電気銅めっきによるULSI配線形成

高田 祐一*, 小山田 仁子**, 三浦 修平*, 本間 英夫**

Formation of Integrated Circuit Interconnection Using Copper Electroplating

Yuichi TAKADA*, Kimiko OYAMADA**, Shuhei MIURA* and Hideo HONMA**

*関東学院大学大学院（〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

**関東学院大学工学部（〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834）

*Graduate School, Kanto Gakuin University (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

**Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

概要 電気銅めっきがマイクロエレクトロニクス接続方法として用いられており、ミクロンからサブミクロンオーダーの銅が、プリント配線板やULSI配線の電氣的接続に適用され、特に半導体のダマシンプロセスが注目されている。そこで、ボイドフリーで銅を充てんする電気めっき浴の組成の最適化とめっき浴組成の役割について検討したところ、直流電気めっきで添加剤を選択することによってボイドフリーで銅を充てんすることが可能であった。しかしながら、PEG（ポリエチレングリコール）やSPS（ビス（3-スルホプロピル）ジスルファイド2ナトリウム）の添加によって、しばしばオーバープレート現象が観察された。この現象は、CMP（化学的機械研磨）で研磨が不完全になる。このオーバープレート現象はチオ尿素、PEGおよびSPSを添加することによって避けることが可能であった。

Abstract

Copper electroplating is greatly interested in the formation of microelectronics connections. Copper layers with a thickness ranging from micrometers to the sub-micrometers are used as the electrical interconnections for the Printed Wiring Boards (PWBs) and Ultra Large Scale Integration (ULSI). Especially, fabrication of semiconductor devices so called damascene process is much attentioned. Optimization of electroplating bath composition for void-free fill and the role of the plating solution components are studied. Void-free fill with copper can be achieved by the selection of proper additives under the direct current electroplating. However, over-plate phenomenon is often observed by the addition of PEG (Polyethyleneglycol) and SPS (Bis (3-sulfopropyl) disulfidedisodium). This phenomenon causes imperfect polishing on the CMP (chemical and mechanical polishing) process. Over-plate phenomenon can be avoided by the addition of thiourea, PEG and SPS.

Key Words: ULSI (Ultra-Large Scale Integration), Copper Electroplating, Additives, Void-Free Fill, Over-Plate Phenomenon

1. 緒言

従来、ULSI配線形成にはドライプロセスを用いたアルミニウム合金が使用されてきた。しかし、ULSIデバイスの高速化、高集積化に伴い配線断面積の縮小とデバイス動作周波数の増加から、長年配線材料に使用されてきたアルミニウム合金配線は適用限界に到達しつつあり、アルミニウムと比較してエレクトロマイグレーション耐性が高く、比抵抗の低い銅が注目されるようになった。

1997年9月、IBMの硫酸銅めっきとCMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術を組み合わせたダマシンプロセスを用いた銅配線デバイスの発表を契機に、配線に銅を使用する検討が盛んに行われるようになった^{1)~4)}。

半導体の銅配線デザインルールはすでにサブミクロンのオーダーに達しており、すでにアスペクト比もデュアルダマ

シンプロセスにおいては8程度まで高くなってきている。

電気銅めっきでこの種の微細回路を形成するとトレンチおよびホール内にボイドを生じ、これらの埋め込みは困難である。現在、めっき液に添加剤を加えて、埋め込み性を向上させる検討がなされている。

すでに著者らは銅濃度の低いハイスロー浴と装飾用に用いられている銅濃度の高い一般浴を使用し、プリント配線板の回路形成、特にビルドアップ工法に要求されているビアフィリングについて検討してきた^{5)~8)}。

本研究では、これらの方法に基づいて、銅めっき浴中の添加剤を制御することによりサブミクロンオーダーのULSI配線形成の可能性について検討した。

2. 実験方法

試料には、ビア径およびトレンチ（溝）幅0.25～1.0μm、

深さ $0.5\mu\text{m}$ のパターンにTaNのバリア層 $200\sim 300\text{\AA}$ 形成した後、約 $1000\text{\AA}$ のCuシード層をスパッタリングにより成膜したシリコンウエハを $1\times 1.4\text{cm}^2$ にカットして使用した。

めっき浴としてはプリント配線板製造に用いられる硫酸銅 65g/dm^3 、硫酸 200g/dm^3 、塩素イオン 50mg/dm^3 の組成からなるハイスロー浴および、硫酸銅 200g/dm^3 、硫酸 50g/dm^3 塩素イオン 50mg/dm^3 から構成された銅イオン濃度の高い一般浴を使用した。薬品には和光純薬工業の特級試薬を使用した。ファンクションジェネレータ (NIKKO KEISOKU FUNCTION GENERATOR NFG-5), ポテンシオガルバノスタット (NIKKO KEISOKU POTENTIO GALVANOSTAT NPGS-305) を使用し、山本鍍金試験器製のMICLLOCELLで極間距離 1cm 、浴温 25°C 、空気かはんの条件で $1\mu\text{m}$ 成膜した。添加剤には湿潤剤としてPEG-4000 (ポリエチレングリコール重合度4000), 光沢剤としてSPS (ビス (3-スルホプロピル) ジスルファイド 2ナトリウム), 平滑剤としてJGB (ヤヌスグリーン), チオ尿素の4種を使用した。

評価方法は、走査型電子顕微鏡 (AKASHI ISI-DS130) によりパターントレレンチ部の切断面を観察して埋め込み性を評価した。

また、作用電極には銅の回転ディスク電極 (0.282cm^2), 対極には白金電極 ($20\text{mm}\times 10\text{mm}$), 参照電極には銀-塩化銀電極 (飽和KCl) を使用し、電気化学測定システム (北斗電工HZ-3000) を用いて、窒素脱気により溶存酸素を除去した後、浴温 25°C 、電位走査速度 2mV/s で電位走査法により各めっき条件のカソード分極を測定した。

3. 結果および考察

3.1 基本浴の埋め込み性

一般に硫酸銅めっき浴には何種類かの添加剤を加えて析出皮膜の平滑性、物性、光沢性を向上させている。本研究ではファインパターンへの埋め込み性が最も重要な課題であるが、まず無添加浴を用いて、電流密度を 0.1A/dm^2 から 5.0A/dm^2 まで変化させ評価した。その結果、Fig. 1に示したように、ハイスロー浴および一般浴の両浴共に $0.1\sim 5\text{A/dm}^2$ の範囲では埋め込み形状に大きな差異がなく、トレレンチ内部にボイドが発生した。これはFig. 2に示したようにウエハパターン表面とパターンコーナ部の非線型部分に電流線が集中しパターン表面とパターンコーナ部の析出が促進されるため、トレレンチ内部にボイドが生じたと考えられる。また、ハイスロー浴と一般浴を比較すると、一般浴の方がボイドの数が少なく、また電流密度の低下により表面の粗さは増加するが埋め込み性は向上する傾向を示した。これは、低電流密度の場合、高電流密度と比較して析出反応が緩慢であるため反応界面での銅イオンの供給不足が生じない。よって、埋め込み性が向上し、核発生よりも

(a) 0.1A/dm^2 (b) 0.5A/dm^2 (c) 1.0A/dm^2 (d) 5.0A/dm^2

Fig.1 Cross sectional trench images showing electrodeposited copper films at various current densities without additives

Fig.2 Schematic step wise images of void formation in trench (without additives)

核成長が優先したことにより表面形態が粗くなったと考えられる。

3.2 埋め込み性に及ぼす添加剤の影響

以上のように添加剤無添加浴ではトレレンチの埋め込みおよび表面平滑化が困難であった。そこで一般的にプリント配線板のビアフィリングに効果が認められた添加剤であるPEG-4000, SPS, ヤヌスグリーン, チオ尿素をそれぞれ単独で添加し、埋め込み性について検討した。しかしながら、いずれの添加剤も添加濃度に関係なくトレレンチ内部にボイドが発生した。

このボイド発生の要因を添加剤ごとに考察した。まず、ノニオン系界面活性剤であるPEGは濡れ性を改善すると同時に、Fig. 3に示したカソード分極曲線の結果からもわかるように濃度の増加に伴って、非常に大きな分極作用を示す分極剤である。このことから、吸着性の強い添加剤がパターン表面とパターンコーナ部に優先的に吸着し、吸着した部分の銅析出過電圧を上昇させる。一方、PEGの吸着によって電流線はトレレンチ低部へ集中する。電流密度の増大に伴い銅イオンの供給不足が生じ、水素ガスが発生するため、トレレンチ内部にボイドを形成したと考えられる。

また一般に、塩素イオンはアノードの溶解を補助し、アノード上に酸化銅および亜酸化銅のスライム発生を防ぐために添加されるが、PEGは塩素イオン共存下でFig. 4に示したように、PEGが銅(I)イオンと錯体を形成し、吸着には塩素イオンを介して金属表面に吸着すると考えられてい

(a) 0mg/dm³ (b) 1mg/dm³ (c) 10mg/dm³ (d) 100mg/dm³ (e) 1g/dm³

Fig. 3 Polarization curves of copper plating at various PEG concentrations with chloride ions

Fig. 4 Schematic image of adsorbed PEG with chloride ions on cathode surface¹¹⁾

る^{9)~11)}。そこで、塩素イオンとPEG共存下での分極曲線を調べた結果、Fig. 5に示したように、塩素イオン存在下でPEGは明らかに分極作用を高めることがわかった。しかしながら埋め込みの改善には至らなかった。

SPSのカソード分極曲線を測定したところ、Fig. 6に示したように、ハイスロー浴および一般浴の両浴共に1.0~100mg/dm³の範囲で濃度増加に伴い復極作用の促進が認められた。SPS添加によるボイド発生要因は上述したPEGと同様にパターンコーナ部のような非線形部分や表面にSPSが強く吸着するが、PEGの分極作用とは逆に復極作用を持つので、パターンコーナ部の析出が促進され、したがってトレンチ内部にボイドが発生したと考えられる。

通常レベラーとしてアゾ染料のヤヌスグリーンが使用されているが、分子内にNを多く有するアゾ染料は非常に吸

Fig. 5 Polarization curves of copper plating containing PEG with chloride ions

(a) 0mg/dm³ (b) 1mg/dm³ (c) 10mg/dm³ (d) 100mg/dm³

Fig. 6 Polarization curves of copper plating at various SPS concentrations

着性が高く、また銅との錯体を形成することが考えられる。ヤヌスグリーンを単独で添加した浴から得られた析出断面SEM写真をFig. 7に示す。Fig. 7より一般浴では10mg/dm³、ハイスロー浴では1mg/dm³および10mg/dm³でトレンチ内部にシームが発生していることを確認した。またヤヌスグリーンのカソード分極曲線を測定したところ、Fig. 8に示したように回転数の増加に伴い、分極作用が大きくなる傾向を示した。これはヤヌスグリーンの吸着が回転数、すなわち流速に依存し、拡散律速に依存する添加剤である

Decorative bath (a) 10μg/dm³ (b) 100μg/dm³ (c) 1mg/dm³ (d) 10mg/dm³
High throwing bath (e) 10μg/dm³ (f) 100μg/dm³ (g) 1mg/dm³ (h) 10mg/dm³

Fig. 7 Cross sectional trench images of electrodeposited copper films using JGB at various concentrations as an additive

(a) Without additives 0rpm (b) 0rpm (c) 400rpm (d) 1000rpm

Fig.8 Polarization curves of copper plating containing JGB (0.1mg/dm³) at various rotation speeds

ことを示している。以上のように、単独添加では埋め込みの改善には効果が認められなかったが、ヤススグリーンは流速の差異によって吸着の度合いが変化する。よって溶液の流動が緩慢なトレント内部よりもパターン表面により強く吸着すると考えられる。またトレント内部にシームができたことから、反応面に対して垂直方向の析出を抑制するレベルング作用を有すると考えられる。

チオ尿素はヤススグリーンと同様に、レベルング能の改善に添加されてきたが、Fig.9に示すように一般浴およびハイスロー浴ともに低濃度では埋め込み性が若干改善された。しかしながら、良好な埋め込みは得られなかった。またFig.10にチオ尿素を添加した場合の表面形態のSEM像を示す。写真からもわかるように、チオ尿素の添加濃度の増加に伴い結晶粒径が小さくなることを確認した。硫酸銅めっきの析出は、一般的に岩盤状の析出であるが、チオ尿素を添加することで微結晶化することから、チオ尿素は核成長を抑制し、核発生を優先的に起こす添加剤であると考えられる。また一般浴と比較してハイスロー浴における抑制効果が顕著であることから、パターンコーナ部および非線形部分のように電流線が集中し、銅イオン濃度が低くなる場所に、より強い核成長の抑制効果をもたらすと考えられる。

次に、上述した4種類の添加剤を組み合わせ、2種類の添加剤による複合添加について検討した。単独添加と比較

Fig.10 Surface morphologies of electrodeposited copper films using thiourea 100µg/dm³ and 1mg/dm³ as an additive

Fig.11 Cross sectional trench images of electrodeposited copper films using PEG-4000 (1g/dm³) and SPS (10mg/dm³) as additives

して、埋め込み性改善は認められたが、トレント内部に微小なボイドが発生したり、また比較的大きなトレントに対してはコンフォーマルな成膜となり、均一成膜性に乏しい傾向を示した。しかしながら、Fig.11に示したように、その中でPEG-4000とSPSの組み合わせでは一般浴、ハイスロー浴共に埋め込み性が良好であった。特に、ハイスロー浴ではPEG-4000 100mg/dm³にSPS 1 mg/dm³または10mg/dm³添加した浴、およびPEG-4000 1.0g/dm³にSPSを 1 mg/dm³、または10mg/dm³添加した浴は良好な埋め込みを示した。一般浴でもほぼ同様な結果が得られた。しかしながら、Fig.11(a)に示すように微細なトレント上にオーバープレート現象が生じた。添加剤の中でPEG-4000は分子量が大きく、前述したように非常に大きな分極作用を持つ。しかし巨大な分子であるため移動速度が遅く、微細なパターンに対して一様な吸着を起こすとは考えにくい。一方、SPSは復極作用を有し、分子量が小さいためパターンに従って吸着すると推測できる。それゆえ、Fig.12のモデル

Decorative bath (a) 10µg/dm³ (b) 100µg/dm³ (c) 1mg/dm³ (d) 10mg/dm³
High throwing bath (e) 10µg/dm³ (f) 100µg/dm³ (g) 1mg/dm³ (h) 10mg/dm³

Fig.9 Cross sectional trench images of electrodeposited copper films using thiourea at various concentrations as an additive

Fig.12 Polarization curves of copper plating containing additives

図に示したように表面層ではPEG-4000が優先的に吸着し、分極を増大させ析出を抑制するが、SPSの復極作用がトレレンチ内部の析出を促進する。したがって、PEG-4000とSPSを同時に添加することでトレレンチ内部が優先的に析出し、良好な埋め込みが得られたと考えられる。一方、オーバープレートはトレレンチの埋め込みが終了した後も復極作用を持つSPSがパターン上に吸着し、周囲のパターン表面よりも電流が流れやすく、その部分の銅の析出が促進されるので、オーバープレート現象を引き起こすと考えられる。

3.3 PEGの重合度と埋め込み性

PEGとSPSの2成分添加により良好な埋め込み性が得られたことから、PEGの平均分子量について検討した。使用したPEGは平均分子量が1000, 4000, 20000を用いた。ハイスロー浴を用いて埋め込み性について調べた結果、PEGの平均分子量に依存せず埋め込みに変化は見られなかった。一方、一般浴を使用した場合、Fig.13に示したように、平均分子量20000では平均分子量4000と同様に良好な埋め込み性が得られた。しかし、平均分子量1000では内部にボイドが認められた。

PEG-4000とSPSの併用添加による良好な埋め込みの得られたPEG-4000の濃度の範囲は、100mg/dm³から1g/dm³であった。また、PEG-4000の分極曲線は3.2項のFig. 3に示したように100mg/dm³以上になると濃度の増加に伴う過電圧の増加は認められなかった。これは平均分子量が1000および20000においても添加量が100mg/dm³以上では分子量に関係なく、強い分極作用を示した。このことから、良好な埋め込みを得るには前述したようにパターン表面に

優先的にPEGが吸着し、過電圧を増加させ、またSPSがトレレンチ内部まで入り込み、復極作用を促す必要がある。Fig.13に示したように平均分子量1000を用いると内部にボイドを生じた。これは分子サイズが小さいのでパターン内部にPEGが入り込み、パターン内部の銅析出過電圧を増加させるため埋め込み性が低下したと考えられる。一方、平均分子量が4000および20000を用いると良好な埋め込みが得られることから、優先的にパターン内部にSPSが吸着し、パターン表面では内部に入り込めないPEGが優先的に吸着して、埋め込みが可能となるモデルを示唆していると考えられる。

3.4 平滑剤添加

3.2項で示したようにPEG-4000とSPSの組み合わせにより埋め込み性は向上したが、オーバープレートを生じた。そこでこのオーバープレートを抑制するために平滑剤の添加効果について検討した。PEG-4000とSPSに加え、さらにヤススグリーンまたはチオ尿素を添加することによってFig.14に示したようにオーバープレートの抑制が確認された。しかし、過剰の平滑剤の添加によってトレレンチ内部にボイドが生じた。これは、PEGとSPS併用添加による埋め込み作用よりも平滑剤の過剰添加によって銅の析出を抑制する効果が強く現れたためだと考えられる。よって、銅の析出過電圧が上昇したことにより、水素ガスが発生したためボイドが発生したと考えられる。

4. 結 語

今回、硫酸銅めっきを用いて、半導体配線に要求されるサブミクロンオーダーのトレレンチの埋め込みについて検討

Fig.14 Cross sectional trench images of electrodeposited copper using thiourea, PEG and SPS as additives

Fig.13 Cross sectional trench images of electrodeposited copper films using SPS and PEG at various degree of polymerization (1000, 4000 and 20000) as additives

し、以下の結果を得た。

- 1) PEG-4000とSPSを適正濃度添加することでトレンチへの埋め込みが大きく改善されることを確認した。
- 2) オーバープレートがPEG-4000とSPSを添加することで出現することを確認した。
- 3) 平滑剤を添加することでオーバープレートを抑制できることを確認した。

(2000.10.17-受理 2001.1.29-再受理)

文 献

- 1) 上野和良：“微細Cu配線プロセスにおける成膜技術の現状と課題”，表面技術，Vol.49，No.11，pp.1171-1175，1998
- 2) 縄舟秀美：“湿式銅めっき法によるULSI配線技術の課題”，表面技術，Vol.49，No.11，pp.1180-1184，1998
- 3) R.D.Mikkola, Q.-T.Jiang and B. Carpenter：“Copper Electroplating for Advanced Interconnect Technology”，PLATING & SURFACE FINISHING, No.5, pp.81-85, 2000
- 4) J.Reid and S.Mayer：“Formation of Sub-Micron Scale Features Using Electroplated Copper”，AESF SUR/FIN June26-29 2000 Proceedings, 2000
- 5) 藤波知之，小林 健，真庭朝夫，本間英夫：“PR電解法によるビアフィリングの形成”，表面技術，Vol.48，No.6，pp.660-661，1997
- 6) 阿部真二，藤波知之，青野隆之，本間英夫：“微小ビアホールへの無電解銅めっきの均一析出性”，表面技術，Vol.48，No.4，pp.433-438，1997
- 7) 小林 健，川崎淳一，石橋純一，田中健太郎，本間英夫：“電気銅めっきを用いた各種波形制御によるビアフィリング”，表面技術，Vol.49，No.12，pp.1332-1335，1998
- 8) 小林 健，川崎淳一，三原邦昭，山下嗣人，本間英夫：“電気銅めっきによるビアフィリング性に及ぼす浴組成の検討”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.3，No.4，pp.324-329，2000
- 9) J.J.Kelly and A.C.West：“Copper Deposition in Presence of Polyethylene Glycol 1. Quartz Crystal Micro-balance Study”，J.Electrochem. Soc., Vol.145，No.10，pp. 3472-3476，1998
- 10) J.J.Kelly and A.C.West：“Copper Deposition in Presence of Polyethylene Glycol 2. Electrochemical Impedance Spectroscopy”，J.Electrochem. Soc., Vol.145，No.10，pp.3477-3481，1998
- 11) M.Yokoi, S.Konishi and T.Hayashi：“Adsorption Behavior of Polyoxyethyleneglycole on the Copper Surface in an Acid Copper Sulfate Bath”，DENKI KAGAKU 52, No.4, pp.218-223, 1984