TiN 表面への Cu および Pd の置換析出挙動とその熱力学的考察

八木俊介*, 邑瀬邦明*, 平藤哲司*, 栗倉泰弘*

*京都大学大学院 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Behavior and Thermodynamic Consideration of Displacement Deposition of Copper and Palladium onto Titanium Nitride

Shunsuke YAGI*, Kuniaki MURASE*, Tetsuji HIRATO* and Yasuhiro AWAKURA*

*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

Cu and Pd depositions onto a TiN layer with displacement reactions were investigated at three temperatures (25°C, 50°C, 70°C) using various fluoride solutions (pH 1.6–5.2). Although both Pd and Cu were expected to be deposited onto TiN thermodynamically, Cu deposition did not take place unless the underlying Si layer was exposed to a fluoride solution, while Pd deposits were observed on the TiN layer under all conditions examined. This is because the reduction of protons is preferential to the Cu deposition on the TiN layer. The smallest Pd particles, with a diameter of about 50 nm, were obtained at 70°C from a fluoride solution of pH 5.2. The deposition rate and morphology of Pd were dependent on the pH and temperature of the solution. The dissolution of the TiN layer and the deposition of Pd were accelerated with decreasing pH, suggesting that, when the pH of the solution was low, most of the electrons released from the TiN were consumed for the reduction of protons.

Key Words: Displacement Reaction, Copper, Palladium, Titanium Nitride, Thermodynamics

1. 緒 言

Cu と Si 系材料の相互拡散を防ぐ拡散バリア材の開発により, Cu を配線材料とする ULSI デバイスが実用化され, 広く用いられるようになった。電気めっき法による Cu 微細配線形成プロセスでは, 基板上に拡散バリア層を形成後, 基板表面に均一に電子を供給するための Cu 層(シード層と呼ばれる)を CVD 法や PVD 法などにより成膜し, これをカソードとして Cu 埋め込み電析を行う¹⁾。近い将来, デバイスの集積化がさらに進み, 微細で高アスペクト比の形状部分への埋め込みが要求されるようになると, 指向性の高い PVD 法による, 均一な膜厚の薄膜の形成は技術的に困難になるものと思われる。また, CVD 法は比較的均一な薄膜が得られるものの, 成膜速度が小さく原料が高い欠点がある²⁾。このような背景から, 新しい薄膜形成技術が求められ, そのひとつとして置換めっき法が提案されている。置換めっき法は, 連続膜が得られにくいプロセスで, 実用化されるには今後多くの研究が必要であるが, めっき浴が入り込む隙間さえあれば, 複雑な形状でも薄膜の形成が可能であることや, 常温・常圧のソフトプロセスといった利点もある。

置換めっき法を用いた金属薄膜の形成については, 1995 年にすでに Patterson らによって研究がなされており, HF と Pd(II)化合物を含む水溶液を用いて Pd を TiN 上に置換

析出させることが可能であると報告している³⁾。O'Kelly らは, このようにして TiN 上に析出した Pd 層を用い, 電気めっき法により Cu の埋め込みを行った⁴⁾。また, Wu らは HF-NH₄F 水溶液を用い, Cu に加え Ag および Pd の TiN および TaN 上での置換析出挙動を調べ, その反応機構を考察している⁵⁾。しかしながら, いずれの場合も置換反応に関する熱力学的考察はほとんどなされていない。同様の研究において, Fung らは, Cu の置換析出が TiN でなくその下層の Si との間で起こることを指摘している⁶⁾。

こうした背景のもと, 我々もこれまで TiN 層上への Cu 置換析出に関する報告を行ったが⁷⁾, Cu 析出が TiN でなく下層の Si との間で起こる可能性については考察しなかった。また, 通常は TiN 層の下は単体 Si ではなく, SiO₂ や Si₃N₄ などの絶縁層であり, これらが下層にある場合の挙動についても考える必要がある。こうした現状を踏まえ, 本報文ではフッ化物イオンを含む置換めっき液が, TiN 層のみならず SiO₂ 層や Si₃N₄ 層といった絶縁層へ与える影響や, 置換反応による金属 Cu や Pd の析出状態を調べ, 特に学術的側面から置換反応における酸化反応および還元反応について熱力学的に考察した結果を報告する。フッ化物イオン存在下における Ti 化合物のこのような置換反応を熱力学的に考察することは, 上記のプロセスのみならず, 精鉱の浸出⁸⁾ など他の分野の今後の発展にも寄与できると考えられる。

2. 実験方法

置換反応に用いためっき浴(以下「置換めっき浴」と表記する)は市販の塩化銅(II)二水和物(ナカライテスク社製)または塩化パラジウム(II)(ナカライテスク社製), abt. 47% フッ化水素酸(ステラケミファ社製), フッ化アンモニウム(ナカライテスク社製)を比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 以上の脱イオン水に溶解して調製した。Cu 置換めっき浴の Cu(II)濃度を 10 mM, Pd 置換めっき浴の Pd(II)濃度を 1.0 mM とした。また, めっき浴中の総フッ化物イオン濃度 $[F^-]_{\text{total}}$ を 0.1 M もしくは 1.0 M の一定 ($[F^-]_{\text{total}} = [\text{HF}] + [\text{NH}_4\text{F}] = 0.1, 1 \text{ M}$) に保ち, HF と NH_4F の濃度比を変化させることにより浴の pH を制御した。pH の測定には, 市販の緩衝溶液 (pH 1.68, 4.01, および 9.18) を用いてその都度校正したガラス電極を使用した。一回の置換反応に用いる置換めっき溶液の体積は 20 cm^3 とし, その都度調製した。浴温は湯せんにより温度 25°C , 50°C , 70°C の 3 条件に設定した。

実験には最上層に TiN 層が形成されている基板 A および B (KST ワールド社製) の 2 種類を使用し, 反応挙動の比較を行った。基板はクリーンルームで作製した後, 使用直前まで不活性ガスを充填させた密閉容器に入れ管理した。各基板の断面の模式図を図 1 に示す。いずれの基板も TiN 層の直下は SiO_2 層である。基板 A はこの SiO_2 層の下が Si ウェハであるのに対し, 基板 B には Si_3N_4 層とさらにもう一層の SiO_2 層が形成されており, Si_3N_4 層の有無による置換挙動の比較が可能である。また, 基板 B の TiN 層の厚さ (140

nm) は基板 A のもの (35 nm) の 4 倍である。一般に拡散バリア材料として用いられる TiN 層の膜厚は 30 nm 程度あるいはそれ以下である。基板 B の TiN 厚さが 140 nm と厚いのは, 置換挙動の観察を容易にするため, および置換反応にともなう溶解による TiN の目減りを考慮するためである。これらそれぞれの基板からガラス切りを用いて大きさ約 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ の被験試料を切り出した。被験試料表面の TiN 層のみが溶液と接触するように, 被験試料基板の側面および背面 (TiN を成膜していない面) を市販のエポキシ樹脂で完全に被覆した。実験には直径約 3 cm の円筒状のテフロン製反応容器を用い, 置換めっき浴中に被験試料全体を浸漬することで置換反応を行わせた。このとき, 被験試料は容器の底に TiN 面が上向きになるように置いた。本研究ではめっき浴のかく拌は行わなかった。

置換めっきにより得られた析出物を, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。また, めっき処理後の基板表面の元素分析を蛍光 X 線分析装置 (XRF) により行い, 観測された Ti-K α 線の強度から Ti の残存量を, Cu-K α 線の強度から Cu の析出量を評価した。

3. 結果および考察

3. 1 Cu 置換めっき

浴温 25°C の pH が異なる 4 種の置換めっき浴 ($[\text{Cu(II)}] = 10 \text{ mM}$, $[F^-]_{\text{total}} = 1.0 \text{ M}$) を用い, 基板 A に対し置換処理を行った。置換処理時間は, 10~30 分の範囲で変化させた。この処理時間内においてめっき浴の pH 変化は観察されなかった。各めっき浴より得られた試料の表面を, XRF を用いて分析した結果を図 2 に示す。なお, Cu-K α 線強度の時間変化を示した図 2 (b) の pH 2.7, 3.0 の条件において, 析出に必要な潜伏期間に配慮し, 原点と測定点とを結ぶ直線は破線で描いた。pH 2.7, pH 3.0, および pH 3.9 の 3 つの条件で処理した試料について, 反応時間の経過とともに Ti-K α 線の強度 (図 2 (a)) は低下しており, TiN 層の溶解が進行していることが示された。また, これと同時に Cu-K α 線が検出され (図 2 (b)), Cu の置換析出が起こっていることが分かった。この 3 つの条件では pH の低い浴で処理した試料ほど, 反応時間の経過にともなう Ti-K α 線強度の低下, および Cu-K α 線強度の増加は顕著となった。一方, pH 1.6 の浴を用いた場合には, 他の 3 条件よりも Ti-K α 線強度の低下は著しかったが, Cu-K α 線は観測されず, TiN は溶解したが Cu は析出しなかったことが示唆された。TiN の溶解にともなって Cu の析出が起こると仮定すると, その反応は以下のように進行すると考えることができる。

pH < 3.0

pH > 3.0

pH 3.0 を境に反応式が変わるのは, HF の酸解離定数 pK_a

Substrate A

Substrate B

Fig. 1 Schematic side-views of the multilayered Si substrates (Substrate A, TiN/ SiO_2 /Si; Substrate B, TiN/ SiO_2 / Si_3N_4 / SiO_2 /Si) employed for the present work. TiN, SiO_2 , and Si_3N_4 layers were formed by sputtering, plasma-enhanced chemical vapor deposition, and low pressure chemical vapor deposition, respectively. The SiO_2 layer in contact with the Si(100) substrate was formed by a thermal oxidation on Si(100).

Fig. 2 Changes in (a) Ti-K α and (b) Cu-K α X-ray intensities of the surface of Substrate A (TiN/SiO₂/Si) on which Cu was deposited at 25°C from solutions ([Cu(II)] = 10 mM, [F⁻]_{total} = 1.0 M, pH 1.6, 2.7, 3.0, 3.9).

Fig. 3 SEM micrographs of the surface of Substrate A (TiN/SiO₂/Si) which gave the intensity of Ti-K α fluorescence X-ray of around 0.15 kcps after Cu displacement reaction performed at 25°C from solutions ([Cu(II)] = 10 mM, [F⁻]_{total} = 1.0 M, pH 1.6, 2.7, 3.0, 3.9).

がおおよそ 3.0 であり、反応に関与するフッ化物イオンを含む化学種の優勢な状態が、pH 3.0 の前後で HF (pH < 3.0) から F⁻ (pH > 3.0) へと変化するためである。これらの反応の熱力学については後で考察する。

置換処理後の試料から、Ti-K α 線強度がおおよそ 0.15 kcps を示す試料、すなわち Ti の溶解量がほぼ同じである試料を各 pH 条件について 1 つずつ選び、その表面を SEM 観察した(図 3)。pH 1.6 の浴で処理して得られた試料は TiN 層が虫食い状に侵食されており、XRF の分析結果からも示唆されたように Cu の析出は観察されなかった。pH 2.7, pH 3.0, および pH 3.9 の浴で処理して得られた試料には Cu の析出が観察された。得られた Cu 析出物のうち大きいものは粒径 1 μm 程度で、これらはいずれも一定の多面体形状をしており、ある方位を持つ結晶粒が優先的に成長したことが示唆された。また、pH の低い浴ほど粒径の小さな Cu が析出し、pH 2.7 の浴から最も小さな Cu が膜面全体でほぼ均一に析出した。この試料の断面の一部を、さらに高分解の SEM により観察した結果を図 4 に示す。TiN 層と SiO₂ 層、さらにはその下層の Si ウェハが溶解し、Si ウェハ上に Cu が析出していることが分かる。この現象は、置換めっき液による侵食で TiN 層と SiO₂ 層に生じたピンホールを通して Si ウェハがめっき液と直接接触した結果、Si が SiF₆²⁻ として液中に酸化溶出し、その際に放出される電子によりめっき液中の Cu(II) イオンが還元されたものと考えられる。このときの Si の溶解反応は次のようになる。

なお、SiO₂ と SiF₆²⁻ における Si の酸化数はともに +IV であるから、SiO₂ 層の溶解によっては電子は放出されず Cu の還元は起こらない。SiO₂ 層がめっき液に溶解する反応は酸塩基反応によるものである。このように基板 A には置換反応によって Cu が析出したが、これは下層の Si の溶解にともなうものである可能性が示唆された。

基板 A と比べてよりピンホールの生じにくい、4 倍の厚さの TiN 層 (140 nm) をもつ基板 B を用い、同様に置換処理を行った。ここでは pH 2.7, 4.5, および 5.2 の 3 種の浴を

Fig. 4 Cross-sectional SEM image of Substrate A (TiN/SiO₂/Si) on which Cu particles were deposited for 15 min at 25°C from solution ([Cu(II)] = 10 mM, [F⁻]_{total} = 1.0 M, pH 2.7).

用い、浴温 25°C、50°C、70°C の 3 条件で時間 5 分の反応を行った。これら合計 9 つの条件で得られた試料を XRF により分析した結果、どの試料からも Cu-K α 線は検出されず、検討した条件では Cu が析出しないことが明らかとなった。一方で、めっき時間の経過とともに TiN 層と SiO₂ 層は基板 A の場合と同様に溶解した。しかしながら Si₃N₄ 層(図 1 参照)は侵食を受けず、その結果、Si₃N₄ が剥き出しになったところで溶解反応は止まり、Si ウェハが溶解することにはなかった。基板 A の結果と考えあわせると、基板 B で Cu が置換析出しなかったのは、フッ化物イオンを含む溶液に対して安定な Si₃N₄ 層により、Si の溶解に至らなかったためと結論できる。電子放出反応である TiN の溶解が観察されたにもかかわらず、TiN 上に Cu が析出していなかったことから、TiN 上では Cu(II) イオンの還元反応よりも水素イオンや溶存酸素の還元反応が優先的に起こることが示唆された。

3. 2 Pd 置換めっき

Pd(II) イオンを含む置換めっき浴を用い、Cu より貴でより析出しやすいと期待できる Pd の置換めっきを検討した。置換処理時の TiN の溶解反応は、Cu 置換めっきの節で考察した式(1)もしくは式(3)と同じであると考えられる。一方、Cu(II) イオンの場合と異なり、Pd(II) イオンのフッ化物錯体は報告されておらず、Pd(II) はアコイオンとして浴中に存在すると思われる。したがって Pd の析出反応は以下に示す反

応となる。

基板 B を用い、Pd 置換処理を pH 2.4、4.0、および 5.2 の 3 種の浴を用い、浴温 25°C、50°C、70°C の 3 条件において行ったところ、すべての浴条件において Pd が析出した。置換処理後、めっき浴の pH 変化は観察されなかった。これらの条件で 5 分間置換処理を行って得られた基板試料の表面 SEM 像を図 5 に示す。図中白く見える部分が析出した Pd 粒子であり、浴の pH、浴温によってその大きさおよび分散状態は変化していることが分かる。全体的に pH の高い浴ほど析出する Pd の粒径は小さく、浴温が高いほど均一かつ密に分散する傾向が見られた。言い換えれば、微細な Pd 析出物を均一に分散させるためには、pH と浴温の両方を高く設定し置換処理を行うことが重要であると考えられる。こうした傾向を大きく受け、浴温 70°C、pH 5.2 において極めて微細で分散状態のよい Pd 析出物が得られた。

図 6 は置換処理前の試料の XRF における Ti-K α 線強度を 100 とし、置換処理後の各試料の Ti-K α 線強度をプロットしたものである。同じ pH の浴を用いた場合、浴温が高くなるほど TiN の溶解反応が促進されることが分かる。また、同じ浴温で比較すると pH の低い浴ほど TiN の溶解が速いことが分かった。図 5 の結果と比較すると、必ずしも TiN の溶解量と Pd の析出量が比例しているわけではなく、図 5 と

Fig. 5 SEM images of the surface of Substrate B (TiN/SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/Si) on which Pd particles were deposited for 5 min at 25–70°C from solutions ([Pd(II)]=1.0 mM, [F⁻]_{total}=0.10 M, pH 2.4–5.2).

図 6 を比較する限りでは pH の低い浴ほど Pd の析出に対して溶解した TiN 量が多いようである。このことは、pH の低い置換めっき浴ほど、TiN の溶解によって放出される電子のうち、水素イオンの還元に使われるものの割合が Pd (II) イオンの還元に使われるものの割合よりも大きくなることを示している。以上の結果から、TiN の溶解反応の速度と析出する Pd 粒子の面密度と大きさは、置換めっき浴の浴温および pH により制御できることが明らかとなった。

図 7 は浴温 70°C、pH 5.2 において得られた、最も微小な Pd が析出した試料基板の断面 TEM 像である。柱状結晶である TiN 層に Pd 粒子が析出していることが分かる。Pd の

Fig. 6 Changes in Ti-K α X-ray intensity of the surface of Substrate B (TiN/SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/Si) after Pd displacement reaction for 5 min at 25–70°C using solutions ([Pd(II)]=1.0 mM, [F⁻]_{total}=0.10 M, pH 2.4–5.2).

Fig. 7 Cross-sectional TEM image of Substrate B (TiN/SiO₂/Si₃N₄/SiO₂/Si) on which Pd was deposited for 5 min at 70°C from solution ([Pd(II)]=1.0 mM, [F⁻]_{total}=0.10 M, pH 5.2).

粒径はおおよそ 50 nm であり、置換処理時間を適切に設定することによりさらに微細な Pd を析出させることが可能であると思われる。また、置換反応後も TiN 層の一部を残し、拡散バリア層として利用するためには、TiN の溶解反応が局所的でなく基板表面全体で均一に進行する必要がある。今回 TEM 観察した箇所においては、厚さ 140 nm の TiN 層はすべて溶解せず、およそ 100 nm 残存していることが確認できた。

3. 3 置換反応に対する熱力学的考察

本研究ではさまざまな浴温および pH に設定した置換めっき浴を用いて、TiN 層上への金属 Cu および Pd の置換析出を試みた。その結果、Cu は TiN の酸化溶解にともなっては析出しないが、Pd は析出することが分かった。そこで金属イオンによるこうした析出挙動の違いの熱力学的な考察を試みた。置換反応時に起こることが想定される酸化還元反応と、その電位を表 1 にまとめる。酸化還元電位の算出では、温度を 25°C (298 K)、溶存 Cu(II) イオン種の活量を 0.01、溶存 Pd(II) イオン種の活量を 0.001 とした。また、HF、NH₄F、および TiF₆²⁻ イオンの活量をそれぞれ 0.1、0.1、10⁻⁶ と設定した。こうして得られた酸化還元電位を電位–pH 図として描いたものが図 8 である。図よりフッ化物イオンを含む浴に TiN が TiF₆²⁻ イオンとして酸化溶解し、Cu や Pd が析出する置換反応はいずれも自発的に進行し得ることが分かる。

Fig. 8 Potential-pH diagram of the reactions related to Pd and Cu displacement processes at 25°C calculated assuming that the activities of dissolved Cu(II) and Pd(II) species are 0.01 and 0.001, respectively. The activities of dissolved HF, NH₄F, and TiF₆²⁻ are assumed to be 0.1, 0.1, and 10⁻⁶, respectively.

Table 1 Half-cell reactions and their redox potentials (V vs. SHE) related to Cu and Pd displacement process.

pH < 2.98		
Disolution of Tin :	Deposition of Pd :	Deposition of Cu :
TiF ₆ ²⁻ +NH ₄ ⁺ +2H ⁺ +e=TiN+6HF	Pd ²⁺ +2e=Pd	CuF ⁺ +H ⁺ +2e=Cu+HF
E(V)=-1.308-0.118 pH	E(V)=0.899	E(V)=0.373-0.0296 pH
pH > 2.98		
Disolution of Tin :	Deposition of Pd :	Deposition of Cu :
TiF ₆ ²⁻ +NH ₄ ⁺ +e=TiN+6F ⁻ +4H ⁺	Pd ²⁺ +2e=Pd	CuF ⁺ +2e=Cu+F ⁻
E(V)=-2.434+0.237 pH	E(V)=0.899	E(V)=0.280

その駆動力, すなわち酸化還元電位の差は pH 3.0 において最大となる。一方, TiN の溶解に対して水素発生反応も同時に起こり, Cu(II) イオンや Pd(II) イオンの還元反応と, 水素イオンの還元反応は競争的に進行することが示唆される。実際に Cu 置換めっきを試みたところ, TiN の溶解が観察されたにもかかわらず Cu は析出しなかったことから, この際には水素イオンの還元反応が Cu(II) イオンの還元反応に比べ優先的に進行し, TiN の溶解とともに放出される電子はすべて水素発生反応に使われたものと考えられる。また Pd 置換めっきでは, pH の低い浴を用いたときほど析出する Pd 量が増加したが, TiN の溶解量の増加はそれ以上に顕著であったことから, Pd(II) イオンの還元反応と同時に水素イオンの還元反応が進行しているものと考えられる。したがって, 競合反応である水素イオンの還元反応を抑え, Pd(II) イオンの還元反応を優先化させることにより, TiN の溶解量に対して Pd の析出量を増大させることが可能であると考えられる。

4. ま と め

本研究では, フッ化物イオンを含む浴に TiN が溶解する反応の際に放出される電子を利用して Cu や Pd を還元析出させる置換反応について考察し, 置換反応を用いて Pd が析出可能であることを見いだした。Cu の析出は TiN 拡散バリア層が溶解し, さらにその下層にある Si 層が溶解するまで観察されなかったが, これは Cu(II) イオンの還元反応よりも水素イオンの還元が TiN 表面で優先的に起こるためであると考えられる。Pd 置換めっきでは, 浴温および浴 pH が析出する Pd の大きさや面密度を決める重要な因子であった。微細で均一に分散した Pd 粒子を得る条件を探索した結果, 今回検討した条件の中では浴温 70°C, pH 5.2 の浴を用いる場合がもっともよい条件であった。また, Pd(II) イオンの還

元反応とともに水素イオンの還元反応も同時に起こることが示唆された。

謝 辞

本稿で用いた断面 SEM 像, 断面 TEM 像はすべて住友金属鉱山(株)の協力のもと撮影されたものです。この場を借りて厚く御礼申し上げます。なお本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「実用金属材料分野ナノメタル技術開発プロジェクト」の助成により行われました。

(Received April 23, 2004 ; Accepted December 13, 2004)

文 献

- 1) 野上 毅 ; Cu 配線技術の最新の展開, p. 189 (リアライズ社, 東京, 1998)
- 2) 栗屋信義 ; Cu 配線技術の最新の展開, p. 59 (リアライズ社, 東京, 1998)
- 3) J. C. Patterson, C. Ni Dheasuna, J. Barrett, T. R. Spalding, M. O'Reilly, X. Jiang and G. M. Crean ; *Appl. Surf. Sci.*, **91**, 124 (1995)
- 4) J. P. O'Kelly, K. F. Mongey, Y. Gobil, J. Torres, P. V. Kelly and G. M. Crean ; *Microelectron. Eng.*, **50**, 473 (2000)
- 5) Y. Wu, W. C. Chen, H. P. Fong, C. C. Wan and Y. Y. Wang ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, G 309 (2002)
- 6) H. P. Fung and C. C. Wan ; Electrochemical processing in ULSI fabrication and semiconductor/metal deposition II, ed. by P. C. Andricacos, P. C. Searson, C. Reidsema-Simpson, P. Allongue, J. L. Stickney and G. M. Oleszek, Electrochemical Society PV 99-9, p. 194, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 1999.
- 7) 邑瀬邦明, 古田成生, 平藤哲司, 栗倉泰弘 ; 表面技術, **52**, 773 (2001)
- 8) H. Majima, Y. Awakura, M. Mashima and T. Hirato ; *Metall. Trans. B*, **19**, 355 (1988)