエチリデン1,1-ジホスホン酸；2-ホスホノブタン1,2,4-トリカルボン酸；およびトリフルオロメタンスルホン酸である。他の適当な酸もまた使用することができる。

【0025】

本発明の銅浴に重要な成分は、有機二価硫黄化合物からなり、スルホン化またはホスホン化有機スルフィッド、すなわち少なくとも一つのスルホン基またはホスホン基を有する有機化合物からなる。

【0026】

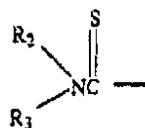
好ましい有機スルホン化物またはホスホン化物は次の式で示される：



ここで：

Mは原子価を満たすに必要な水素原子、アルカリ金属またはアンモニウムであり；

XはSまたはPであり；nは1～6、好ましくは1～2であり；Rは炭素数1～8のアルキレンもしくは環式アルキレン基、炭素数6～12の芳香族炭化水素残基もしくは脂肪族芳香族炭化水素残基；R₁は式M O₃ X Rで示され、ここで、M、XおよびRは上で定義されるかまたは次の式に従う；



(II)

ここで：R₂とR₃は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、複素環式基または芳香族基である。

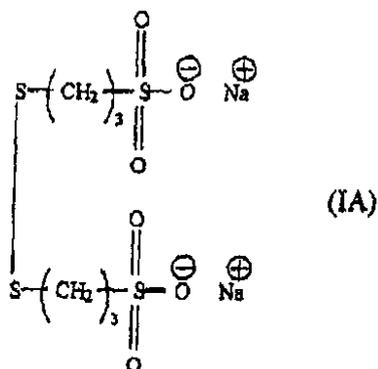
有効性が示されるために好ましい化合物は、Mがナトリウムで、Rが(CH₂)₃でありnが2でありそしてR₁がM O₃ X Rであるような式(I)で示される1-プロパンスルホン酸、3,3-ジチオビス、ナトリウム塩である。この化合物は次の式で表すことができる；

10

20

30

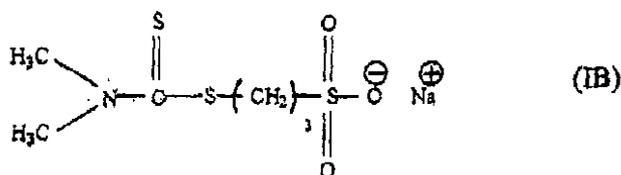
40



10

【 0 0 2 7 】

有効性が示されるために好ましい他の化合物は、 n が 1 であり R_1 が式 (I I) であり、 R_2 と R_3 は共に CH_3 であり、 R は $(CH_2)_3$ であり、 X は S であり M がナトリウムである式 (I) で示されるような 1 - プロパンスルホン酸、3 - [(ジメチル アミノ) - チオキソメチル] - チオ 、ナトリウム塩である。この化合物は次の式で表すことができる ;



20

【 0 0 2 8 】

この分子のアルキレン部分はメチル、エチル、クロロ、ブロモ、エトキシ、ヒドロキシ、カルボキシなどのような基で置換されることができる。

【 0 0 2 9 】

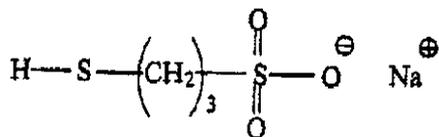
上の有機スルフィッド化合物は本発明のメッキ浴中に 1 リッター当たり約 0 . 5 ~ 1 0 0 0 m g の範囲の量で存在し、より好ましくは約 5 ~ 5 0 m g / l そして最も好ましくは約 5 ~ 3 0 m g / l である。

30

【 0 0 3 0 】

他のスルホン化合物は使用されることができるが、しかし式 I の好ましい化合物ほどには有効であると認められない。式 I に関し、例示すると ;

A . 1 - プロパンスルホン酸、3 - メルカプト 、モノ・ナトリウム塩

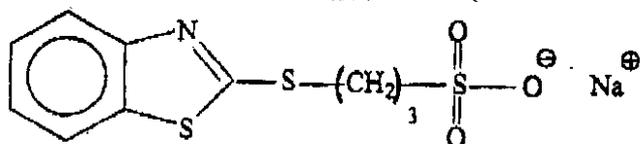


MPS

40

ここで R_1 は H であり、 n は 1 で、 R は $(CH_2)_3$ であり、 X は S であり、 M はナトリウムである ;

B . 1 - プロパンスルホン酸、3 - (- ベンゼンチアゾリルチオ) 、ナトリウム塩



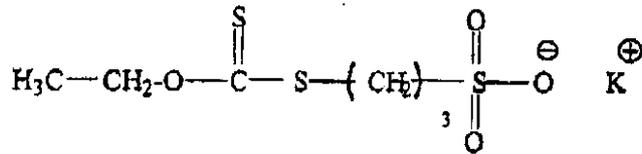
ZPS

ここで R_1 はベンゾチオゾリル基であり、 n は 1 であり、 R は $(CH_2)_3$ であり、 X は

50

Sであり、Mはナトリウムである；

C . 1 - プロパンスルホン酸、3 - [(エトキシチオキソメチル) - チオ -] カリウム塩



OPX

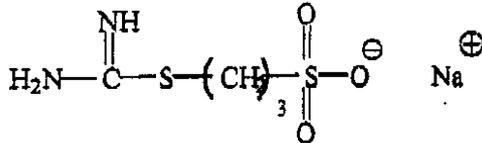
S

||

ここで、R₁は、H₃C-CH₂-C- であり、

10

nは1であり、Rは(CH₂)₃であり、XはSであり、Mはカリウムである；そして
D . 1 - プロパンスルホン酸、3 - [(アミノイミノメチル) - チオ] - ナトリウム塩



UPS

NH

||

ここで、R₁は、H₂N-C- であり、

20

30

nは1であり、Rは(CH₂)₃であり、XはSであり、MはNaである。

【0031】

上述の化合物A - DはKまたはNa塩として示されるが、しかしいかなるアルカリ金属またはアンモニウムであることができる。

【0032】

浴の主要な成分は、浴に溶解可能なポリエーテル化合物である。ポリエーテル化合物は浴の操作温度よりも高い曇点を有することが重要である。

【0033】

ポリエーテルの一つのクラスはポリエチレン オキサイドとプロピレン オキサイドのブロック共重合体のような混合アルコキシ基を含み、そして次の式で示されることができる；

【0034】



【0035】

および

【0036】



V

ここで、R₆は水素または炭素原子数1 ~ 40の脂肪族もしくは芳香族残基であり、EO

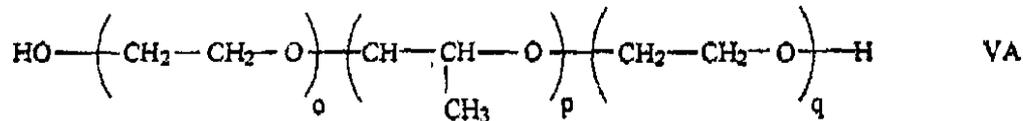
40

50

ノPOはプトキシを含むことができる混合エトキシ(EO)/プロポキシ(PO)基から好ましくは選択されるアルコキシ部分であり、mは少なくとも1である整数であり、典型的には100までまたはそれ以上、そして好ましくは約50までである。

【0037】

このクラスのポリエーテルは、典型的にはEOまたはPO部分をはじめに重合してブロック鎖部分をつくることにより製造される。ついでこのブロック鎖はブロック鎖の両端でブロックを封止するために他の部分と重合する。重合体鎖は図式的にはEO-PO-EOまたはPO-EO-POと示すことができる。EO-PO-EOブロック重合体は構造的には次の式で示される；



10

ここでoとqはそれぞれ約1~25であり、pは約10~70である。

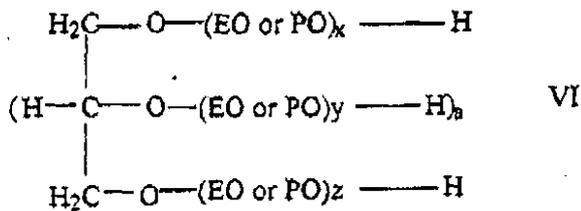
【0038】

エチレンオキシドとプロピレンオキシドブロックを含む好ましいポリエーテルブロック共重合体は、約1100~10000、好ましくは1100~6000、最も好ましくは1100~3500の分子量を有し、そして商品名プルロニック(PLURONIC)として市販されている。これらの物質はここではL31、L35、L44、L64そしてP123と称され、より大きい番号はより大きな分子量を示す。

20

【0039】

他の適当なポリエーテル化合物はグリセリン、ソルビトールおよびマンニトールのような多価アルコールのアルコキシ誘導体であり、図式的には次の式で示される。

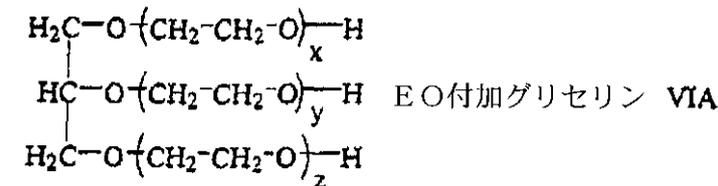


30

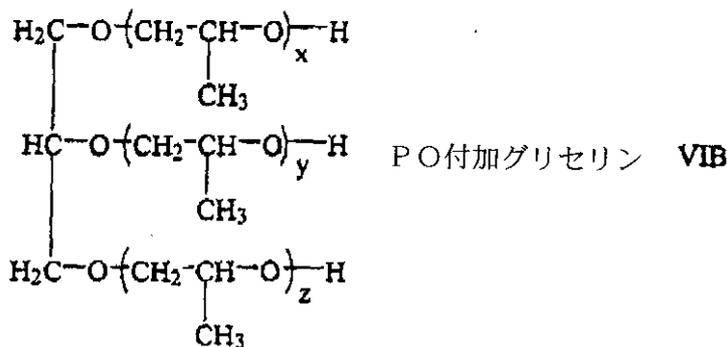
ここでx+y+zは約3~100またはそれ以上であり、好ましくは約5~30であり、最も好ましくは約5~20、たとえば10であり、aは1~4の整数である。

【0040】

典型的なグリセリン誘導体は次の式で示される。



40



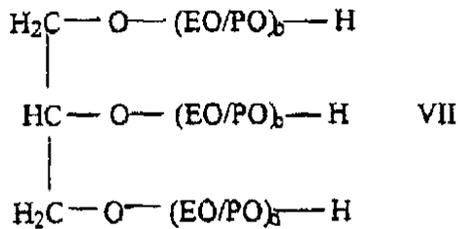
50

【 0 0 4 1 】

好ましいPO付加グリセリンは、GL100と称され、約700の分子量を有し、 $x + y + z$ は約10である。

【 0 0 4 2 】

他の好ましいポリエーテル化合物は式VIIの混合アルコキシ誘導体であり次の式で示される；

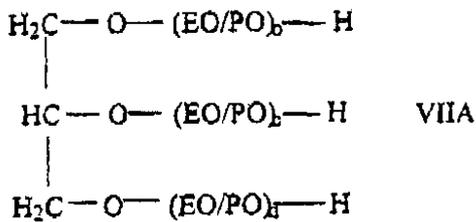


10

ここで $b + c + d$ は約 3 ~ 150 またはそれ以上であり、好ましくは 10 ~ 100 であり、最も好ましくは 30 ~ 75 である。

【 0 0 4 3 】

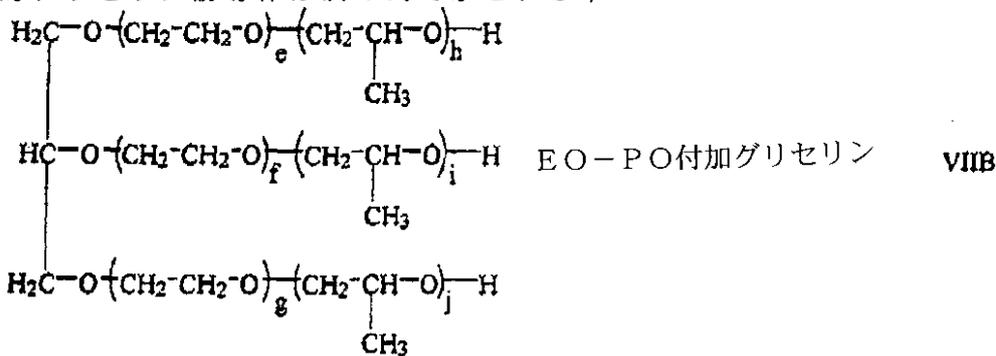
非常に好ましいポリエーテル化合物は式VIIIの a が 1 であるグリセリン誘導体であり、次の式で示される；



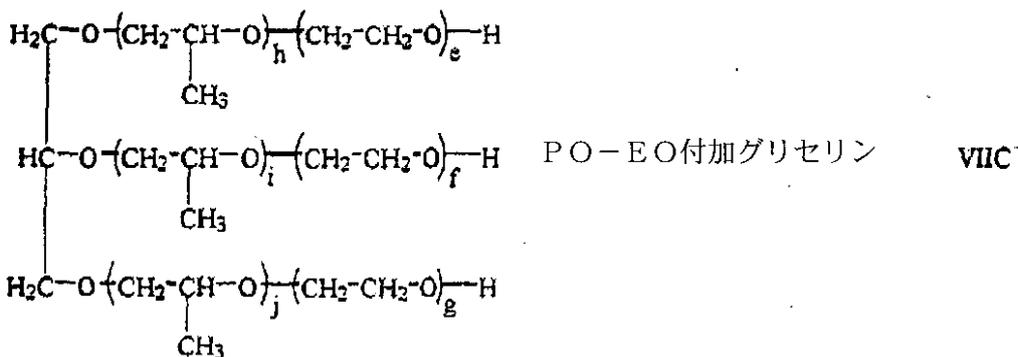
20

【 0 0 4 4 】

典型的グリセリン誘導体は次の式で示される；



30



40

ここで $e + f + g$ と $h + i + j$ はそれぞれ約 5 ~ 100 またはそれ以上であり、このまし 50

くは10～50であり、そして最も好ましくは20～40である。有効性が示されるために化合物V I I Bは特に好ましい。

【0045】

有効性が示されるために好ましい多価アルコール誘導体は式V I I Bで示されそして多価水酸基（グリセリン）骨格にE Oブロックが付加しさらにP Oブロックが付加してなるものである。この好ましい化合物は約2500の平均分子量を有し、 $e + f + g$ は約21であり $h + i + j$ は約27である。この誘導体はまたここではG H 2 0 0またはT - C O L 2 0 6と称する。

【0046】

上述の混合アルコキシ多価水酸基化合物に関しては当業者には該化合物は一般的には最初に多価水酸基骨格にアルコキシ鎖を形成し次いでもう一つのアルコキシ鎖を付加させ、かくしてE Oブロックが多価水酸基骨格に付加した後にP Oブロックが付加する、またはその逆にP Oブロックが付加した後にE Oブロックが付加して製造されると認識されている。

10

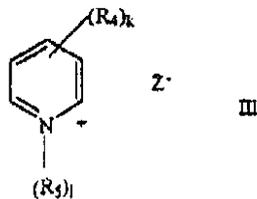
【0047】

ポリエーテルは一般的には約0.02～約2g/l、典型的には0.04～約1.5g/lそして好ましくは0.1～1g/lの量で利用される。

【0048】

ピア孔や配線溝および他の凹凸の銅充填特性をさらに亢進させるため、本発明の浴に使用されるのに好ましい別の成分は次の一般式で示される；

20



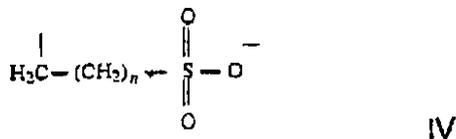
ここでZは R_5 としての RO_3^- に対する対イオンまたは電氣的に中性とするための互換性あるいずれかのアニオンであり；

R_4 は水素原子、炭素数1～3のアルキル置換基、芳香族スルホン酸基、ホスホン酸基、アルデヒド基、またはカルバミド基であり；

30

【0049】

R_5 は次の式で示される基である；



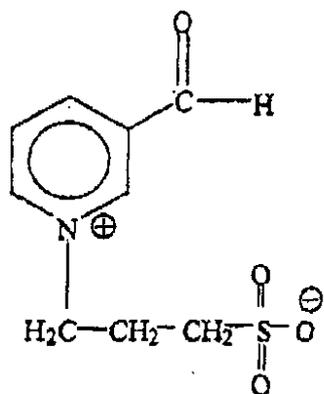
ここでnは1～3の整数であり、kは0または1であり、lは0または1であり、そしてkまたはlの少なくとも一つは1であり、そしてスルホン酸塩基はホスホン酸塩基であることができる。

40

【0050】

有効性が示されるために典型的な化合物は次のとおりである；

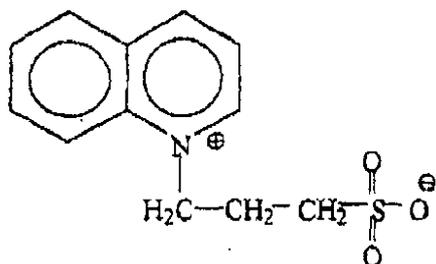
A. 3-ホルミル-1-(3-スルホプロピル)-ピリジニウム ベタイン



FPPS

10

ここで、 R_4 はホルミルであり、 k は 1 であり R_5 は n が 2 で l が 1 の式 I V である。
B . イソキノリン、1 - プロパンスルホン酸

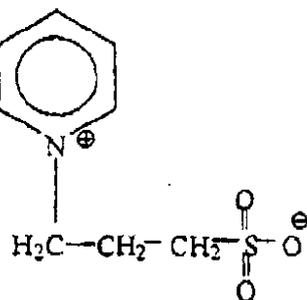


IQPS

20

ここで R_4 はベンゼン環であり、 k は 1 であり、そして R_5 は n が 2 で l が 1 の式 I V である ;

C . 1 - (3 - スルホプロピル) ピリジニウム、ベタイン

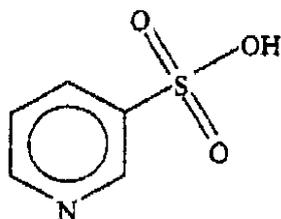


30

ここで k は 0 であり、 R_5 は n が 2 で l が 1 の式 I V である ;

D . 3 - ピリジンスルホン酸

40

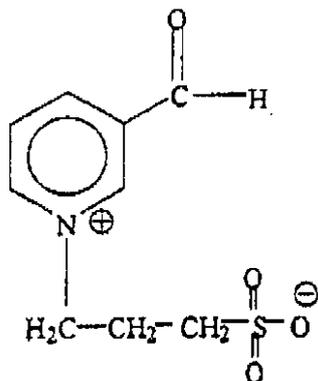


PYSA

ここで、 R_4 は SO_3H であり、 k は 1 で l は 0 である ; そして

50

E. ニコチンアミド N-プロピルスルホン酸塩



NPS

10

ここで R_4 はカルバミド基であり、 k は 1 であり R_5 は n が 2 で l が 1 の式 I V である。

【0051】

これらの添加剤は、一般的には 5 ~ 10, 000 mg / l、好ましくは 10 ~ 5, 000 mg / l、最も好ましくは 100 ~ 1, 000 mg / l の範囲の量が浴に使用される。

【0052】

また光沢剤や、可溶性ポリアミン、置換ポリアミン、第四級ポリアミンおよび第四級置換ポリアミンのような他の通常の添加剤を本発明の浴に使用することができ、典型的には約 1 ~ 約 10 mg / l の範囲の量が使用される。浴はまた好ましくは塩素イオンを約 100 mg / l まで、典型的には 45 mg / l まで含むことができる。

20

【0053】

本発明の方法の面に従い、本発明の酸性銅メッキ浴は典型的には電流密度が約 5 ~ 約 60 アンペア / 平方フィート (ASF) (0.5 ~ 6 ASD) の範囲で操作されるが、電流密度は約 0.5 ASF という低い値から約 100 ASF という高い値 (0.05 ~ 10 ASD) が適当な条件下に用いられる。好ましくは電流密度は約 5 ~ 約 50 ASF (0.5 ~ 5 ASF) が用いられる。激しく攪拌しているようなメッキ条件下では約 100 ASF (10 ASD) までの高電流密度が必要とされて用いられ、そしてこの目的に空

30

【0054】

説明であり制限する目的ではなくここに述べる以下の例示により本発明が更に理解される。他に指示がなければ浴の操作温度は 22 ~ 26 であった。

【0055】

実施例 1

従来の4成分光沢剤系およびGH 200とGL 100の効果

Cu=17g/l; H₂SO₄=185g/l; Cl=10mg/l; CD=1.0 ASD

添加剤	浴 1	浴 2	浴 3	浴 4
I A	28 mg/l	28mg/l	28mg/l	28mg/l
Carbowax ¹	13mg/l	13mg/l	13 mg/l	200mg/l
400XB ²	1.3mg/l	1.3mg/l	2.8mg/l	1.3mg/l
Q-Pech ³	11mg/l	11mg/l	5mg/l	11mg/l
GH200	—	15mg/l	15mg/l	-
GL100 ⁴	—	45mg/l	45mg/l	—
配線溝径	>0.25 μm	>0.18 μm	>0.18 μm	>0.25 μm

充填

- ¹ ポリエチレングリコール
- ² PEI誘導体
- ³ 第四級PEエピクロロヒドリン
- ⁴ プロピレンオキサイド ブロックを含むグリセリン誘導体

10

20

【0056】

この例は、一般的に式VIIに特に式VII Bに示される混合EO/POグリセリン誘導体であるGH200およびプロピレンオキサイドのみを含むグリセリン誘導体であるGL100の良好な効果を示す。IAは、1-プロパンスルホン酸、3,3-ジチオビス、二ナトリウム塩である。

【0057】

実施例 2

GH200とプライマリーSを用いる単純化された2成分光沢剤系

Cu=17g/l; H₂SO₄=155g/l; Cl=45mg/l; CD=1.5 ASD

添加剤	浴 5	浴 6
I A	10 mg/l	—
GH200	0.5 g/l	0.5 g/l
I B	—	10 mg/l
配線溝径	0.15-0.17 μm	0.15-0.17 μm

充填

30

40

【0058】

この例は、本発明の銅電気メッキ浴を用いる細かい配線溝起伏の充填特性を示す。

【0059】

添加剤IAとIBの代わりに使用されるMPS、UPS、OPX、ZPSのような他のプライマリー硫黄添加剤は0.17 μmよりも大きな凹凸を充填した。

50

実施例 3

Q-Tug (プライマリーS) とポリオール (湿潤剤) を用いる 2 成分光沢剤系

Cu = 17 g/l ; H₂SO₄ = 155 g/l ; Cl = 45 mg/l ; CD = 1.0 ASD

添加剤	浴 7	浴 8	浴 9	浴 10	浴 11	浴 12	浴 13
I A	10mg/l						
GH200	0.5g/l	—	—	—	—	—	—
L31	—	0.5g/l	—	—	—	—	—
L35	—	—	0.5g/l	—	—	—	—
L44	—	—	—	0.5g/l	—	—	—
L64	—	—	—	—	0.5g/l	—	—
P123	—	—	—	—	—	0.5g/l	—
T-Col 206	—	—	—	—	—	—	0.5g/l
配線溝径	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17
充填 (μm)							

10

【 0 0 6 0 】

この例は、プルロニックス (P L U R O N I C S) と混合 E O / P O グリセリン誘導体を用いる本発明の銅電気メッキ浴を使用する細かい配線溝充填特性を示す。

20

実施例 4

プライマリー硫黄化合物、湿潤剤およびセカンダリー硫黄化合物を用いる 3 成分光沢剤系

Cu = 17 g/l ; H₂SO₄ = 140 g/l ; Cl = 35 mg/l ; CD = 1.5 ASD

添加剤	浴 14	浴 15	浴 16	浴 17	浴 18	浴 19
IB	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	10mg/l	—
T-COL 206	0.5g/l	0.5g/l	0.5g/l	0.5g/l	0.5g/l	—
PYSA	—	1.0g/l	—	—	—	—
FPPS	—	—	0.5g/l	—	—	—
PPS	—	—	—	1.0g/l	—	—
IQPS	—	—	—	—	0.5g/l	—
IA	—	—	—	—	—	20g/l
GH200	—	—	—	—	—	0.5g/l
NPS	—	—	—	—	—	20mg/l
配線溝径	0.15-0.17	0.14-0.15	0.14-0.15	0.12-0.13	0.12-0.13	0.12-0.13
充填 (μm)						

30

40

【 0 0 6 1 】

この例は、式 I I I で示される第 2 級硫黄化合物を用いる本発明の浴を使用する際の細かい溝起伏充填における有利な効果を示す。

実施例 5

代替の酸を用いる 3 成分成分光沢剤系

Cu = 18 g/l ; MSA = 95 g/l ; Cl = 40 mg/l

添加剤		0.5 ASD	1.5 ASD
IA	10mg/l		
PYSA (セカンダリーS)	1.0g/l		
L318 (湿潤)	0.5g/l		
配線溝径充填 μm		0.12-0.13	0.14-0.15

10

【0062】

この例は、溝充填サイズに対する電流密度の効果を示す。

【0063】

Cu - MSA系に代えて CuSO_4 を用いると、1.5 ASDでのメッキにより 0.14 - 0.15 μm の配線溝充填能力をまた示した。

【0064】

使用可能な他の代替の酸は、1 - ヒドロキシエチリデン - 1, 1 - ジホスホン酸 ; 2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 ; およびトリフルオロメタンスルホン酸である。

20

【0065】

特定の好ましい態様と共に本発明は特に述べてきたが、前述の記載に照らし多くの変更、変形および変化は当業者に明らかである。それ故加えられた請求項は本発明の真の範囲と趣旨内に含まれる変更、変形および変化を包含することを意図している。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 December 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/103751 A2

- (51) International Patent Classification: H01L Drive, Madison, CT 06443 (US). PANECCASIO, Vincent, Jr.; 14 White Birch Road, Madison, CT 06443 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/42964 HURTUBISE, Richard, W.; 18 Cow Hill Road, Clinton, CT 06413 (US).
- (22) International Filing Date: 20 November 2001 (20.11.2001) (74) Agents: RITCHEY, Steven, M. et al.; Senniger, Powers, Leavitt & Roedel, One Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English (81) Designated States (national): DL, JP, KR.
- (30) Priority Data: 09/716,975 20 November 2000 (20.11.2000) US Published: without international search report and to be republished upon receipt of that report
- (71) Applicant: ENTHONE INC. [US/US]; 350 Frontage Road, West Haven, CT 06516 (US).
- (72) Inventors: TOO, Elena, H.; 125 Turtle Bay Drive, Brantford, CT 06405 (US). GERST, Paul, R.; 50 Brantwood

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/103751 A2

(54) Title: ELECTROPLATING CHEMISTRY FOR THE CUFILLING OF SUBMICRON FEATURES OF VLSI/ULSI INTERCONNECT

(57) Abstract: A copper electroplating bath and a method to plate substrates with the bath are provided. The bath and method are particularly effective to plate electronic components such as semiconductive wafer VLSI and ULSI interconnects with void-free fill copper plating for circuitry forming vias and trenches and other small features less than 0.2 microns with high aspect ratios. The copper bath contains a bath soluble organic divalent sulfur compound, and a bath soluble polyether compound such as a block copolymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene, a polyoxyethylene or polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol and a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol. A preferred polyether compound is a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of glycerine. A preferred copper bath also contains a pyridine compound derivative.

**ELECTROPLATING CHEMISTRY FOR THE CU FILLING OF
SUBMICRON FEATURES OF VLSI/ULSI INTERCONNECT**

Background Of The Invention

1. Field of the Invention

5 This invention relates to the making of electronic components such as semiconductor wafer VLSI and ULSI interconnects, and, more particularly, to a copper electroplating bath and method to plate the vias and trenches and other small features of the components to provide void-free fill for features below about 0.2 microns and with high aspect ratios.

10 2. Description of Related Art

The demand for manufacturing semiconductor integrated circuit (IC) devices such as computer chips with high circuit speed, high packing density and low power dissipation requires the downward scaling of feature sizes in ultra-large-scale integration (ULSI) and very-large-scale integration (VLSI) structures. The trend to smaller chip sizes and increased circuit density requires the miniaturization of interconnect features which severely penalizes the overall performance of the structure because of increasing interconnect resistance and reliability concerns such as fabrication of the interconnects and electromigration.

15 In general, such structures use silicon wafers with silicon dioxide (SiO_2) being the dielectric material and openings are formed in the SiO_2 dielectric layer in the shape of vias and trenches which are then metallized forming the interconnects. Increased miniaturization is reducing the openings to submicron sizes (e.g., 0.2 micron and lower) and increasing the aspect ratio (ratio of the height of the opening to the width of the opening) of the features.

20 Copper is becoming the metal of choice to form the interconnects and copper can be deposited on substrates by plating (such as electroless and electrolytic), sputtering, plasma vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD). It is generally recognized that a plating-based deposition is the best method to apply copper to the device since it can provide high deposition rates and low tool costs. However, plating methods must meet the

30

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-2-

stringent requirements of the semiconductor industry. For example, the copper deposits must be uniform and capable of filling the extremely small trenches and vias of the device. The deposition of copper from acid copper baths is recognized in the electronics industry as the leading candidate to copper plate integrated circuit devices. It will be appreciated by those skilled in the art however that other metal baths such as Ni, Au, Ag, Zn, Pd, Sn, etc. may be used with the additive system of the present invention to provide improved metal plating baths and that this description is directed to copper for convenience.

Copper electroplating, in general, involves deposition of a copper layer onto a surface by means of electrolysis using a consumable copper electrode or an insoluble anode. In the consumable electrolytic plating process, the copper electrode is consumed during the plating operation and must be replaced periodically during the plating operation. When plating using insoluble anodes, these anodes are not consumed in the plating process and do not have to be replaced.

A preferred plating apparatus and method is described in U.S. Patent No. 6,024,856 assigned to the same assignee as the present application.

It has been found that conventional copper electroplating baths are only marginally effective when the plating surface contains very small features (i.e., submicron) and/or with high aspect ratios. In particular, the copper fill in a small feature tends to have voids and these voids may increase the resistance or even cause an open circuit of the conductive path intended to be formed by the copper deposited in the feature. This problem becomes critical in using copper electrodeposition processes in integrated circuit fabrication because contact and via holes in an integrated circuit can be 0.2 micron or less in width, with an aspect ratio of up to four-to-one or greater and voids in the contacts and vias may easily result causing high resistance interconnects or even open-circuits.

As the copper interconnect technologies have advanced to more complex geometries, so have the demands for better copper electroplating baths to fill the vias and trenches on wafers that are getting smaller in feature size and higher in

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-3-

aspect ratios. Consequently, the conventional acid copper electrochemical deposition systems can no longer meet the higher performance level needed to fill void-free feature sizes below about 0.20 micron. The prior art has attempted to improve the acid copper bath chemistry but there is still a need for improved acid copper baths for the plating of high performance semiconductor wafers and other such electronic components.

Bearing in mind the problems and deficiencies of the prior art, it is therefore an object of the present invention to provide a copper electroplating bath which provides void-free fill features particularly below about 0.20 microns, when plating electronic components such as semiconductor wafers having trenches and vias and other small features.

It is another object of the present invention to provide a method for copper electroplating electronic components such as semiconductor wafers particularly those having features below about 0.20 microns.

A further object of the invention is to provide semiconductor wafers plated using the method and copper electroplating bath of the invention.

Still other objects and advantages of the invention will in part be obvious and will in part be apparent from the specification.

Summary of the Invention

In accordance with the above goals and objectives, in the present invention there is provided in one embodiment an improved copper electroplating bath for use in electroplating electronic components such as semiconductor wafers having submicron vias and trenches particularly those having features below about 0.20 microns. Broadly stated, in an aqueous acidic electrolyte containing copper in an amount sufficient to electrodeposit copper on a substrate, the improvement comprises incorporating in the electrolyte an additive system comprising:

a bath soluble organic divalent sulfur compound corresponding to the formula:

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-4-



wherein:

M is hydrogen, alkali metal or ammonium as needed to satisfy the valence;

X is S or P;

R is an alkylene or cyclic alkylene group of 1 to 8 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon or an aliphatic aromatic hydrocarbon of 6 to 12 carbon atoms;

n is 1 to 6, preferably 1 to 2; and

R₁ is MO₃XR wherein M, X and R are as defined above or by the formula:



wherein:

R₂ and R₃ are hydrogen, an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, a heterocyclic group or an aromatic group; and

a bath soluble polyether compound selected from the group consisting of block copolymers of polyoxyethylene and polyoxypropylene, a polyoxyethylene or polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol and a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol.

The bath soluble polyether compound is in one embodiment a block copolymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene glycols. More preferably, the bath soluble polyether compound is a polyoxyethylene or polyoxypropylene derivative of glycerine or other polyhydric alcohol such as sorbitol, mannitol and pentaerythritol and the like and most preferably is a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol, particularly glycerine.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-5-

In another embodiment a method is provided for plating copper onto electronic components such as semiconductor wafers having submicron vias and trenches using the copper plating bath of the invention.

In a further embodiment semiconductor wafers and other electronic components having sub-micron features made using the copper electroplating bath and method of the invention are also provided.

Description of the Preferred Embodiment(s)

In accordance with the composition and method aspects of the present invention, the invention is generally operable in aqueous acidic copper plating baths for electroplating wherein high concentrations of acid are used with low copper ion concentrations.

Aqueous acidic copper plating baths of the present invention are typically of the acidic copper sulfate type or acidic copper fluoborate type although other acids may be used. In accordance with conventional practice, aqueous acidic copper sulfate baths typically contain about 10 to about 45 g/l of copper ions with preferred concentrations of about 15 to about 20 g/l. Acid concentrations in these baths typically range about 45 to about 260 g/l of acid and preferably in amounts of about 85 to about 200 g/l acid. Fluoborate solutions and other acids typically use the same ratio of acid to metal in the bath. The additives used in the electroplating baths of the present invention are particularly advantageous in such low copper ion/high acid solution baths to provide the enhanced plating results.

Other acids which are useful because of their demonstrated effectiveness are methanesulfonic acid; 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid; 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid; and trifluoromethane sulfonic acid. Other suitable acids may also be used.

An essential component of the copper bath of the present invention comprises organic divalent sulfur compounds including sulfonated or

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-6-

phosphonated organic sulfides, i.e., organic compounds carrying at least one sulfonic or phosphonic group.

The preferred organic sulfonates or phosphonates can be represented by the formula:



wherein M is hydrogen, an alkali metal or ammonium ion needed to satisfy the valence; X is S or P; n is 1 to 6 preferably 1 to 2; R is an alkylene or cyclic alkylene group of 1 to 8 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon or an aliphatic aromatic hydrocarbon of 6 to 12 carbon atoms; R₁ is a group represented by the formula MO₂XR, wherein M, X and R are as defined above or by the formula:



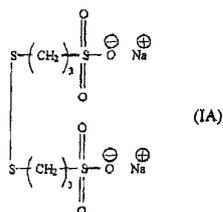
wherein R₂ and R₃ are hydrogen, an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, a heterocyclic group or an aromatic group.

A preferred compound because of its demonstrated effectiveness is 1-propanesulfonic acid, 3,3'-dithiobis, disodium salt as shown in Formula (I) wherein M is sodium, X is S, R is (CH₂)₃, n is 2 and R₁ is MO₂XR. This compound is represented by the formula:

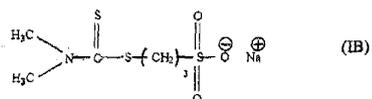
WO 02/103751

PCT/US01/42964

-7-



Another preferred compound because of its demonstrated effectiveness is 1-propanesulfonic acid, 3-[(dimethyl-amino)-thioxomethyl]-thio-, sodium salt as shown in Formula (I) wherein $n = 1$, R_1 is formula (II), R_2 and R_3 are both CH_3 , R is $(\text{CH}_2)_3$, X is S and M is sodium. This compound is represented by the formula:



The alkylene portion of the molecule may be substituted with groups such as methyl, ethyl, chloro, bromo, ethoxy, hydroxy, carboxy and the like.

The above organic sulfide compounds are present in the plating baths of the present invention in amounts within the range of about 0.5 to 1000 mg per liter, or more preferably, about 5 to about 50 mg/l and most preferably about 5 to 30 mg/l.

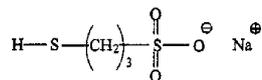
Other sulfonate compounds may be used but have not been found to be as effective as the preferred compounds of Formula I. Exemplary, referring to Formula I, are:

A. 1-propanesulfonic acid, 3-mercapto-, monosodium salt

WO 02/103751

PCT/US01/42964

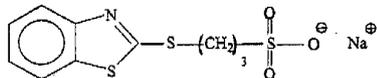
-8-



MPS

wherein R₁ is H, n is 1, R is (CH₂)₃, X is S and M is sodium;

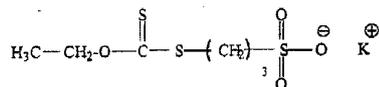
B. 1-propanesulfonic acid, 3-(-benzothiazolythio)-, sodium salt



ZPS

wherein R₁ is benzothiazoly, n is 1, R is (CH₂)₃, X is S and M is sodium;

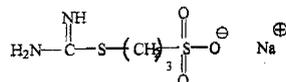
C. 1-propanesulfonic acid, 3-[(ethoxythioxomethyl)-thio]-potassium salt



OPX

wherein R₁ is $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$, n is 1, R is (CH₂)₃, X is S and M is potassium; and

D. 1-propanesulfonic acid, 3-[(aminoiminomethyl)-thio]-sodium salt



UPS

WO 02/103751

PCT/US01/42964

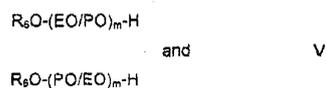
-9-

wherein R_1 is $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-$, n is 1, R is $(\text{CH}_2)_3$, X is S and M is Na .

The above compounds A-D are shown as K or Na salts, but may be any alkali metal or ammonium.

An essential component of the bath is a bath soluble polyether compound. It is important that the polyether compound have a cloud point higher than the operating temperature of the bath. Most preferably, the compound is also low foaming.

One class of polyether component contains mixed alkoxy groups such as block copolymers of polyethylene oxide and polypropylene oxide and may be represented by the formula:



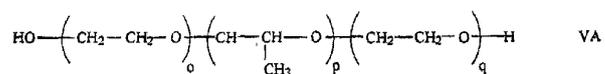
where R_6 is hydrogen or an aliphatic or aromatic hydrocarbon group having 1 to 40 carbon atoms, EO/PO are alkoxy moieties, preferably selected from mixed ethoxy (EO)/propoxy (PO) groups although may also include butoxy, m is an integer of at least 1, typically up to 100 or more, and preferably up to about 50.

This class of polyether is typically made by first polymerizing either the EO or PO moieties, preferably the PO moiety, to form a block chain of the moiety. This block chain is then polymerized with the other moiety to cap the block on both ends of the block chain. The polymer chain may be represented schematically by EO-PO-EO or PO-EO-PO . The EO-PO-EO block polymer may be shown structurally as:

WO 02/103751

PCT/US01/42964

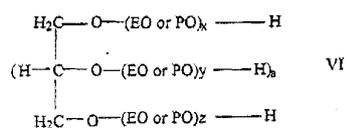
-10-



wherein c and q are each about 1 to 25 and p is about 10 to 70.

The preferred polyether block copolymer containing ethylene oxide and propylene oxide blocks has a molecular weight of about 1100 to 10,000, preferably 1100 to 6000 and most preferably 1100 - 3500 and is sold commercially under the name PLURONIC. These materials are also referred to herein as L31, L35, L44, L64, and P123 with the higher numbers representing higher molecular weights.

Another polyether suitable compound is an alkoxy derivative of a polyhydric alcohol such as glycerol, sorbitol and mannitol and may be represented schematically by the formula:



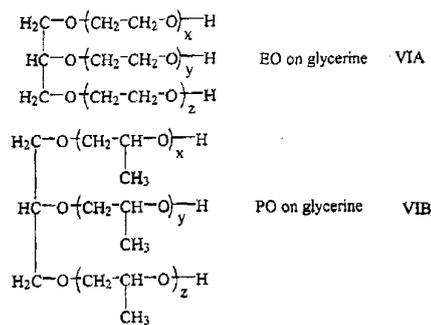
wherein x+y+z is about 3 to 100 or more, preferably about 5 to 30 and most preferably about 5 to 20, e.g., 10 and a is an integer of 1 to 4.

Exemplary glycerine derivatives are shown as follows:

WO 02/103751

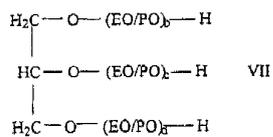
PCT/US01/42964

-11-



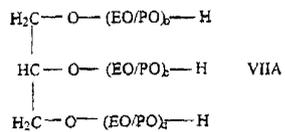
A preferred PO on glycerin compound is termed GL100 and has a molecular weight of about 700 and $x+y+z$ is about 10.

Another preferred polyether compound is a mixed alkoxy derivative of formula VI as follows:



wherein $b+c+d$ is about 3 to 150 or more, preferably 10 to 100 and most preferably 30 to 75.

A highly preferred polyether compound is a derivative of glycerine wherein a of formula VII is 1 and may be represented by the formula:

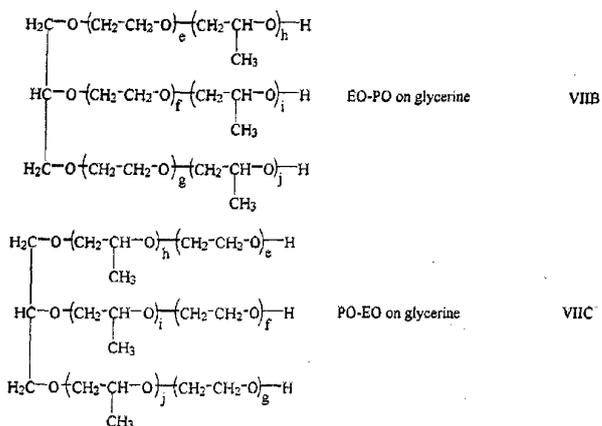


WO 02/103751

PCT/US01/42964

-12-

Exemplary glycerine derivatives are as follows:



wherein e+f+g and h+i+j are each about 5 to 100 or more, preferably 10 to 50 and most preferably 20 to 40. Compound VIIB is particularly preferred because of its demonstrated effectiveness.

The preferred polyhydric alcohol derivative because of its demonstrated effectiveness is shown in VIIB and has the EO block attached to a polyhydric (glycerine) backbone followed by a PO block. This preferred compound has an average molecular weight of about 2500 wherein e+f+g is about 21 and h+i+j is about 27. This derivative is also referred to herein as GH200 or T-COL 206.

With regard to the mixed alkoxy polyhydric compounds above it will be appreciated by those skilled in the art that the compounds are generally made by forming a first alkoxy chain on the polyhydric backbone then followed by the second alkoxy chain so that the EO block will be attached to the polyhydric backbone followed by the PO block or vice versa wherein the PO block is attached to the polyhydric backbone followed by the EO block.

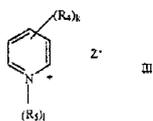
WO 02/103751

PCT/US01/42964

-13-

The polyethers are generally utilized in an amount of about 0.02 to about 2 g/l, typically 0.04 to about 1.5 g/l and preferably 0.1 to 1 g/l.

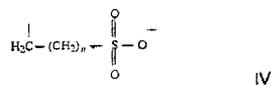
For further enhanced via and trench and other feature copper filling properties, another component which is preferred to be used in the bath of the invention may be represented by the general formula:



wherein Z is a counterion from SO₃ as for R₅ or any compatible anion to satisfy electrical neutrality;

R₄ is hydrogen, an alkyl substituent having 1 to 3 carbon atoms, an aromatic, sulfonic group, phosphonic group, aldehyde group or a carbamide group;

R₅ is a group having the following formula:



wherein n is an integer of 1 to 3, k is 0 or 1, l is 0 or 1, and at least one of k or l is 1, and the sulfonate group may be a phosphonate group.

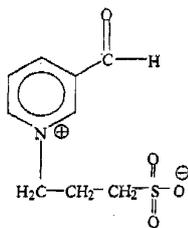
Exemplary compounds because of their demonstrated effectiveness are:

A. 3-Formyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium betaine

WO 02/103751

PCT/US01/42964

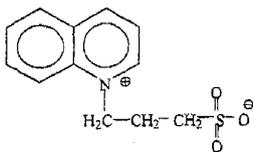
-14-



FPPS

wherein R_4 is formyl, k is 1 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1;

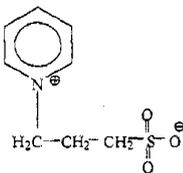
B. Isoquinoline 1-propanesulfonic acid



IQPS

wherein R_4 is a benzene ring, k is 1, and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1;

C. 1-(3-sulfopropyl)pyridinium betaine



WO 02/103751

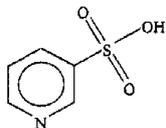
PCT/US01/42964

-15-

PPS

wherein k is 0 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1;

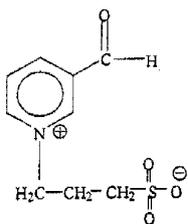
D. 3-Pyridinesulfonic acid



PYSA

wherein R_4 is SO_3H , k is 1 and l is 0; and

E. Nicotinamide N-propylsulfonate



NPS

wherein R_4 is carbamide, k is 1 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1.

These additives are generally used in the bath in an amount of 5 to 10,000 mg/l, preferably 10 to 5,000 mg/l, and most preferably 100 to 1,000 mg/l.

Also brighteners and other conventional additives such as soluble polyamines, substituted polyamines, quaternized polyamines and quaternized substituted polyamines may be utilized in the bath of the present invention.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-16-

typically in quantities of from about 1 to about 10 mg/l. The baths also preferably contain chloride ions in an amount up to about 100 mg/l, typically 45 mg/l.

In accordance with the method aspects of the present invention, acidic copper plating baths of the present invention are typically operated at current densities ranging from about 5 to about 60 amperes per square foot (ASF) (0.5 to 6 ASD) although current densities as low as about 0.5 ASF to as high as about 100 ASF (0.05 to 10 ASD) can be employed under appropriate conditions. Preferably, current densities of from about 5 to about 50 ASF (0.5 to 5 ASD) are employed. In plating conditions in which high agitation is present, higher current densities ranging up to about 100 ASF (10 ASD) can be employed as necessary and for this purpose a combination of air agitation, cathode movement and/or solution pumping may be employed. The operating temperature of the plating baths may range from about 15°C to as high as about 50°C and above with temperatures of about 21°C to about 38°C being typical.

Further understanding of the present invention will be had with reference to the following examples which are set forth herein for purposes of illustration but not limitation. The operating temperature of the baths were 22° to 26°C unless otherwise indicated.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-17-

Example 1

Conventional 4-component brightener systems and the effect of GH 200 and GL 100
 Cu=17 g/l; H₂SO₄=185 g/l; Cl=10 mg/l; CD=1.0 ASD

Additives	Bath 1	Bath 2	Bath 3	Bath 4
IA	28 mg/l	28 mg/l	28 mg/l	28 mg/l
Carbowax 3350 ¹	13 mg/l	13 mg/l	13 mg/l	200 mg/l
400XB ²	1.3 mg/l	1.3 mg/l	2.8 mg/l	1.3 mg/l
Q-Pach ³	11 mg/l	11 mg/l	5 mg/l	11 mg/l
GH200	----	15 mg/l	15 mg/l	----
GL100 ⁴	----	45 mg/l	45 mg/l	----
Trench size filled	> 0.25 μm	> 0.18 μm	> 0.18 μm	> 0.25 μm

¹ Polyethylene glycol

² PEI derivative

³ Quaternary PE epichlorohydrin

⁴ Glycerine derivative contain propyleneoxide blocks

This example shows the beneficial effect of GH200 which is a mixed EO/PO glycerin derivative as shown generally in Formula VII and specifically as Formula VII B and GL 100 which is a glycerine derivative containing only propyleneoxide blocks. IA is I-propanesulfonic acid, 3,3'-dithiobis, disodium salt.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-18-

Example 2

Simplified 2-component brightener systems using a primary S with GH 200
Cu=17 g/l; H₂SO₄=155 g/l; Cl=45 mg/l; CD=1.5 ASD

Additives	Bath 5	Bath 6
IA	10 mg/l	----
GH200	0.5 g/l	0.5 g/l
IB	----	10 mg/l
Trench size filled	0.15 - 0.17 μ m	0.15 - 0.17 μ m

This example shows the low trench size feature fill properties using the copper electroplating bath of the invention.

Other primary sulfur additives such as MPS, UPS, OPX, ZPS used in place of additives IA and IB filled feature sizes larger than 0.17 μ m.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-19-

Example 3

Two component brightener systems using C-Tug (primary S) and a polyol (wetting agent)
 Cu=17 g/l; H₂SO₄=155 g/l; Cl=45 mg/l; CD=1.5 ASD

Additives	Bath 7	Bath 8	Bath 9	Bath 10	Bath 11	Bath 12	Bath 13
JA	10 mg/l						
GH200	0.5 g/l	-----	----	----	----	----	----
L31	----	0.5 g/l	----	----	----	----	----
L35	----	----	0.5 g/l	----	----	----	----
L44	----	----	----	0.5 g/l	----	----	----
L84	----	----	----	----	0.5 g/l	----	----
P123	----	----	----	----	----	0.5 g/l	----
Col 208	----	----	----	----	----	----	0.5 g/l
trench size	0.15-0.17	0.18-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17	0.15-0.17
ed (μm)							

This example shows the low trench size feature fill properties using the copper electroplating bath of the invention using Pluronic and the mixed EO/PO glycerine derivatives.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-20-

Example 4

Three component brightener systems using a primary sulfur additive, a wetting agent, and a secondary sulfur additive

Cu=17 g/l; H₂SO₄=140 g/l; Cl=35 mg/l; CD=1.5 ASD

Additives	Bath 14	Bath 15	Bath 16	Bath 17	Bath 18	Bath 19
IB	10 mg/l	—				
T-Col 208	0.5 g/l	—				
PYSA	—	1.0 g/l	—	—	—	—
FPPS	—	—	0.5 g/l	—	—	—
PPS	—	—	—	1.0 g/l	—	—
IQPS	—	—	—	—	0.5 g/l	—
IA	—	—	—	—	—	20 mg/l
GH200	—	—	—	—	—	0.5 g/l
NPS	—	—	—	—	—	20 mg/l
Trench size (μ m)	0.15-0.17	0.14-0.15	0.14-0.15	0.12-0.13	0.12-0.13	0.12-0.13

This example shows the beneficial effects on lowering the fill feature trench size when using the bath of the invention with a secondary sulfur compound as in Formula III.

Example 5

Three component brightener systems with alternate acid

Cu=18 g/l; MSA = 95 g/l; Cl = 40 mg/l

Additives	0.5 ASD	1.5 ASD
IA	10 mg/l	—
PYSA (Secondary S)	1.0 g/l	—
L31 (Wetter)	0.5 g/l	—
Trench size filled μ m	0.12-0.13	0.14-0.15

This example shows the effect of current density on trench fill size.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-21-

Substituting CuSO_4 for the Cu-MSA system also showed trench fill capability at 0.14-0.15 μm when plated at 1.5 ASD.

Other alternate acids that may be used are 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid; 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid; and trifluoromethanesulfonic acid.

While the present invention has been particularly described, in conjunction with a specific preferred embodiment, it is evident that many alternatives, modifications and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. It is therefore contemplated that the appended claims will embrace any such alternatives, modifications and variations as falling within the true scope and spirit of the present invention.

Thus, having described the invention, what is claimed is:

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-22-

Claims

1. In an aqueous acidic electrolyte containing copper in an amount sufficient to electrodeposit copper on a substrate, the improvement comprising incorporating in the electrolyte an additive system comprising:

a bath soluble organic divalent sulfur compound corresponding to the formula:



wherein:

M is hydrogen, alkali metal or ammonium as needed to satisfy the valence;

X is S or P;

R is an alkylene or cyclic alkylene group of 1 to 8 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon or an aliphatic aromatic hydrocarbon of 6 to 12 carbon atoms;

n is 1 to 6 preferably 1 to 2; and

R₁ is MO₂XR wherein M, X and R are as defined above or by the formula:



wherein:

R₂ and R₃ are hydrogen, an alkyl group of 1 to 4 carbon atoms, a heterocyclic group or an aromatic group; and

a bath soluble polyether compound selected from the group consisting of block copolymers of polyoxyethylene and polyoxypropylene, a polyoxyethylene or polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol and a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-23-

2. The electrolyte of claim 1 wherein M is sodium, X is S, R is $(CH_2)_3$, n is 2 and R_1 is MO_3XR .

3. The electrolyte of claim 1 wherein M is sodium, X is S, R is $(CH_2)_3$, n is 1, and R_1 is



wherein R_2 and R_3 are both CH_3 .

4. The electrolyte of claim 1 wherein R_1 is H, n is 1, R is $(CH_2)_3$, X is S and M is sodium.

5. The electrolyte of claim 1 wherein R_1 is benzothiozoyl, n is 1, R is $(CH_2)_3$, X is S and M is sodium.

6. The electrolyte of claim 1 wherein R_1 is $H_3C-CH_2-O-\overset{\text{S}}{\parallel}{C}-$, n is 1, R is $(CH_2)_3$, X is S and M is potassium.

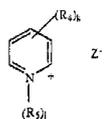
7. The electrolyte of claim 1 wherein R_1 is $H_2N-\overset{\text{NH}}{\parallel}{C}-$, n is 1, R is $(CH_2)_3$, X is S and M is sodium.

8. The electrolyte of claim 1 further containing a compound of the formula:

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-24-

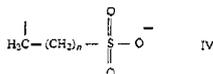


wherein

Z is a counterion from SO_3 as for R_5 or any compatible anion to satisfy electrical neutrality;

R_4 is hydrogen, an alkyl substituent having 1 to 3 carbon atoms, an aromatic, sulfonic group, phosphonic group an aldehyde group or a carbamide group;

R_5 is a group having the following formula:



wherein n is an integer of 1 to 3, k is 0 or 1, l is 0 or 1 and at least one of k or l is 1, and the sulfonate group may be a phosphonate group.

9. The electrolyte of claim 8 wherein R_4 is formyl, k is 1 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1.

10. The electrolyte of claim 8 wherein k is 0 and R_4 is a benzene ring, k is 1 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1.

11. The electrolyte of claim 8 wherein k is 0 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1.

12. The electrolyte of claim 8 wherein R_4 is SO_3H , k is 1 and l is 0.

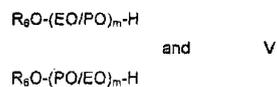
WO 02/103751

PCT/US01/42964

-25-

13. The electrolyte of claim 8 wherein R_4 is carbamide, k is 1 and R_5 is formula IV wherein n is 2 and l is 1.

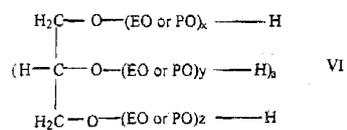
14. The electrolyte of claim 1 wherein the bath soluble polyether compound is represented by the formula:



where R_6 is hydrogen or an aliphatic or aromatic hydrocarbon group having 1 to 40 carbon atoms, EO/PO and PO/EO are mixed ethoxy (EO)/propoxy (PO) groups, m is an integer of at least 1.

15. The electrolyte of claim 14 wherein the bath soluble polyether compound has a molecular weight of about 1100-10,000.

16. The electrolyte of claim 1 wherein the bath soluble polyether compound is represented by the formula:



wherein $x+y+z$ is about 3 to 100 and a is 1.

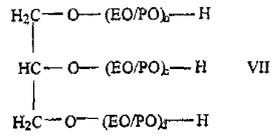
17. The electrolyte of claim 16 wherein $x+y+z$ is about 10 and the alkoxy group is PO.

18. The electrolyte of claim 1 wherein the bath soluble polyether compound is represented by the formula:

WO 02/103751

PCT/US01/42964

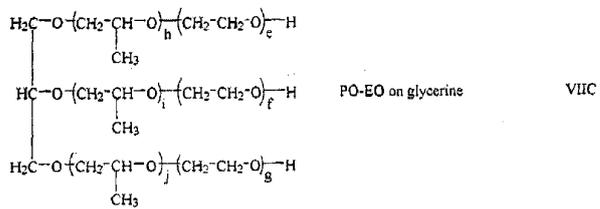
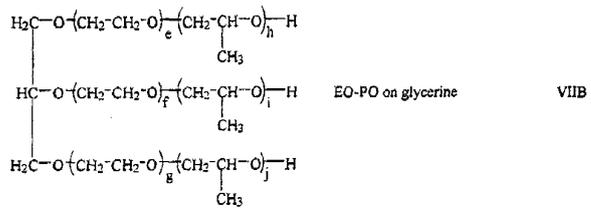
-26-



wherein $b+c+d$ is about 3 to 150 and a is an integer of 1 to 4.

19. The aqueous copper electrolyte of claim 18 wherein a is 1.

20. The electrolyte of claim 1 wherein the bath soluble polyether compound is represented by the formulas:



wherein $e+f+g$ and $h+i+j$ are each about 5 to 100.

WO 02/103751

PCT/US01/42964

-27-

21. The electrolyte of claim 20 wherein the compound is formula VII B wherein $e+f+g$ is about 21 and $h+i+j$ is about 27.
22. A method of electroplating copper on a substrate comprising the steps of:
providing an aqueous acidic electrolyte containing copper as defined in claim 1 in an amount sufficient to electrodeposit copper on a substrate;
immersing a substrate to be electroplated in the electrolyte;
supplying a current to the bath to electroplate copper on the substrate.
23. The method of claim 26 wherein the electrolyte is as defined in claim 8.
24. The method of claim 26 wherein the electrolyte is as defined in claim 14.
25. The method of claim 26 wherein the electrolyte is as defined in claim 16.
26. The method of claim 26 wherein the electrolyte is as defined in claim 18.
27. The method of claim 26 wherein the electrolyte is as defined in claim 20.

【国際公開パンフレット(コレクション)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 December 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/103751 A3

- (51) International Patent Classification: C25D 3/38 Drive, Madison, CT 06443 (US). PANECCASIO, Vincent, Jr.; 14 White Birch Road, Madison, CT 06443 (US). HURTUBISE, Richard, W.; 18 Cow Hill Road, Clinton, CT 06413 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/42964
- (22) International Filing Date: 20 November 2001 (20.11.2001) (74) Agents: RITCHEY, Steven, M. et al.; Senniger, Powers, Leavitt & Roedel, One Metropolitan Square, 16th Floor, St. Louis, MO 63102 (US).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English (81) Designated States (national): DE, JP, KR.
- (30) Priority Data: 09/716,975 20 November 2000 (20.11.2000) US Published: with international search report
- (71) Applicant: ENTHONE INC. [US/US]; 350 Frontage Road, West Haven, CT 06516 (US). (88) Date of publication of the international search report: 13 March 2005
- (72) Inventors: TOO, Elena, H.; 125 Turtle Bay Drive, Branford, CT 06405 (US). GERST, Paul, R.; 50 Braintwood

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/103751 A3

(54) Title: ELECTROPLATING CHEMISTRY FOR THE CU FILLING OF SUBMICRON FEATURES OF VLSI/VLSI INTERCONNECT

(57) Abstract: A copper electroplating bath and a method to plate substrates with the bath are provided. The bath and method are particularly effective to plate electronic components such as semiconductive wafer VLSI and ULSI interconnects with void-free fill copper plating for circuitry forming vias and trenches and other small features less than 0.2 microns with high aspect ratios. The copper bath contains a bath soluble organic divalent sulfur compound, and a bath soluble polyether compound such as a block copolymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene, a polyoxyethylene or polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol and a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of a polyhydric alcohol. A preferred polyether compound is a mixed polyoxyethylene and polyoxypropylene derivative of glycerine. A preferred copper bath also contains a pyridine compound derivative.

【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/42964
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C25D 3/38 --US CL : 205/296 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 205/296 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X -- Y	US 4,336,114 A (MAYER et al.) 22 June 1982 (22.06.1982), col. 7, lines 3-21 and col. 8, lines 21-29.	1,14,15,22,24,26 ----- 16,18,20,25,26,27
X -- Y	US 4,376,685 A (WATSON) 15 March 1983 (15.03.1983), col. 3, line 58 to col. 4, line 9 and col. 16, lines 1-14.	1-3,14,15,22,24,26 ----- 16,18,20,25-27
Y	DE 26 10 705 A (HENKEL & CIE GMBH) 22 September 1977 (22.09.1977), abstract.	16-21
Y	US 6,129,830 A (SENIGE et al.) 10 October 2000 (10.10.2000), col. 6, lines 44-47.	5,16,18,20,25-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 November 2002 (19.11.2002)		Date of mailing of the international search report 12 DEC 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Edna Wong <i>Edna Wong</i> Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US01/42964

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:
WEST, STN
search terms: copper, divalent sulfur, polyether, electroplating

フロントページの続き

(72)発明者 パネカッシオ, ビンセント, ジュニア.

アメリカ合衆国 0 6 4 4 3 コネチカット州 マディソン ホワイト パーチ ロード 1 4

(72)発明者 ハーツバイス, リチャード, ダブリュー.

アメリカ合衆国 0 6 4 1 3 コネチカット州 クリントン カウ ヒル ロード 1 8

Fターム(参考) 4K023 AA19 CA01 CB03 CB08 CB11 CB21 CB28 CB33 DA02

4M104 BB04 BB05 BB07 BB08 BB09 BB36 DD52 HH13