

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5039923号
(P5039923)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 L 21/288 (2006.01)	HO 1 L 21/288	E
HO 1 L 21/3205 (2006.01)	HO 1 L 21/88	M
HO 1 L 23/532 (2006.01)	HO 1 L 21/28	3 O 1 R
HO 1 L 21/768 (2006.01)	C 2 5 D 7/12	
HO 1 L 21/28 (2006.01)	C 2 5 D 3/38	1 O 1
請求項の数 10 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-314245 (P2008-314245)
 (22) 出願日 平成20年12月10日(2008.12.10)
 (62) 分割の表示 特願2004-362864 (P2004-362864)
 の分割
 原出願日 平成8年12月16日(1996.12.16)
 (65) 公開番号 特開2009-65207 (P2009-65207A)
 (43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)
 審査請求日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(73) 特許権者 390009531
 インターナショナル・ビジネス・マシー
 ズ・コーポレーション
 INTERNATIONAL BUSIN
 ESS MASCHINES CORPO
 RATION
 アメリカ合衆国10504 ニューヨーク
 州 アーモンク ニュー オーチャード
 ロード
 (74) 代理人 100086243
 弁理士 坂口 博
 (74) 代理人 100091568
 弁理士 市位 嘉宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 集積回路チップ上の電気めっき相互接続構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電子デバイス上にボイドのないシームレスな導体を有する相互接続構造を製造する方法であって、

基板上に絶縁材料を形成するステップ、

前記絶縁材料中に、相互接続導体材料を付着するサブミクロン・ラインまたはサブミクロン・バイアあるいはその両方用のリセスをリソグラフィによって画定し形成するステップ、

前記絶縁材料上にめっきベースの働きをする導電層を形成するステップ、

ダマシオン・プロセスを使用して添加剤を含む浴からの電気めっきによって、継目なくボイド・フリーとなるように前記導体材料としてのCuを付着するステップであって、前記浴に添加される添加剤は、前記リセスの側壁に沿った深さ方向でのめっき速度を増加させることにより、銅を含む前記導体中の継目またはボイドの形成を防止し、膜厚に比して大きい粒子サイズを含む特定の膜微細構造を前記導体内で生じさせることにより、エレクトロマイグレーション挙動を非電気めっきCuより改善するステップ、および

得られた構造を平坦化して個々のラインまたはバイアあるいはその両方の電気的分離を実施するステップ、を含む方法。

【請求項2】

前記導体材料中に、C(2重量%未満)、O(1重量%未満)、N(1重量%未満)、

10

20

S (1 重量%未満)、および Cl (1 重量%未満) からなる群から選択された原子を含む、原子または分子断片あるいはその両方を取り込むために添加剤を前記浴に添加するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

銅塩、鉍酸、並びに、メルカプトプロパンスルホン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアルカノール第四級アンモニウム塩、アルキル化ポリアルキルイミン、フェナジン、置換アルコキシ化ラクタムからなる群から選択された 1 種または複数の添加剤を含むめっき溶液から電気めっきするステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記めっき溶液が 10 ~ 300 ppm の範囲の少量の塩素イオンを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記 Cu 塩が硫酸第二銅である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記鉍酸が硫酸である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記導体材料中に、C (2 重量%未満)、O (1 重量%未満)、N (1 重量%未満)、S (1 重量%未満)、および Cl (1 重量%未満) からなる群から選択された原子を含む少量の原子または分子あるいはその両方を取り込むために添加剤を前記浴に加えるステップをさらに含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 8】

前記銅は、ダブル・ダマシオン構造として堆積される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記堆積させるステップが、前記基板の上側面に前記浴の表面が接触するように配置するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記堆積させるステップが、前記浴の表面をフローさせるステップを含み、前記浴がカップめっき装置である、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は集積回路 (IC) チップなどの電子デバイス上の相互接続配線に関し、より詳細には、光沢のある平滑な低応力の付着を得るのに通常用いられている添加剤を含む浴で Cu 電気めっきして製作されるボイドのないシームレスなサブミクロン構造に関する。

【背景技術】

【0002】

AlCu および関連する合金は、集積回路チップなどの電子デバイス上に相互接続を形成するための好ましい合金である。AlCu 中の Cu の量は通常 0.3 ~ 4 パーセントの範囲にある。

【0003】

チップ相互接続材料としての AlCu を Cu および Cu 合金で置き換えると性能が向上する。性能が向上するのは、Cu およびある種の Cu 合金の比抵抗が AlCu の比抵抗より小さく、したがって、より細かいラインを用いることができ、より高い配線密度が実現できることによる。

【0004】

Cu メタライゼーションの利点は半導体工業全体に認識されてきた。Materials Research Society (MRS) Bulletin の、本件に関する学問的研究を特集した MRS Bulletin、第 18 巻、6 号 (1993 年 6 月) および産業的研究を特集した MRS Bulletin、第 19 巻、8 号 (1994 年 8 月) の両号全体に記述されるように、銅メタライゼーションは広範な研

10

20

30

40

50

究の対象となってきた。1993年のルーサ(Luther)らの論文「Planar Copper-Polyimide Back End of the Line Interconnections for ULSI Devices」、PROC. IEEE VLSI MULTILEVEL INTERCONNECTIONS CONF., Santa Clara, CA, June 8-9, 1993, p.15は、4つのメタライゼーション・レベルを有するCuチップ相互接続の製造を記述している。

【0005】

化学気相付着(CVD)および無電解めっきなどの方法はCuを付着するための一般的な方法である。どちらの付着方法も通常せいぜい共形付着を作成するだけで、リソグラフィまたは反応性イオン・エッチング(RIE)の不備のために、特にトレンチの上部が底部より狭い断面を有するとき、欠陥(ボイドおよびシーム)ができるのを避けられない。CVDの他の問題はリー(Li)らの「Copper-Based Metallization in ULSI Structures -Part II: Is Cu Ahead of its Time as an On-chip Material」、MRS BULL., 第19巻、15号(1994)に記述されている。無電解めっきにおいては低コストであるという利益が提供される一方、金属付着中の水素発生が、産業全体の実装にとって欠陥と見られている膨れやその他の欠陥をもたらす。

10

【0006】

半導体ウエハ上に銅、銀、または金を付着するための電解法が、1993年10月26日にJ. ポリス(Poris)に発行された米国特許第5256274号('274号特許)に記述されている。'274号特許の第1A図には中央に「良」の説明を付けたシームのある銅の導体が示され、第1B図には中央に「不良」の説明を付けたボイドのある銅導体が示されている。このめっき浴は水約90.0g/l(1ガロン当たり12オンス)のCuSO₄・5H₂O、10体積%の濃硫酸、塩酸からの塩素イオン50ppm、およびTechnic Inc., P.O. Box 965, Providence, RI 02901提供のTECHNICAL COPPER W添加剤0.4体積%を含む。めっきは不活性マスクを通して選択的に付着された。

20

【発明の開示】

【0007】

サブミクロン寸法のボイドのないシームレス導体を有する集積回路中の配線用の、低コストで信頼性の高いCu相互接続構造を製作する方法を記述する。この方法は、ウエハ上に絶縁材料を付着すること、その中に導体を付着させて最終的にラインまたはバイアを形成するために絶縁材料中にサブ・ミクロン寸法のトレンチまたはホールをリソグラフィによって画定および形成すること、シード層またはめっきベースとして働く薄い導電層を付着すること、添加物を含む浴から電気めっきによって導体を付着すること、および個々のラインまたはバイアあるいはその両方の電気的分離を実施するために得られた構造を平坦化または化学機械研磨することを含む。

30

【0008】

本発明はさらに、絶縁領域と導電領域を有する基板上にシード層を形成するステップ、シード層上にパターン化レジスト層を形成するステップ、添加剤を含む浴からパターン化レジストで覆われていないシード層上に導電材料を電気めっきするステップ、およびパターン化レジストを除去するステップを含む、電子デバイス上に相互接続構造を製作する方法を提供する。

【0009】

本発明はさらに、基板上に絶縁材料を形成するステップ、その中に相互接続導体材料を付着させるためにラインまたはバイアあるいはその両方をリソグラフィによって画定および形成するステップ、めっきベースとして働く導電層を形成するステップ、めっきベース上にパターン化レジスト層を形成するステップ、添加剤を含む浴からの電気めっきによって導体材料を付着させるステップ、およびレジストを除去するステップを含む、電子デバイス上にボイドのないシームレスな導体を有する相互接続構造を製作する方法を提供する。

40

【0010】

本発明はさらに、絶縁領域と導電領域を有する基板上にシード層を形成するステップ、添加剤を含む浴から導体材料のブランケット層を形成させるステップ、ブランケット層上

50

にパターン化レジスト層を形成するステップ、パターン化レジストで覆われていない場所の導体材料を除去するステップ、およびパターン化レジストを除去するステップを含む、電子デバイス上に相互接続を形成する方法を提供する。本発明はさらに、添加剤を含む浴からの電気めっきによって形成される、C (2重量%未満)、O (1重量%未満)、N (1重量%未満)、S (1重量%未満)、およびCl (1重量%未満) からなる群から選択した少量の材料を含有するCuを含む、電子デバイス上の相互接続用の導体を提供する。

【0011】

相互接続材料は、光沢のある平滑な低応力の付着物を生成するのに通常用いられる添加物を含む浴から電気めっきされるCuでよい。このような浴からのCu電気めっきの速度は他の場所よりキャビティ内の深部の方が大きい。したがって、このめっき法は独特な超充填特性を有し、他のいかなる方法でも得られないボイドのないシームレスな付着物を生じる。この方法で電気めっきされたCuでできた相互接続構造はエレクトロマイグレーション (electromigration) に対する抵抗が大きく、エレクトロマイグレーションの活性化エネルギーが 1.0 eV と等しいかこれより大きい。この導体は本質的にCuからなり、C (2重量%未満)、O (1重量%未満)、N (1重量%未満)、S (1重量%未満)、およびCl (1重量%未満) の少量の原子または分子断片あるいはその両方を含む。

【0012】

エレクトロマイグレーション抵抗の大きいCuは、光沢および延性のある低応力のめっき付着物を生成するのに通常用いられる添加物を含むめっき溶液から電気めっきされる。

【0013】

本発明の一目的は、相互接続配線などのCuの導体を、その導体の中心にシームまたはボイドを残すことなく電気めっきすることである。

【0014】

本発明の他の目的は、導体が1ミクロン以下および10ミクロン以上などと異なる幅を有し、実質的に均一な充填厚みを有するCuの導体を電気めっきすることである。導体の深さと幅の対比は1と等しいかまたはこれより大きい。バイアの深さと幅の対比は1を超えてもよい。

【0015】

本発明の他の目的は、1) 電解めっきによるCuのブランケット付着、2) 二重ダマシオン製造 (2レベルのメタライゼーションを1回のブランケット付着ステップで製作する方法)、および3) 化学機械研磨などの方法により上部表面を平坦化できる能力の相乗効果により集積回路の製作コストを下げることである。

【発明を実施するための最良の形態】**【0016】**

本発明の上記その他の特徴、目的、および利点は、以下の本発明の詳細な説明を図面と併せて読めば明らかになるであろう。ダマシオンめっき法は、ウエハ表面全体の上にめっきを行い、続いてフィーチャを分離し画定する平坦化プロセスを行うものである。めっきの前に、リソグラフィで画定された配線パターン全体にめっきベースを付着させる。接着を改善し導体と絶縁体の相互作用および拡散を防止する層をめっきベースと絶縁体の間に付着させる。本発明の概略図を第1図ないし第5図に示す。まずエッチング/平坦化層 (窒化ケイ素) 2 および7で被覆した絶縁体層 (酸化ケイ素、ポリマー) 1をウエハ8上に付着させ、被覆した絶縁体上にレジスト・パターン3を形成して絶縁体にそれを転写し、続いてバリア材料4およびシード層 (Cu) 5を付着し、全てのフィーチャが充填されるようにCu6を電気めっきし、平坦化によってこの構造を第5図に示すような最終的形狀にする。第6図に示すようにリソグラフィで多段のパターンを絶縁体上に画定することが可能であり、続いてこのコスト節約の製造法では同じ一連の層付着が行われる。

【0017】

Cu6中のボイドまたはシームの形成を避けるために、電気めっき速度は、フィーチャの低いまたは深い所で他の場所より大きくなければならない。このことは金属付着の3つの可能なケースを示す第7図ないし第12図に示されている。第7図および第8図に示す

10

20

30

40

50

第1のケースでは、めっき浴に添加剤を用いることによりフィーチャ11内の金属付着はフィーチャ11外部の点12より速くなり、第8図に示すようにボイドのないシームレスな付着物（超充填（super filling））が得られる。フィーチャ内部での優先的付着は、その場所における添加剤の移動速度が低く、そのためにCu付着の局部的速度が増加するからであろう。特に、内部の隅では添加剤の移動速度が最低で、したがって銅付着速度が最高になる。第9図および第10図に示す第2のケースでは、フィーチャ14の低い点16内での付着が付着するイオンの欠乏（depletion）度が高い浴から行われるため、フィーチャ14内部の金属付着がフィーチャ14外部の点15より遅く、ボイドおよび高い比抵抗のラインまたはパイアが生じる。より高いイオン欠乏度がめっき浴中での付着反応の局部的に高い過電圧を生じる。第11図および第12図に示す第3のケースでは、液状め

10

つき浴内に局部的イオン欠乏がなく、かつ添加物およびその有利な効果（内部フィーチャにおける優先的付着）がないため、全ての場所で、フィーチャ17内部およびフィーチャ17外部の点18で付着速度が等しい（共形充填）。共形付着によりほぼ満足な付着が得られるが、高アスペクト比のラインおよびパイアではCu金属6中のシーム19が避けられない。凹型プロフィールでは共形充填が不可能でボイドが生じる。第7図および第8図に示す超充填を伴うめっきは、ダマシオン法にとって必要かつ好ましい方法であることは明らかである。適切に配合された溶液からの電解めっきは第7図および第8図に示すタイプの付着を達成するのに最良の方法の1つである。超充填およびそのCuメタライゼーションに対する関連は全く未知であり、たとえば、上に引用したリー（Li）らの論文では電解Cuめっきのパイア充填能力は「かなり劣る」と述べている。

20

【0018】

めっき浴中に添加剤を用いて超充填を行うと、リソグラフィ・プロセスで誘電層中1に第13図に示すように上部の方が底部より狭いフィーチャまたはキャビティ22が生じて

30

も、ボイドのないシームレスなラインおよびパイアを作成することが可能である。本発明による電気めっきはボイドのないシームレスなラインおよびパイアを得ることができる最良の方法の1つである。せいぜい共形形状を生じるに過ぎないCVDなどの他の付着方法は、この種のリソグラフィ上の欠陥、特に底部より上部で狭く、側壁23が上面26に対して垂直な基準線24と矢印27で示すように0~20°の角度を形成する、誘電体1中のフィーチャまたはキャビティ22が存在するとき、著しい欠陥を招くことは避けられない。

【0019】

粗い表面上に平坦な付着物を作成するのに通常用いられる添加剤を含む溶液からの銅めっきがサブミクロンのキャビティを充填するのに必要な超充填を達成するのに使用できる。好適な添加剤系の1つは、コネチカット州ニュー・ヘイブンのEnthone-OMI, Inc.から市販のもので、SelRex Cubath M Systemとして知られている。上記添加剤を製造業者はMHyと呼んでいる。別の好適な添加剤系はニューヨーク州フリーポートのLeaRonal, Inc.から市販のもので、Copper Gleam 2001系として知られる。この添加剤を製造業者はCopper Gleam 2001 Carrier、Copper Gleam 2001-HTL、およびCopper Gleam 2001 Levellerと呼んでいる。また別の好適な添加剤系はペンシルバニア州ステートパークのAtotech USA, Inc.から市販のもので、Cupracid HS systemとして知られる。この系の添加剤を製造業者はCupracid Brightener、およびCupracid HS Basic Levellerと呼んでいる。

40

【0020】

本発明の浴に添加することができる具体的な添加剤の例はいくつの特許に記載されている。故H-Gクロイツ（Creutz）らの1978年8月29日発行の「Electrodeposition of Copper」という名称の米国特許第4110176号は、水性酸性銅めっき浴から反応生成物として光沢があり延性が高く、低応力で平坦性のよい銅付着物を与える、ポリアルカノール第四級アンモニウム塩などのめっき浴添加剤の使用を記述しており、参照によりこの詳細を本明細書に合体する。

【0021】

A.ワトソン（Watson）らの1983年3月15日発行の「Acid Copper Electroplati

50

ng Baths Containing Brightening and Leveling Additives」という名称の米国特許第 4 3 7 6 6 8 5 号は、水性酸性銅めっき浴から反応生成物として光沢があり平坦な銅電解付着物を与えるアルキル化ポリアルキレンイミンなどのめっき浴添加剤の使用を記述しており、参照によりこの特許を本明細書に合体する。

【 0 0 2 2 】

W . ダームス (Dahms) らの 1 9 9 0 年 1 2 月 4 日発行の「Aqueous Acidic Bath for Electrochemical Deposition of a Shiny and Tear-free Copper Coating and Method of Using Same」という名称の米国特許第 4 9 7 5 1 5 9 号は、付着銅の光沢および延性を最適化する量の少なくとも 1 つの置換アルコキシル化ラクタムをアミド基含有化合物として含む有機添加剤の組合せを水性酸性浴に添加することを記述しており、参照によりこの特許を本明細書に合体する。米国特許第 4 9 7 5 1 5 9 号の表 I に本発明の浴に添加することができるいくつかのアルコキシル化ラクタムをリストしてある。表 I I は本発明の浴に添加することができる 3 - メルカプトプロパン - 1 - スルホン酸などの水溶性基を有するいくつかの含イオウ化合物をリストしてある。表 I I I には本発明の浴に界面活性剤として添加することができるポリエチレングリコールなどのいくつかの有機化合物をリストしてある。

10

【 0 0 2 3 】

H - G クロイツらの 1 9 7 3 年 1 1 月 6 日発行の「Electrodeposition of Copper from Acid Baths」という名称の米国特許第 3 7 7 0 5 9 8 号は、ポリエチレンイミンとアルキル化剤から第四級窒素を生成する光沢を与える量の反応生成物、少なくとも 1 個のスルホン基を有する有機イオウ化合物、およびポリプロピレングリコールなどのポリエーテルを溶解して含む、延性および光沢のある銅を得るための浴を記述しており、参照によりこの特許を本明細書に合体する。

20

【 0 0 2 4 】

H - G クロイツらの 1 9 6 7 年 6 月 2 7 日発行の「Electrodeposition of Copper from Acid Baths」という名称の米国特許第 3 3 2 8 2 7 3 号は、R 1 および R 2 が同じまたは異なる炭素数 1 ~ 6 のポリメチレン基またはアルキル基、X が水素またはスルホン基、n が 2 ~ 5 の整数である式 $X R_1 - (S_n) - R_2 - S O_3 H$ の有機イオウ化合物を含む、平坦性に優れた光沢のある低応力の付着物を得るための硫酸銅およびフルオロホウ酸塩の浴を記述しており、参照によりこの特許を本明細書に合体する。さらに、これらの浴はポリエーテル化合物、隣接イオウ原子を有する有機スルフィド、およびフェナジン染料を含むことができる。米国特許第 3 3 2 8 2 7 3 号の表 I に本発明の浴に添加することができるいくつかのポリスルフィド化合物がリストしてある。表 I I には本発明の浴に添加することができるいくつかのポリエーテルをリストしてある。

30

【 0 0 2 5 】

添加剤は種々の目的を達成するために浴に加えられる。浴は銅塩および鉍酸を含むことができる。膜厚またはランダムに配向した粒子に比して大きい粒子サイズを含む特定の膜微細構造が導体内で生じるように添加剤を含有させることができる。また、C、O、N、S および Cl からなる群から選択された原子を含む分子断片を導体材料中に取り込んで、純銅よりエレクトロマイグレーション抵抗を大きくするように添加剤を浴に添加することもできる。さらに、膜厚またはランダムに配向した粒子に比して大きい粒子サイズを含む特定の膜微細構造が導体内で生じて、エレクトロマイグレーション挙動が非電気めっき銅より改善されるように添加剤を浴に添加することもできる。

40

【 0 0 2 6 】

第 1 4 図は 0 . 3 M の硫酸第二銅および 1 0 体積 % の硫酸を含む従来法のめっき溶液のキャピティ充填挙動の断面図を示す。キャピティが完全に充填される前にめっきを中断してフィーチャの様々な場所における付着厚みを測定し、それによって充填のタイプを決定した。Cu 3 0 の共形付着物が得られたことが分かった。しかし、同じ溶液に塩素イオンと M H y 添加物を加えて得られた付着物は第 1 5 図に示すように超充填を示した。フィーチャ内の深部での付着速度は他の場所より大きく、最終的に第 1 5 図に示す Cu 3 6 の付

50

着物はフィーチャ外部よりフィーチャ内部のめっき速度が大きいためボイドがなくシームレスになる。超充填を生じるMHY濃度は約0.1～約2.5体積%の範囲にある。塩素イオン濃度は10～300ppmの範囲にある。

【0027】

硫酸銅を0.1～0.4Mの範囲、硫酸を10～20体積%の範囲、塩素を10～300ppmの範囲、LeaRonol添加剤Copper Gleam 2001 Carrierを0.1～1体積%の範囲、Copper Gleam 2001 HTLを0.1～1体積%の範囲、Copper Gleam 2001 Levellerを0.1～1体積%の範囲で含む溶液から同様な超充填結果が得られる。最後に上記の範囲の硫酸銅、硫酸、塩素イオン、およびAtotech添加剤Cupracid Brightenerを0.5～3体積%の範囲、Cupracid HS Basic Levellerを0.01～0.5体積%の範囲で含む溶液から

10

【0028】

これまでに述べた添加剤を用いるめっき法は、1994年5月17日発行のP.アンドリカコス(Andricacos)らの米国特許第5516412号、第5312532号および米国特許第3652442号に記載されているパドルめっきセルなど従来のめっきセル中で実施すると、サブミクロンの高アスペクト比のフィーチャまたはキャビティの超充填を生じる。しかし、基板表面を電解質の自由表面のみと接触して支持するめっきセル、たとえば、参照により本明細書に合体する1982年7月13日発行のS.アイゴ(Aigo)の米国特許第4339319号に記載されているカップめっきセル中でこの方法を実施すると、下記の利益がさらに得られる。その利益とは、狭い(サブミクロンの)フィーチャまたはキャビティの間に存在する可能性のある1～100ミクロンの範囲の広いキャビティの超充填である。

20

【0029】

基板が電解質中に浸されるめっきセル中では、1～100ミクロンの範囲の広いフィーチャは、0.1ミクロン以上などの1ミクロン未満の幅を有する狭いフィーチャより充填が遅く、したがって、広いフィーチャは上部めっき表面に窪みや凹部のない平坦化構造を生成するにはより長いめっき時間および研磨時間を要する。

【0030】

それとは対照的に、カップめっきセル中では、めっき中にめっきされる基板表面が電解質のメニスカスと接触して保持されるとき、1ミクロン以下や10ミクロン以上など幅が大きく異なるキャビティが迅速にかつ同じ速度で均一に充たされる。

30

【0031】

電解質のメニスカスは液柱の湾曲した上面である。この湾曲した上面は毛管によるように、または上昇流液などの液流により凸状になる。

【0032】

第16図は、ダマシオン配線用に形成された表面フィーチャまたはキャビティ62または63が内在する二酸化ケイ素などの誘電体61の上層を有する基板60の断面図である。キャビティ62は1ミクロン未満の幅を有し、キャビティ63は1～100ミクロンの範囲の幅を有する。ライナ64が誘電体61との接着、および後でめっきする金属の拡散バリアを提供する。ライナ64は電気めっきのめっきベースの働きをするように導電性とすることができ、また別のめっきベース層を加えることもできる。

40

【0033】

第17図は、浸漬型のセルでめっきされた、キャビティ62を充填し、広いキャビティ63を充填するのに十分な金属の電解付着物66を有する基板60の断面図である。第17図において、広いフィーチャ63は狭いまたはサブミクロンのフィーチャ62より充填されるのが遅い。上面67は金属66の平均高さに対してフィーチャ63の上に窪み68を有する。

【0034】

第17図および第18図では第16図および第17図の装置に対応する機能に対して同じ記号を用いる。

50

【0035】

第18図は、メニスカス型カップめっきセルでめっきされた、キャビティ62を充填し、広いキャビティ63を充填するのに十分なCuでよい金属66の電解付着物を有する基板60の断面図である。第18図に示すように、基板は浴の表面に接触して置くことができる。浴は浴表面で流動させることができる。

【0036】

第18図において、広いフィーチャ63は狭いフィーチャ62と同じ速度で充填される。上面69は金属66の平均高さに対して非常に小さい窪みをフィーチャ63の上に有する。したがって、カップめっきセル中でめっきを行い、狭いフィーチャおよび広いフィーチャの均等な超充填を達成する、本発明の態様が記述される。メニスカスめっきの優れた性能は、気液界面における界面活性添加剤分子の濃度がより高く、かつおそらく配向が異なることによると考えられる。これらの分子は、基板が導入される時再分配を開始する可能性があるが、数分間のめっき時間中はおそらく残留効果が持続する。

10

【0037】

第17図および第18図に示す電気めっきCu金属66は本質的にCuからなるが、O(1重量%未満)、N(1重量%未満)、S(1重量%未満)、またはCl(1重量%未満)を含むC(2重量%未満)の少量の原子または分子断片あるいはその両方をも含むことができる。これらの付加成分は添加剤の分解によって生成し、次いで原子ではなく分子断片の形で付着66中に導入されるものと思われる。塩素は添加剤の作用を活性化する相乗作用により共吸着される。その結果これらの含有物は粒界にあり、そのためにめっきされた金属の比抵抗に影響を与えないと考えられる。実際、めっきされたCuの比抵抗測定の結果は $2 \mu \text{ cm}$ 未満である。また、Cuの粒界にあることから、同じ分子が他の方法で付着された純銅よりはるかに良好なエレクトロマイグレーション抵抗を電気めっき銅に与えると考えられる。

20

【0038】

電気めっきされたCuの粒子サイズは一般に他のCu付着技法で生成したものより大きい(第19a図ないし第19d図および第20a図ないし第20d図参照)。第19a図ないし第19d図はそれぞれ厚み1ミクロンのCu膜の同じ領域の粒子配向マップ、粒子コントラスト・マップ、逆極点図、および(111)極点図である。粒子サイズは約1.4ミクロンで結晶組織はランダムである。第20a図ないし第20d図はそれぞれ厚み1ミクロンのPVDによるCu膜の同じ領域の粒子配向マップ、粒子コントラスト・マップ、逆極点図、および(111)極点図である。粒子サイズは約0.4ミクロンであり、この膜は強い(111)/(100)結晶組織を有する。

30

【0039】

めっきされたCuの結晶配向(組織としても知られる)は非めっきCu膜よりかなりランダムである(第19a図ないし第19d図および第20a図ないし第20d図参照)。このランダムな配向は逆極点図または(111)極点図(第19a図ないし第19d図参照)中の粒子の均一な分布によって示される。これは非めっきCu膜で見られるのとは実質的に異なる。たとえば、このPVDのCu膜中に実質的な(100)および(111)組織がある第20a図ないし第20d図を参照されたい。

40

【0040】

電気めっきCuおよび純Cuのエレクトロマイグレーション抵抗は、MRS Bulletin第18巻6号(1993年6月)、および第19巻8号(1994年8月)で参照され、参照によって本明細書に合体される方法によって測定される活性化エネルギーの関数である。電気めっきCuの活性化エネルギーは1.0eVと等しいか大きい。さらに、第21a図および第21b図はPVD膜に対するめっき膜のドリフト速度の比較を示す。明らかに、めっきCuは抵抗の経時変化をほとんど示さないが、PVDのCu膜の抵抗は劇的に増大する。抵抗の変化は、Cuライン中のエレクトロマイグレーションによる損傷の量に関係する。明らかに、めっきCuはPVDのCuより遙かに改善されたエレクトロマイグレーション挙動を有する。めっきCuの活性化エネルギーは1.1~1.3eV

50

であるが、PVDのCuの活性化エネルギーはかなり低い(0.7~0.8 eV)。

【0041】

本発明の価値はダマシーン構造の実施にとどまらない。C、O、N、S、およびClを含む原子または分子断片あるいはその両方の存在に伴うエレクトロマイグレーションに対する抵抗の増大は、第22図ないし第26図に示すように平面ベース上にマスクを通してめっきすることにより、第22図および第27図ないし第31図に示すように穴のあるベース上にマスクを通してめっきすることにより、または第22図、第23図および第32図ないし第35図に示すようにブランケットめっきに続いてパターン化エッチングを行うことによって製作した導体素子でも同様に有利である。

【0042】

平面ベース上にマスクを通してめっきする方法を第22図ないし第26図に示す。第22図は絶縁層1を示す。第23図は絶縁層1の上に形成されたシード層(Cu)5を示す。バリア材料4(図示せず)を絶縁層1とシード層5の間に置いてよい。第24図はシード層5の上にパターン化されたレジスト71を示す。第25図はレジスト71を通して電気めっきした後のCu6を示す。第26図はレジスト71が除去され、Cu6で保護されていない場所のシード層5が除去された第25図の構造を示す。第26図はパターン化されたシード層5の上のパターン化されたCu層6を示す。

【0043】

穴のあるベース上にマスクを通してめっきする方法を第22図および第27図ないし第31図に示す。第22図は絶縁層1を示す。第27図は絶縁層1中に形成されたチャンネル72を示す。第28図は絶縁層1の上に形成されたシード層(Cu)5を示す。バリア材料4(図示せず)をシード層(Cu)5の下に形成することもできる。第29図はシード層5の上にパターン化されたレジスト71を示す。第30図はマスクまたはレジスト71を通してめっきすることにより付着されたチャンネル72内およびシード層5の上のCu6を示す。第31図はレジスト71が除去され、Cu6で保護されていない場所のシード層5が除去されたCu6を示す。本発明のめっき法の超充填属性により、ボイドまたはシームを残さずに、穴のあるベース中のキャビティまたはフィーチャを充填することが可能になることに留意されたい。

【0044】

ブランケットめっきに続いてパターン・エッチングするプロセスを絶縁層上へのパターン化ラインの形成について第22図、第23図および第32図ないし第35図に示す。第22図は絶縁層1を示す。第23図は絶縁層1の上に形成されたバリア層4を示す。シード層(Cu)5がバリア層4の表面上に形成される。Cuのブランケット層76は第32図に示すようにシード層5の上に電気めっきすることにより形成される。レジスト層71はブランケット層76の上に形成され、第33図に示すようにリソグラフィによりパターン化される。第34図は、レジスト71によって保護されていない場所をエッチングまたは他の方法による除去でパターン化されたブランケット層76を示す。第35図はレジスト71が除去されたパターン化されたブランケット層76を示す。

【0045】

第2図ないし第15図および第22図ないし第35図では、以前の図または第1図の装置の対応する機能と同様の名称を用いる。

【0046】

電子デバイス上に相互接続構造を作る方法、並びにC、O、N、S、およびClの原子または分子断片あるいはその両方によるエレクトロマイグレーション抵抗を有し、膜厚に比較して大きい粒子サイズおよびランダムな結晶配向などの特定の微細構造フィーチャを有するCu導体を記述し図示したが、本明細書に添付の請求の範囲によってのみ制限される本発明の広い範囲から逸脱することなく修正および変更が可能であることは当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0047】

10

20

30

40

50

- 【図 1】相互接続配線の形成を示す中間構造の断面図。
- 【図 2】相互接続配線の形成を示す中間構造の断面図。
- 【図 3】相互接続配線の形成を示す中間構造の断面図。
- 【図 4】相互接続配線の形成を示す中間構造の断面図。
- 【図 5】相互接続配線の形成を示す中間構造の断面図。
- 【図 6】めっきステップで形成される多段配線パターンを示す図。
- 【図 7】フィーチャ内の深部の付着速度がフィーチャの外側の付着速度より大きい、付着の初期段階を示す図。
- 【図 8】フィーチャの内側の付着速度がフィーチャの外側の付着速度より大きい、付着の後期段階を示す図。 10
- 【図 9】フィーチャの内側の付着速度がフィーチャの外側の付着速度より遅い、付着の初期段階を示す図。
- 【図 10】フィーチャの内側の付着速度がフィーチャの外側の付着速度より遅い、付着の後期段階を示す図。
- 【図 11】フィーチャの内側および外側で付着速度が同じである、付着の初期段階を示す図。
- 【図 12】フィーチャの内側および外側で付着速度が同じである、付着の後期段階を示す図。
- 【図 13】一連のめっきプロフィルの断面図。
- 【図 14】添加剤を含まないめっき浴を用いて電気めっきされたフィーチャの断面図。 20
- 【図 15】添加剤を含むめっき浴を用いて電気めっきされたフィーチャの断面図。
- 【図 16】めっきされるサブミクロンおよび広幅のキャビティを有する基板の断面図。
- 【図 17】ウエハ浸漬型めっき槽中で引き続きめっきされた第 16 図の基板の断面図。
- 【図 18】ウエハ表面を電解質の上面またはメニスカスと接触させるメニスカス型めっき槽（カップめっき装置）中で引き続きめっきされた第 16 図の基板の断面図。
- 【図 19】A ないし D は、厚み 1 ミクロンのめっき Cu 膜の同じ領域の粒子配向マップ、粒子コントラスト・マップ、逆極点図（inverse pole figure）および（111）極点図（pole figure）を示した図。図中、粒子サイズは約 1.4 ミクロンで、結晶組織はランダムである。
- 【図 20】A ないし D は、厚み 1 ミクロンの PVD（物理的蒸着、マグネトロン・スパッタ付着）Cu 膜の同じ領域の粒子配向マップ、粒子コントラスト・マップ、逆極点図、および（111）極点図を示した図。粒子サイズは約 0.4 ミクロンで、この膜は強い（111）/（100）結晶組織を有する。 30
- 【図 21】A ないし D は、a）CVD の Cu 膜および b）PVD の Cu 膜と対比させためっき Cu の抵抗の時間変化を示した図。抵抗の変化は Cu ライン中のエレクトロマイグレーション損傷の量に関係する。明らかにめっき Cu は CVD または PVD の Cu より大きく改善されたエレクトロマイグレーション挙動を示す。めっき Cu の活性化エネルギーは 1.1 ~ 1.3 eV であり、PVD の Cu の値はかなり低い（0.7 ~ 0.8 eV）。
- 【図 22】平面ベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 23】平面ベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。 40
- 【図 24】平面ベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 25】平面ベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 26】平面ベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 27】穴のあるベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 28】穴のあるベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 29】穴のあるベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 30】穴のあるベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 31】穴のあるベース上のマスクを通しためっきを示す断面図。
- 【図 32】ブランケットめっきおよびそれに続くパターン・エッチングを示す断面図。
- 【図 33】ブランケットめっきおよびそれに続くパターン・エッチングを示す断面図。 50

【図34】ブランケットめっきおよびそれに続くパターン・エッチングを示す断面図。
【図35】ブランケットめっきおよびそれに続くパターン・エッチングを示す断面図。

【図1】

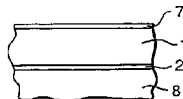


FIG. 1

【図2】

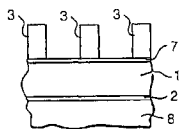


FIG. 2

【図3】

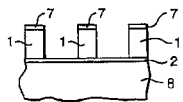


FIG. 3

【図4】

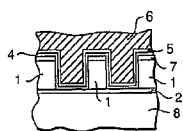


FIG. 4

【図5】

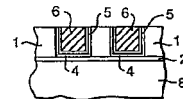


FIG. 5

【図6】

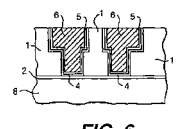


FIG. 6

【図7】

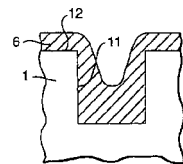


FIG. 7

【図8】

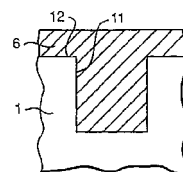


FIG. 8

【 図 9 】

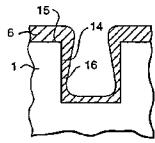


FIG. 9
従来技術

【 図 10 】

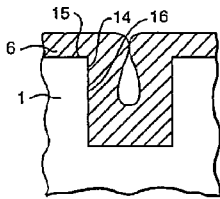


FIG. 10
従来技術

【 図 11 】

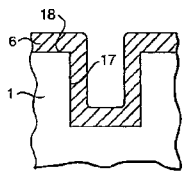


FIG. 11
従来技術

【 図 12 】

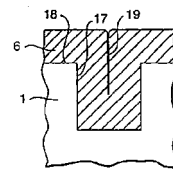


FIG. 12
従来技術

【 図 13 】

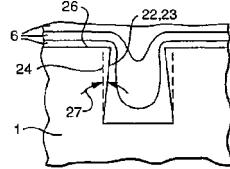


FIG. 13

【 図 14 】

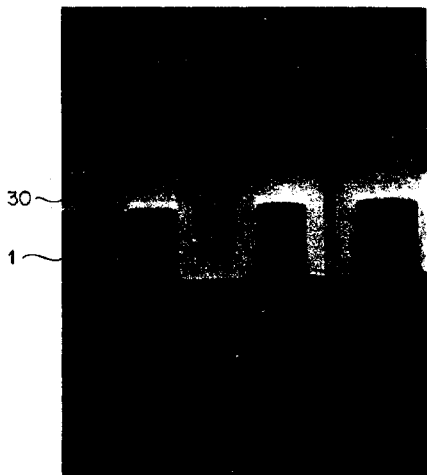


FIG. 14
従来技術

【 図 15 】

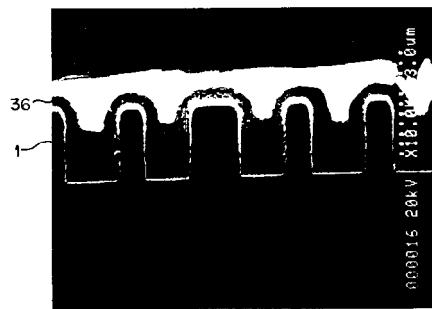


FIG. 15

【 図 16 】

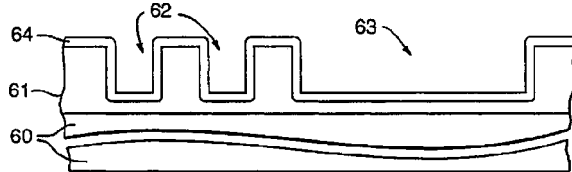


FIG. 16

【図17】

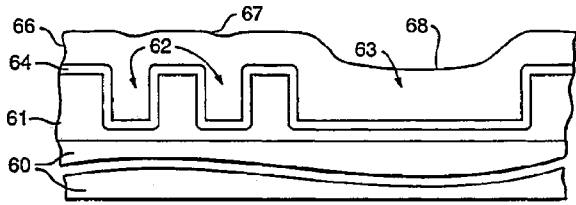


FIG. 17

【図18】

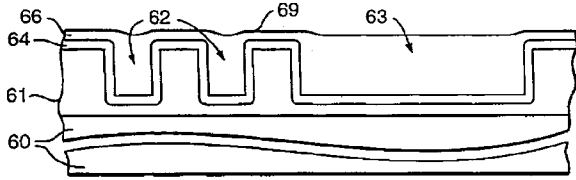


FIG. 18

【図19】

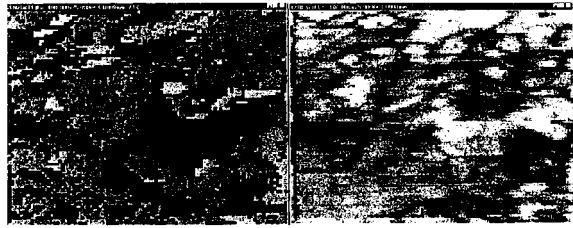


FIG. 19A

FIG. 19B

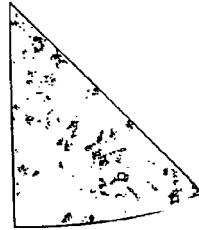


FIG. 19C

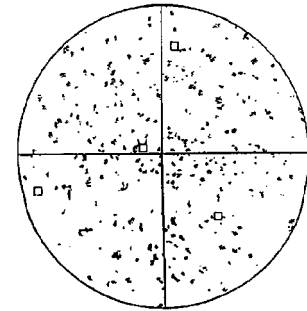


FIG. 19D

【図20】

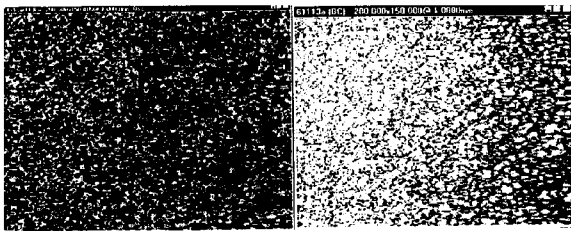


FIG. 20A

FIG. 20B

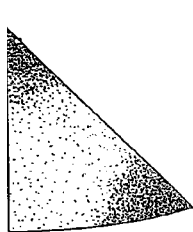


FIG. 20C

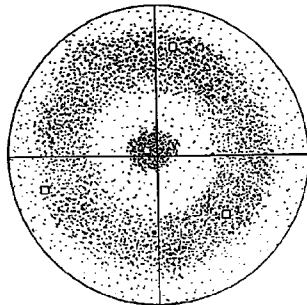


FIG. 20D

【図21】

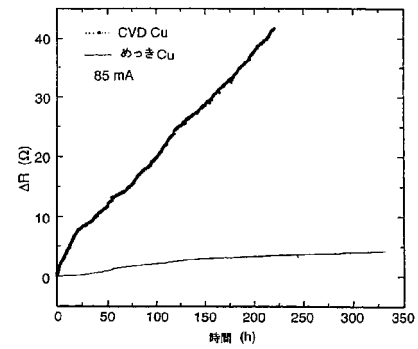


FIG. 21A

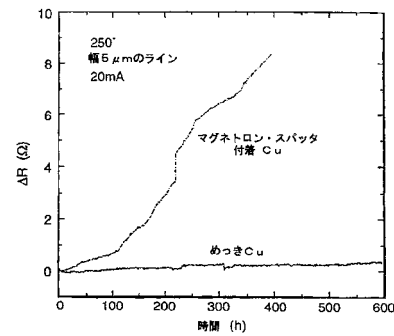


FIG. 21B

【 2 2 】



FIG. 22

【 2 3 】



FIG. 23

【 2 4 】

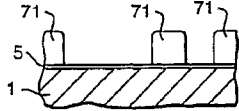


FIG. 24

【 2 5 】

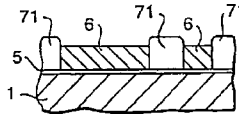


FIG. 25

【 3 0 】

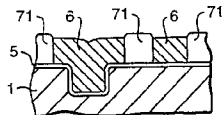


FIG. 30

【 3 1 】

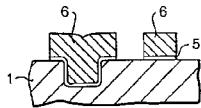


FIG. 31

【 3 2 】

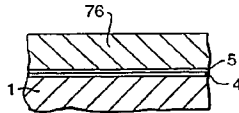


FIG. 32

【 3 3 】

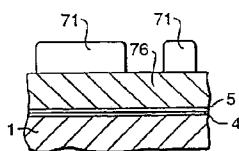


FIG. 33

【 2 6 】

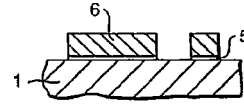


FIG. 26

【 2 7 】



FIG. 27

【 2 8 】



FIG. 28

【 2 9 】

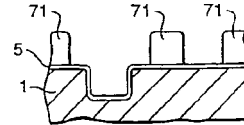


FIG. 29

【 3 4 】

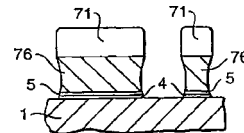


FIG. 34

【 3 5 】

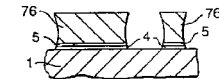


FIG. 35

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 2 5 D 7/12 (2006.01)
 C 2 5 D 3/38 (2006.01)
- (72)発明者 アンドリカコス、パナヨティス、コンスタンチーノ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州クロトン・オン・ハドソン、シーニック・ドライブ 29エル
- (72)発明者 デリジアンニ、ハリクリア
 アメリカ合衆国ニューヨーク州エッジウオーター、グラント・コーヴ・ウエイ・サウス 34
- (72)発明者 デュコヴィッチ、ジョン、オーエン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州プレゼントヴィレ、エッジウッド・アヴェニュー 180
- (72)発明者 ホーカンス、ウイルマ、ジェイ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州オシニング、ウッズ・ブロック・サークル 9-1
- (72)発明者 ウゾー、シプリアン、エメカ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ホープウエル・ジャンクション、ブリッジ・ストリート 657
- (72)発明者 ウォン、クォン、ホン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州、ワッピンガーズ・フォールズ、マイナ・ドライブ 42
- (72)発明者 フー、チャオ クン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ソマーズ、バトラー・ヒル・ロード 26
- (72)発明者 エーデルシュタイン、ダニエル、チャールズ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニュー・ロッシェル、グラマシー・ブレース 15
- (72)発明者 ロッドベル、ケネス、パーカー
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ボークアグ、レオ・レーン 3
- (72)発明者 ハード、ジェフリー、ルイス
 アメリカ合衆国ニューヨーク州マーボロ、リザーバー・ロード 192

審査官 辻 弘輔

- (56)参考文献 米国特許第05256274(US,A)
 特開平07-058201(JP,A)
 特開平06-291191(JP,A)
 特開平05-171500(JP,A)
 米国特許第04339319(US,A)
 米国特許第04975159(US,A)
 米国特許第03770598(US,A)
 米国特許第03328273(US,A)
 特開2010-206212(JP,A)
 特表平04-507326(JP,A)
 特開昭63-014886(JP,A)
 特開平08-316233(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/288
 C25D 3/38
 C25D 7/12
 H01L 21/28
 H01L 21/3205
 H01L 21/3213
 H01L 21/768

H 0 1 L 2 3 / 5 2