金属イオンレドックス系無電解銅めっき浴の安定性

赤松 謙祐*, 増田 昭仁*, 尾山 祐斗*, 縄舟 秀美*

*甲南大学 理工学部(〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

Stability of Electroless Copper Plating Bath Using Redox System of Metal Ions

Kensuke AKAMATSU*, Akihito MASUDA*, Yuto OYAMA* and Hidemi NAWAFUNE*

*Faculty of Science and Engineering, Konan University(8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

Keywords : Electroless Copper Plating, Metal Ion Reductant, Bath Stability

1. 緒 言

現在, LSI 銅内部配線の形成には電気銅めっき法が使用されるようになってきたが, 微細なトレンチやコンタクトホール内への銅の完全充填は難しく, 電流分布に起因するウエハ表面のめっき厚さの不均一が生じる。このような観点から, 無電解銅めっき法の適用が期待されている。しかし, 現行の無電解銅めっき浴は, 環境対応上の問題以外に, アルカリ金属イオンの存在, および銅析出にともない発生する水素ガスに起因する微細配線中へのボイド形成が懸念される¹⁾。環境調和および新たな用途展開への対応から, Co^{2+} ^{1),2)}, Fe^{2+} ³⁾, および Sn^{2+} ⁴⁾ イオンを還元剤とする金属イオンレドックス系無電解銅めっき浴が研究開発されてきた。しかし, これらの浴は現行の無電解銅めっき浴と比較して, 特に安定性に問題があり, 工業的な使用に至っていない。本研究では, Co^{2+} , Fe^{2+} , および Sn^{2+} イオンを還元剤とする無電解銅めっき浴について, 浴の不安定化の要因について検討し, 工業的な使用の可能性を考察した。

2. 実験方法

本研究で検討した Co^{2+} ¹⁾, Fe^{2+} ³⁾, および Sn^{2+} ⁴⁾ イオンを還元剤とする無電解銅めっき浴の組成およびめっき条件を

表 1 に示す。以下これらの浴を Co 浴, Fe 浴, および Sn 浴と略称する。銅シード層(厚さ 20 nm)を PVD 法により形成したシリコンウエハ(Cu シード層/TiN バリア層/ SiO_2 誘電体層/Si, 表面積 3 cm²)を, メタノールで超音波洗浄および 10%硫酸で活性化後, 試料として使用した。めっき液量は 200 mL とし, pH は希硫酸により調整した。1 時間ごとに試料質量および浴の pH を測定し, 大気中において静止状態で連続 5 時間のめっきを行った。析出銅膜の膜厚は, めっき前後の質量変化から算出した。

めっき反応の進行にともなう無電解銅めっき浴中の還元剤である Co^{2+} , Fe^{2+} , および Sn^{2+} イオンの残存量は, 以下の方法により定量した。

Co^{2+} イオンを還元剤とする無電解銅めっき液に, 1,10-フェナントロリン(phen)を添加することにより, 安定な $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ 錯体(log $\beta_3=20.1$)が形成する。これをキャピラリー電気泳動法により定量した⁵⁾。装置は大塚電子製 CAPI-3200 Q を用い, 長さ 50 cm, 内径 50 μm のフューズドシリカキャピラリーを使用した。泳動溶液は 20 mmol $\cdot$ L⁻¹ 硫酸 (エチレンジアミンにて pH 7.0 に調整), 試料注入は落差法, 検出波長は 214 nm とした。

Sn^{2+} イオンを還元剤とする無電解銅めっき液に, 塩酸および酒石酸を加えスズの加水分解を防止した後, 炭酸水素ナ

Table1 Electroless Cu plating bath using Co^{2+} , Fe^{2+} , and Sn^{2+} complex as reducing agent.

	Co bath	Fe bath	Sn bath
$\text{CuSO}_4/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.05	0.10	0.05
Ethylenediamine/mol $\cdot$ L ⁻¹	0.60	1.20	0.60
$\text{CoSO}_4/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.15	—	—
$\text{FeSO}_4/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—	0.03	—
$\text{SnSO}_4/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—	—	0.10
$\text{Cl}^-/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.50	1.20	0.40
Ascorbic acid/mol $\cdot$ L ⁻¹	—	0.01	0.01
2,2'-Bipyridyl/mol $\cdot$ L ⁻¹	20	100	—
Citrate/mol $\cdot$ L ⁻¹	—	0.10	0.30
pH	6.8	6.0	4.7
Bath temperature/ $^{\circ}\text{C}$	60	60	50

トリウムを添加し、二酸化炭素ガス雰囲気下で、でんぶん溶液を指示薬としてヨウ素標準溶液で滴定することにより、 Sn^{2+} イオンを定量した⁶⁾。

Fe^{2+} イオンを還元剤とする無電解銅めっき液に、1,10-フェナントロリンを添加することにより、510 nm に吸収極大をもつ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が形成する。この吸収を利用する吸光光度法により、 Fe^{2+} イオンを定量した。

3. 実験結果および考察

3. 1 めっき時間と析出銅皮膜厚さ、還元剤濃度、および浴 pH の関係

めっき時間と析出銅皮膜厚さ(a)、浴中の還元剤濃度(b)、および浴 pH(c)の関係を図1に示す。めっき初期の銅析出速度は、Co浴が最も大きく、以下Sn浴、Fe浴であった。Sn浴ではめっき時間の増大にともない、析出銅皮膜の膜厚は300 minまで直線的に増大した。一方、Co浴およびFe浴では、それぞれ90 minおよび120 minにおいて銅の析出が停止し、析出銅皮膜の溶解が認められた。

Co浴およびFe浴では、めっき時間の経過にともなう還元剤の残存率の直線的な低下が認められた。Fe浴では建浴直後において還元剤である Fe^{2+} イオンの残存率は約20%であり、建浴時に Fe^{2+} イオンの酸化が急激に進行する。

Fig. 1 Relationship between plating time and a) thickness of deposited Cu, b) residual ratio of reducing agent, and c) bath pH.

めっき反応の進行にともなう pH の変化は、Co浴およびFe浴で顕著であり、めっき時間の経過にともなう直線的な低下が認められた。一方、Sn浴はめっき時間の経過にともなう pH 低下の度合いが小さい。これは、Sn浴の設定 pH が 4.75 と低いため、 CO_2 の吸収が少ないことにも関係している。

3. 2 電位-pH 図

Co浴とSn浴の比較において、Sn浴ではめっき時間の経過にともない析出銅皮膜が直線的に増大するのに対して、Co浴では90 min以降において析出銅皮膜の溶解が認められた。これらの現象を、Co浴およびSn浴の基本浴について概算した電位-pH図から考察した。電位-pH図の作成に際して、錯化剤の酸解離定数、標準電極電位、および錯体の生成定数の値は、それぞれ下記の文献値を用いた。錯化剤の酸解離定数は、エチレンジアミン(en) $\log K_1=9.70$, $\log K_2=6.93$ およびクエン酸(cit) $\log K_1=5.68$, $\log K_2=4.38$, $\log K_3=2.96$ を用いた⁷⁾。標準電極電位の値は、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($E^0=1.92\text{ V}$), $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ($E^0=0.15\text{ V}$), Cu^{2+}/Cu ($E^0=0.34\text{ V}$) および Cu^+/Cu ($E^0=0.52\text{ V}$) を用いた。錯体の生成定数は $\text{Co}^{2+}\text{-en}$ ($\log K_1=6.26$, $\log K_2=5.07$, $\log K_3=3.57$), $\text{Cu}^{2+}\text{-en}$ ($\log K_1=10.7$, $\log K_2=9.33$), $\text{Cu}^+\text{-en}$ ($\log \beta_2=11.4$) を用いた⁷⁾。Sn浴においては、 Cu^{2+} および Cu^+ は en 錯体として存在するが、 Sn^{2+} イオンは cit 錯体として存在し、 $\text{Sn}^{2+}\text{-cit}$ および $\text{Sn}^{2+}\text{-Hcit}$ 錯体の生成定数の文献値である $\log K_1=15.4$ および $\log K_1=19.5$ を用いた⁸⁾。

図2にCo浴およびSn浴の電位-pH図を示す。無電解めっきでは、まず還元剤のRed/Ox平衡電位が、還元析出する金属イオン/金属の平衡電位に比較して卑な電位に位置する必要がある。次いで、析出した金属が還元剤の酸化反応に対する触媒活性の有無が、めっき皮膜の成長の有無を決定する要因となる。Co浴では、pH 6付近において還元剤である $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ の平衡電位が、還元析出する Cu^{2+}/Cu の平衡電位に接近することから、この pH 領域では銅の析出は停止する。また、酸化剤である Co^{3+} イオンが存在することから、

Fig. 2 Potential-pH diagram for $\text{Cu}^{2+}\text{-en}$, $\text{Cu}^+\text{-en}$, $\text{Co}^{2+}\text{-en}$, and $\text{Sn}^{2+}\text{-cit}$ systems at 25°C.
 $C_{\text{Cu}^{2+}}=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Cu}^+}=0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{en}}=0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $C_{\text{Co}^{2+}}=0.14\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{Co}^{3+}}=0.015\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $C_{\text{Sn}^{2+}}=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{cit}}=0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

銅の溶解が生じる。したがって、Co 浴は銅析出が可能な pH 域が狭く、浴管理が極めて難しい。

一方、Sn 浴では広い pH 領域において、還元剤である $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の平衡電位は、 Cu^{2+}/Cu の平衡電位よりも常に卑な電位に存在し、その電位差も大きい。したがって、Sn 浴では浴組成および pH が多少変動した場合においても銅析出が継続することから、工業的な使用において有利である。

4. 結 言

Fe 浴は建浴時において還元剤である Fe^{2+} イオンの酸化が急激に進行し、建浴直後の Fe^{2+} イオンの残存率は約 20% であった。

Co 浴は pH 6 付近において還元剤である $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ の平衡電位が、還元析出する Cu^{2+}/Cu の平衡電位に接近し、銅析出の停止および析出銅皮膜の溶解が生じる。したがって、Co 浴は銅析出が可能な pH 域が狭く、浴管理が極めて難しい。

Sn 浴は広い pH 領域において、還元剤である $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ の平衡電位は、 Cu^{2+}/Cu の平衡電位よりも常に卑な電位に存在し、その電位差も大きい。したがって、Sn 浴では浴組

成および pH が多少変動しても銅析出は継続することから、工業的な使用の可能性が示唆された。

(Received July 26, 2006 ; Accepted October 16, 2006)

文 献

- 1) H. Nawafune, S. Nakao, S. Mizumoto, Y. Murakami and S. Hashimoto ; *J. Surface Finishing Soc. of Japan*, **49**, 1360 (1998), **50**, 374 (1999).
- 2) A. Vaskelis, E. Norkus, G. Rozovskis and H. Vinkercius ; *Tras. Inst. Metal Finishing*, **75**, 1 (1997).
- 3) M. Sone, K. Kobayakawa, M. Saito and Y. Sato ; *J. Surface Finishing Soc. of Japan*, **53**, 559 (2002).
- 4) H. Nawafune, Y. Kobata, Y. Morikawa, K. Akamatsu and Y. Murakami ; *Mem. Konan Univ., Sci. & Eng. Ser.*, **51**, (1), 29 (2004).
- 5) E. Naujalis, J. Cepyte and A. Padauskes ; *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 759 (2003).
- 6) I. Fujimura ; *J. Surface Finishing Soc. of Japan*, **55**, 469 (2004).
- 7) L. Sillen ; *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Supplement No. 1 (The Chemical Society, London, 1971).
- 8) A. Survila, Z. Mockus and S. Kanapeckaite ; *Electrochimica Acta*, **46**, 571 (2000).