無電解銅めっきによる微細ホールの特ムアップ堆積

新宮原 正 三*, 王 增 林**

*関西大学 システム理工学部(〒564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35)

**鎮西師範大学 化学材料学院(中華人民共和国西安市南路 199)

Bottom-up Fill of Cu in Ultra-fine Holes by Electroless Plating

Shoso SHINGUBARA* and Zengling WANG**

*Faculty of System Engineering and Science, Kansai University(3-3-35, Yamate-cho, Suita-shi, Osaka 564-8680)

**School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University(199, Changan South Road, Xian 710062, China)

Keywords : Copper, Electroless Plating, Additives, Inhibitor, ULSI Interconnection

1. はじめに

LSI 銅配線においては 1998 年頃より電解銅めっき技術が用いられている¹⁾。LSI においては今や最小配線幅が 100 nm を切っており、また 10 層を超える多層配線が使用されている²⁾。上下の配線をつなぐ接続孔(ビアホール)と配線溝とを一度に銅を埋め込み堆積する技術(デュアルダマシン法)が今日求められている。電解銅めっきでは、塩素イオン、イオウ有機化合物(SPS(bis(3-sulfopropyl)disulfide), MPSA(3-mercapto-1-propane-sulfonate)など)、そして PEG の三種の添加剤の組み合わせによってボトムアップ(スーパーフィル)めっきが可能であることが報じられている^{3),4)}。ただし、電解めっき技術では電流を導入するための低抵抗シード層としてスパッタ Cu を用いているため、今後の 50 nm 以下への更なる配線微細化では困難が予測されている。配線形成はホール埋め込みにより行われており、スパッタ法ではホールの側壁での Cu 膜厚が底部や表面よりもかなり薄くなるため、連続膜形成が困難になるからである。そこで、スパッタシード層が不要な無電解めっき技術は、将来有望な技術であると考えられる。

以上のような背景にて我々が無電解銅めっきによるボトムアップ堆積を検討し始めたのは 2002 年頃である。当時は電解銅めっき技術が大きな脚光を浴びており、無電解銅めっきによる配線溝への堆積形状制御技術はまだあまり検討されていなかった。唯一の例はコーネル大学の Lopatain 達によるもので、彼らは界面活性剤として RE 610 などを添加した場合にホール底部のコーナーの膜厚が上部の開口部よりも大きくなることを見出しており、ボトムアップ可能性を示唆していた⁵⁾。このたびの検討においては、我々はドライプロセスにより堆積した Pd 極薄膜を触媒層に用いることとした^{6),7)}。この理由は LSI 配線は線幅が数百 nm 以下と極めて微細なために、従来の実装めっきで用いられてきた湿式の Pd コロ

イド吸着処理では触媒の吸着密度が不十分で対応できない可能性があったからである。また微細ホールへの埋め込み堆積のために、いくつかの添加剤の効果を比較検討することとしたが、その選択肢の一つとして、電解銅めっきによくもちいられる有機イオウ系添加剤を選び、それらが無電解めっきでどのように作用するか注目した^{8)~12)}。

2. 実験方法

無電解銅めっき液の組成は硫酸銅水和物を銅イオンソースとして、還元剤：グリオキシル酸、錯化剤：エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、安定剤：2,2'-ビピリジン、pH 調整剤としてシリコンプロセスに対応可能な TMAH(テトラメチルアンモニア水酸化物)を用いた^{13),14)}。そして上記に加えて、ポリエチレングリコール(PEG)およびイオウ系有機化合物(SPS, チオ尿素, など)を添加剤として用いた。

また、下地のホールパターン付き基板には、Cu 拡散バリアメタルであるスパッタ TaN 薄膜(10-20 nm)を堆積した絶縁膜つきシリコン基板を用い、TaN 上にめっき触媒 Pd をイオンクラスタービーム(ICB)法により平均膜厚 1-5 nm 程度堆積した。Cu めっき直前には、この下地基板をアセトン超音波洗浄(10 分間)によりクリーニングを行った。

めっき堆積後の Cu めっき膜に関しては、ガリウムをイオン源とする収束イオンビーム(FIB)装置により断面カットを行い、ホールへの埋め込み断面観察を走査電子顕微鏡(SEM)、FIB、および透過電子顕微鏡(TEM)などにより行った。また、銅膜の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)にて、結晶構造を X 線回折評価により行った。

さらに、銅めっき堆積後に化学物理研磨によって銅および TaN を除去し、4 端子配線パターンを用いて銅配線の電気抵抗を測定し、断面形状を元に電気抵抗率を測定した。銅の膜中不純物の評価については二次イオン質量分析法(SIMS)を用い、また結晶粒観察は FIB および TEM を用いた。

3. SPS 添加による無電解ボトムアップめっき技術

ICB-Pd 触媒を用いた上で、無電解銅めっきでの添加剤によるボトムアップ堆積について検討した結果、SPS を用いた場合に非常に良い結果が得られた。以下の実験においては、SPS を 0.5 mg/L、また界面活性剤として PEG (分子量 4000) を 0.5 g/L 用いた。図 1 にビアホールへの無電解銅めっき堆積過程の時間依存性を断面 SEM 観察像で示す。これは直径 0.4 μm 、深さ 2.3 μm のホールであり、TaN パリア膜が下地にある。めっき開始後 4 分では、まだ銅膜の厚みは小さいが、表面よりもホール底部の膜厚が厚いことが確認できる。10 分になると、ホールが底部より埋まってきており、銅膜厚がホール上部に行けば行くほど小さくなっていることがわかる。20 分後には、ホール内部はほとんど銅で埋め尽くされたが、表面付近では 100–200 nm 程度しか銅は堆積していない。このように、無電解めっきのみで顕著なボトムアップ堆積が起きることが明らかとなった。

図 2 に平坦面での Cu 堆積膜厚の SPS 濃度依存性を示す。無電解めっき銅の堆積速度は、SPS 添加とともに著しく減少し、SPS 濃度 0.8 mg/L で無添加の約 10 分の 1、1.5 mg/L ではほぼ堆積膜厚ゼロにまで抑制されることが判った。一方では、電解めっきにおいては、SPS と塩素イオンの組み合わせによりめっき速度が著しく向上し、それがスーパーフィル特性の主要因となっていることが報じられている⁴⁾。今回は塩素イオンは添加しておらず、SPS と PEG の銅表面吸着および銅膜内部への取り込みによる抑制効果が強く出たものと考えられる。実際にめっき銅膜の不純物分析を SIMS (二

次イオン質量分析法) により行ったところ、S および C の膜中への存在が確認された。

次に、銅埋め込み特性のホール直径依存性を図 3 (a) (断面 SEM 像) に示す。同一の堆積時間 10 分において、微細なホールほどボトムアップ効果が大きいことが示された。これを図 3 (b) に定量的に示す。ホール直径 0.3–1.0 μm の範囲のビアホールに関しての、表面膜厚 t_s 、ホール底部での膜厚 t_b の比であるボトムアップ比 t_b/t_s のホール直径依存性を示す。ボトムアップ比はホール直径 1.0 μm では 1.7 だが、ホール径縮小とともに増加し、ホール直径 0.3 μm では 9.6 となった。今回の実験では、ホール直径が 1 μm 以下で急に

図2 Cu 堆積膜厚の SPS 濃度依存性
めっき時間：5 分，pH 12.5，70°C

図1 SPS 添加無電解銅めっきによるビアホールの堆積形状の断面 SEM 観察
pH : 12.5, 70°C

図3 (a) Cu 堆積形状のホール直径依存性
(b) ボトムアップ比 t_b/t_s のホール直径依存性
ホール深さ：2.3 μm ，堆積時間 10 分

微細化とともに埋め込み性が向上しており、極めて特異な現象である。

より小さな、また深いホールを完全に埋めることは LSI 銅配線技術の重要な指標である。図 4 に直径 100 nm、深さ 800 nm のホールに 1 回の無電解ボトムアップめっきで銅を埋め込んだ場合の断面 TEM 像を示す。ホールは完全にボイドフリーで埋め込まれ、また埋め込んだ後の表面は比較的平坦である。また銅の結晶粒径は 20-50 nm 程度と微結晶である。

ボトムアップ堆積の機構は以下のように考えられる(図 5 参照)。めっき液中では対流と拡散により銅錯体および還元

図 4 無電解ボトムアップ銅めっき完全に埋め込んだ極微細ホールの断面透過電子顕微鏡像(直径 100 nm、深さ 950 nm)

図 5 SPS 添加によるボトムアップ堆積のメカニズムを示す図
抑止剤 SPS の濃度が、SPS の銅膜中への取り込みにより微細ホール内部にて小さくなる。これによりホール内部の堆積速度が外部よりもおおきくなりボトムアップ堆積が起きる。

剤、添加剤などが銅表面に供給され、めっき反応が起きる。LSI の微細配線のビアホール内部などにおいては、対流の影響はなく、拡散のみを考えれば十分である。SPS の拡散に関しては、分子量が約 300 と比較的大きい分子であり、拡散速度は銅錯体ほどは大きくないと考えられる。銅膜の成長とともに SPS は銅膜内部に取り込まれるので、常に一定量の SPS 供給がなくてはめっき液中の SPS 濃度は維持されない。平坦な表面付近では、SPS の溶液中濃度はほぼ一定と考えられるが、ビアホール内部では、底に近づくほど SPS 濃度が小さくなる。これは、膜中に取り込まれて消費される SPS 量に対して、拡散による SPS 供給量が追いつかないからである。ホールの底に近づくほど銅めっき堆積への抑制効果が小さくなるので、ボトムアップ堆積が起こるのである。この説明により、ボトムアップ堆積効果がホール直径に大きく依存することも理解できる。

それでは、SPS 以外の添加剤でも抑止効果があればボトムアップ堆積は可能だろうか？ 我々はさらに分子鎖の長さを変えたアルカンチオールを添加した場合についても考察した¹²⁾。

4. アルカンチオール添加による無電解ボトムアップめっき

アルカンチオールは $\text{SH}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ の形をしており、金表面への自己組織単分子膜形成などでよく知られている直鎖状分子である。本実験では、水にアルカンチオールが溶けやすいように X に親水基であるカルボキシル基(COOH)を用いた。また分子量を変えた比較実験を行うために、アルキル・チェーンの長さ n を $n=3, 11, 16$ と変えたものを使用した。

図 6 に $n=3$ のアルカンチオールを用いた場合の、無電解銅めっき堆積膜厚のアルカンチオール濃度依存性を示す。アルカンチオールは SPS と同様に著しいめっき抑制効果があることが確認された。また、ビアホールへの銅埋め込み過程の時間依存性を図 7 に示す。初期(1分)は多少の堆積の遅れが認められるが、10 分後の断面観察より見事なボトムアップ堆積が実現していることが判る。このようなボトムアップ堆積は n を変えた場合でもほぼ同様であるが、分子鎖の長さ(分子量)を変えた場合には、鎖が長いほど(分子量が大きいほど)ボトムアップ堆積が顕著に現れることが判った。こ

図 6 銅堆積膜厚のアルカンチオール濃度依存性

れをさらに、ボトムアップ比(ホール底部膜厚 t_b / 表面膜厚 t_s)のアルキルチェーン数依存性でも示した(図8参照)。

一般に分子量が大きくなると、それに逆比例して分子の拡散係数は小さくなる。したがって、図8の結果は抑制剤分子の拡散係数が小さいほうが、強くボトムアップ堆積効果が現れることを意味している。したがって、図5に示したボトムアップのメカニズムと定性的によく一致しており、この機構説明を支える実験的裏づけともなっている。

5. ま と め

以上に示したように、無電解ボトムアップ銅めっきはイオウ系有機化合物が抑制剤として作用し、その膜中取り込みと微細ホール底部への拡散流の制限が相まって、ホール内部でのボトムアップ堆積が発現するのである。それでは、抑制剤はすべて同様な効果を持つのだろうか？これに関して、さらにチオ尿素添加についての検討も行った¹¹⁾。チオ尿素の分子式は $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ であり、分子量は約78であり、SPS(分子量約300)よりもかなり小さい。チオ尿素は1 ppm程度ごく微量添加しただけで、強い抑制効果を持つことが確認された。しかし、ボトムアップ堆積は起きず、むしろホール内部の堆積が抑制され、アンチボトムアップ堆積が現れた。その理由として、チオ尿素の分子量が小さくて拡散係数が大きいために、無電解銅めっきの主成分である銅錯体(Cu-EDTA complex)の拡散よりもチオ尿素の拡散の方が大きくなったことが考えられた。

無電解銅めっきによる微細ホールへの銅ボトムアップ堆積に関しては、最近では他のグループによる検討例も報告されるようになってきた。たとえば、イオウ系有機化合物を用いなくとも、PEGのみでもボトムアップ効果堆積効果があることが長谷川達により報告されている¹⁵⁾。抑制剤として働くPEGの微細ホール内への拡散が銅堆積速度と比較して遅い場合に、顕著な効果が示されている。

今回報告したような無電解ボトムアップめっき現象は、抑制剤分子の拡散挙動が現象を支配しており、そのためにホールパターンに対してのサイズ依存性が著しい。これは実用的

図7 ビアホールへのアルカンチオール添加無電解めっき堆積の時間依存性

図8 銅堆積形状のアルキル基の数 n に関する依存性
堆積時間5分、アルカンチオール濃度： 0.94×10^{-6} mol/L

観点からは、良い面と悪い面との双方があろう。このような特徴を生かした応用が今後展開されることを望みたい。また、電解めっきにおけるボトムアップ機構においては、促進剤(レベラー)の表面吸着密度が微細ホール内部で大きくなることが主要な機構と考えられている。無電解めっきにおいても、促進剤と抑制剤とを用い、それぞれの効果を独立に制御することができたら、もっと多様な堆積形状の制御が可能となるのではないだろうか。関連諸分野のさらなる発展を期待したい。

(2007-6-11 受理)

文 献

- 1) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans and Y. Deligianni ; *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 567 (1998).
- 2) ITRS semiconductor roadmap : [http : //www.itrs.net/](http://www.itrs.net/)
- 3) T. P. Mofatt, J. E. Bonevitch, W. H. Huber, A. Stanishevsky, D. R. Kelly, G. R. DStafford and D. Jessell ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4524 (2000).
- 4) M. Kang and A. A. Gewirth ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C 426 (2003).
- 5) S. Lopatain, Y. Shacham-Diamand, V. Dubin, J. Pellerin, B. Zhao P. K. Vasudev ; *Advanced Metallization Conf. 1996*, 169 (1996).
- 6) Z. Wang, O. Yaegashi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10B**, L 1223 (2003).
- 7) Z. Wang, O. Yaegashi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara ; *J. Appl. Phys.*, **94**, 4697, (2003).
- 8) S. Shingubara, Z. Wang, O. Yaegashi, R. Obata, H. Sakaue and T. Takahagi ; *Technical Digest of IEEE IEDM*, p. 147 (2003).
- 9) S. Shingubara, Z. Wang, O. Yaegashi, R. Obata, H. Sakaue and T. Takahagi ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, C 78 (2004).
- 10) Z. Wang, O. Yaegashi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C 781 (2004).
- 11) Z. Wang, O. Yaegashi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7000, (2004).
- 12) Z. Wang, R. Obata, S. Shingubara, H. Sakaue and T. Takahagi ; *Electrochim. Acta.*, **51**, 2442 (2006).
- 13) Y. Shacham-Diamand, V. Dubin and M. Angyal ; *Thin Solid Films*, **262**, 93 (1995).
- 14) Y. Shacham-Diamand and V. Dubin ; *Microelectric Engineering*, **33**, 47 (1997).
- 15) M. Hasegawa, N. Yamachika, Y. Shacham-Diamand, Y. Okinaka and T. Osaka ; *Appl. Phys. Lett.* **90**, 101916 (2007).