比抵抗の大きな基材への直接銅電析と析出皮膜の物性

有村英俊^{a,c}, 鶴岡孝章^b, 赤松謙祐^b, 縄舟秀美^b

^a 甲南大学 大学院自然科学研究科 (〒 658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本 8-9-1)

^b 甲南大学 フロンティアサイエンス学部 (〒 650-0047 兵庫県神戸市中央区湊島南 7-1-20)

^c 石原薬品(株) (〒 652-0806 兵庫県神戸市兵庫区西柳原町 5-26)

Direct Copper Electrodeposition on High Resistivity Substrates and Property of Deposited Copper Film

Hidetoshi ARIMURA^{a,c}, Takaaki TSURUOKA^b,
Kensuke AKAMATSU^b and Hidemi NAWAFUNE^b

^a Graduate School of Science, Konan University(8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

^b Frontiers of Innovative Research in Science and Technology(FIRST), Konan University(7-1-20, Minatojima-minami, Chuo-ku, Kobe-shi, Hyogo 650-0047)

^c Ishihara Chemical Co., Ltd.(5-26, Nishiyaniagiwara-cho, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 652-0806)

Keywords : Copper Electrodeposition, High Resistivity Substrates, Ethylenediamine Complex Bath

1. はじめに

携帯電話やパソコンなどの電子機器の内部には、プリント配線板に高密度に電子部品が実装されている。今後も電子機器の高性能化を実現するためには、さらなるシリコン半導体デバイスの高集積化、電子部品の小型化、プリント配線板への電子部品の高密度実装が必要となる。現在、シリコン半導体デバイスの高集積化や電子部品の小型化を実現するために、シリコン半導体デバイスの内部配線を積層化させる銅デュアルダマシンプ法、デバイスチップ同士を積層してパッケージするシステムインパッケージ(SiP)、チップの積層においてシリコン基板上に穴を開けてチップ両面から電気的な接合を行うシリコン貫通電極(TSV)などの新たな内部配線、電極形成、相互接続技術が開発されている¹⁾。一方、プリント配線板における高密度実装については、回路の微細化、ビアフィリングによる積層化に加えて、プリント配線板内部に電子部品を形成もしくは実装する部品内蔵基板についても検討されている。このようなシリコン半導体デバイスの内部配線やプリント配線板の回路形成には、一般的にポリマー、プライトナーおよびレベラーに分類される各種添加剤を併用添加した酸性硫酸銅浴からの電気銅めっき法が利用されている。シリコン半導体デバイス内部に銅配線を形成する場合、シリコンやシリコン酸化膜への銅原子の拡散を防止するために、バリア層が必要となる。一般的にバリア層としては、チタンおよびタンタルに代表される高融点金属、またはこれらの窒化物が使用され、乾式法による薄膜形成が行われている²⁾。チタンおよびタンタルの比抵抗は、 $42.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ および $12.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と大きく、バリア層は 10 nm 程度と極めて薄く、バリア層形成後に電気銅めっきの下地として、乾式法による銅(比抵抗： $1.67 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) シード層の形成が必須である。しかし、シリコ

ン半導体内部配線のトレンチやコンタクトホール開口部の小径化より、銅シードによる開口部の閉塞、TSV など高アスペクト比のホールにおいて底部や側壁に銅シード層が形成されないなどの問題がある。また、酸性硫酸銅めっき液の添加剤成分の包含に起因する電析皮膜中へのマイクロボイドの形成も懸念されている^{3),4)}。このような背景の下、バリアメタル上へ銅シード層なしで直接、銅電析を行うプロセスが検討されている^{5),6)}。しかし、現行の酸性硫酸銅めっき浴では、電極リード周辺に銅析出が認められるものの、電極リードから離れた部位への銅析出は認められない。これは、基材の比抵抗が大きく、酸性硫酸銅の分極抵抗が極めて小さいことに起因している⁷⁾。

一方、今後のプリント配線板の製造においては、シリコン半導体デバイスなどの電子部品を内蔵する基板上での銅回路形成も必要となり、それぞれ内蔵する部品の材質によっては、耐酸性に問題があり、強酸性の硫酸銅めっきが利用できない可能性もあり、目的に適しためっき液の開発が必要である。

今回、分極抵抗が大きく弱酸性のエチレンジアミン錯体浴を用いて、比抵抗の大きな Ti や TiN などの基材上に直接銅電析を行い、得られた皮膜の物性を評価し、次世代の半導体デバイスやプリント配線板製造における銅配線形成への適用について検討したので紹介する。

2. 浴組成とバリアメタル上への銅電析

最適化したエチレンジアミン(en)錯体浴の組成および電析条件を表1に示す。En-T 浴では有機硫黄化合物であるチオジグリコール酸を添加剤として使用した。表1に示した基本浴(pH 5)中に存在する化学種を平衡定数⁸⁾および Cu^{2+}/Cu の電気化学平衡の文献値⁹⁾から求めた。主に存在する化学種は、 $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ ($7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) と $\text{Cu}(\text{en})^{2+}$ ($6.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) であり、

グリシン(G)の添加により CuG^+ ($3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), CuG_2 ($1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) が生成する。しかし、硫酸アンモニウムの添加にともなうアンミン(Am)錯体の生成は、最も存在量の多い CuAm^{2+} で $6.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 程度である。

表1の浴組成および電析条件下において、TiNバリアメタル上に析出した銅皮膜表面の顕微鏡像を図1に示す。比較として、硫酸銅 0.1 mol/L、硫酸 0.3 mol/L の酸性硫酸銅浴を用いて、浴温 25℃、1 A/dm² で TiN 上に銅電析を行った。図1-a)に示すように、酸性硫酸銅浴からは電極リード近傍において、粒状の析出物が確認されたが、銅皮膜の形成は確認されなかった。一方、En-T 浴では、図1-b)に示すように TiN 上に、緻密な銅皮膜の形成が確認された。基材との密着性を確認する目的で、テープ剥離試験を行ったところ、En-T 浴から析出した銅皮膜は、優れた密着性を示した。

3. 析出銅皮膜の物性

析出銅皮膜の室温経時および1時間の沸騰水処理後のX線回折パターンを測定した。En-T 浴から得られた皮膜は、室温経時および沸騰水処理にともない回折線がシャープになり、面心立方構造の最密充填面である(111)面への強い優先配向を示した(図2)。また、チオジグリコール酸を添加しない場合は、多量の酸化銅(I)を共析した脆い皮膜が析出した。

基材にTi板を使用し、表1の条件下で厚さ約 30 μm の銅皮膜を作製した。基材から機械的に剥離した銅皮膜を既報¹⁰⁾の方法で打ち抜き、試験片が破断するまでの応力-ひずみ曲線を測定し、伸びと引張強さを求めたところ、伸び 8%、引張強さ 35 kgf/mm² の値を示した(図3)。プリント配線板用の市販の高延性電解銅箔(厚さ 30 μm)について、同条件で引張試験を行った結果、伸び 5.6%、引張強さ 32 kgf/mm² の値を示した。皮膜硬さをピッカース微小硬度計(荷重 25 gf)で測定し、結晶子サイズの変化を皮膜の XRD 測定結果から算出したところ、室温経時にともない、皮膜硬さは 170 Hv から

100 Hv に低下し、結晶子の大きさは 20 nm から 50 nm に増大した(図4)。以上の結果より、En-T 浴から得られた銅皮膜は、市販の高延性電解銅箔と同等の伸びと引っ張り強度を有することが明らかとなった。

図2 電析銅皮膜のX線回折測定結果

- 1) 電析直後
- 2) 室温経時 10 日後
- 3) 沸騰水処理 1 時間後

図3 析出銅皮膜の伸びと引っ張り強度に及ぼすチオジグリコール酸添加量の影響

- ：伸び
△：引っ張り強度

図4 析出銅皮膜の結晶子サイズとピッカース硬さに及ぼす沸騰水処理および室温経時の影響

- ：結晶子サイズ
△：ピッカース硬さ

表1 浴組成とめっき条件

浴		En-T
硫酸銅	(mol/L)	0.1
エチレンジアミン	(mol/L)	0.3
硫酸アンモニウム	(mol/L)	1.5
グリシン	(mol/L)	0.3
チオジグリコール酸	(mg/L)	2.0
pH		5.0
浴温	(℃)	50
電流密度	(A/dm ²)	1.0

a) 酸性硫酸銅浴 b) En-T 浴

図1 TiN 上に析出した銅皮膜の表面顕微鏡像

室温経時および沸騰水処理にともなう銅皮膜の格子ひずみの変化を図5に、比抵抗の変化を図6に示す。得られた銅皮膜は、室温経時にともない格子ひずみが急激に減少し、7日後から0.03%以下の値を示した。また、得られた銅皮膜は、電析直後においてシリコン半導体デバイスの銅内部配線に要求される $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の値を示した。銅皮膜の比抵抗は、室温経時にともない急激に低下し、溶製銅の文献値($1.67\mu\Omega\cdot\text{cm}$)に近い値を示した。

ポリマー、ブライトナー、レベラーに分類される各種添加剤を併用添加した酸性硫酸銅浴からの電析銅皮膜において、室温経時にともない硬度の低下、内部応力の緩和、比抵抗の低下が生じることが知られている^{11),12)}。本研究のエチレンジアミン錯体浴からの電析銅皮膜に関しても、添加剤に有機硫黄系化合物であるチオジグリコール酸を添加した場合に、室温経時において一次再結晶が生じ、これにともない諸物性が変化した。一方、以前の報告で添加剤に有機窒素系化合物である2,2'-ビピリジルを添加した場合には、得られた銅皮膜の粒界移動の駆動力となる結晶子の大きさが約20nmと小さいにもかかわらず、室温経時において一次再結晶が生じ

ず、その結果として諸物性の変化は認められなかった⁷⁾。これらの結果より、銅皮膜中に共析した微量の硫黄が結晶粒界の界面エネルギーに関与し、これが駆動力となり一次再結晶を促しているものと考えられる。

シリコン半導体デバイスの銅内部配線の問題の一つであるエレクトロマイグレーション(EM)耐性は、活性化エネルギーの最も低い原子拡散パスの移動度に依存する¹³⁾。銅原子の拡散パスとなる粒界を少なくするためには、結晶粒径はできるだけ大きいことが望ましい。En-T浴から得られた銅皮膜は、結晶子の大きさが室温経時後には50nmに成長し、乾式法で得られるスパッタ膜に比べ著しく大きく、面心立方構造の最密充填面である(111)面の優先配向であることも、EM耐性においても有利である。

4. まとめ

分極抵抗の大きいエチレンジアミン錯体浴を用いて、バリアメタル上に直接銅電析を行い、得られた皮膜の物性を評価し、次世代半導体デバイスやプリント配線板への銅回路形成への適用について検討した。En-T浴からTiN上への直接銅電析において、緻密で比較的密着性の優れた銅皮膜が得られた。また、En-T浴から得られた銅皮膜は、市販の高延性電解銅箔と同等の機械的な物性を示した。今回、検討したエチレンジアミン錯体浴は、弱酸性であり、得られた皮膜の結晶子サイズも大きく、比抵抗も非常に小さいことから、シリコン半導体デバイスの内部配線や部品内蔵プリント配線板の回路形成においても、適用可能である。

(Received June 8, 2011)

文 献

- 1) D. Edelstein, J. Heidenreich; *IEDM 1997*, 773 (1997).
- 2) K.-M. Chang, T.-H. Yeh, I.-C. Deng, C.-W. Shih; *J. Appl. Phys.*, **82**, (3), 1 (1997).
- 3) 大場隆之; *Electronic Journal 22th Technical Symposium*, 21 (1999).
- 4) 縄舟秀美, 北村浩司, 水本省三, 内田 衛, 岡田 隆; 表面技術, **51**, 1142 (2000).
- 5) A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffmann, P.C. Searson; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (1), C41 (2001).
- 6) S. Kim, D. J. Duquette; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (6), C417 (2006).
- 7) 有村英俊, 鶴岡孝章, 赤松謙祐, 縄舟秀美; 関西表面技術シンポジウム, 1 (2010).
- 8) L. G. Sillén, A. E. Martell; *Stability Constants of Metal-ion Complexes* (The Chem. Soc., London, 1971).
- 9) M. Pourbaix; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution* (Pergamon Press, 1966).
- 10) 水本省三, 縄舟秀美, 小島環生, 芳賀正記, 白石政行; サークットテクノロジー, **6**, 1 (1991).
- 11) D.S. Stoychev, I.V. Tomov, I.B. Vitanova; *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 879 (1975).
- 12) P.C. Andricacos; *J. Electrochem. Soc., Interface*, **8**, 32 (1999).
- 13) E. Arzt, W.D. Nix; *J. Mater. Res.*, **6**, 4 (1991).

図5 析出銅皮膜の格子ひずみに及ぼす沸騰水処理および室温経時の影響

図6 析出銅皮膜の比抵抗に及ぼす沸騰水処理および室温経時の影響