小特集II. ULSI微細Cu配線技術の新しい展開

湿式銅めっき法による ULSI 配線技術の課題

縄 舟 秀 美*

Prospects on Copper Plating Systems for Ultra-large Scale Integrated Circuits

Hidemi NAWAFUNE*

Key Words : ULSI Circuits, Copper Damascene, Copper Plating Systems

Si 半導体デバイスの多層配線形成に、湿式法による銅めっき技術の適用が注目されている。LSI 銅配線形成のためのニーズ対応プロセス設計、および表面処理工業への波及効果を解説する。

1. はじめに

Si 半導体デバイスの多層配線には、従来より RIE (Reactive Ion Etching) によるアルミニウム系合金配線が用いられてきた。しかし、IEDM '97における IBM と Motorola 社の Cu Dual Damascene 6 層配線技術に関する発表 (電気銅めっきと Chemical Mechanical Polishing [CMP] 技術の組合せ, 図1)¹⁾ は, 世界中の LSI メーカーに大きなショックを与えた。これら米国企業を中心とした LSI 銅配線技術の急展開に, 国内外の注目は Cu Dual Damascene に集まっている。

銅埋め込み配線の形成方法としては, アルミニウム系合金配線に適用されているスパッタ法を始め, CVD 法などの乾式法がある。しかし, 銅の標準電極電位が $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} (E^0 = 0.34\text{V})$ であることから, 湿式法 (電気めっき, 無電解めっき) の適用が可能である。湿式法は乾式法に比較して, 高価な装置を必要とせず生産性も優れている。また, 電気伝導率の優れた銅配線を使用することにより, 配線の高密度化が可能になり 1 チップあたりのトランジスタ搭載量が増大する。

図1 LSI 銅配線 (IBM Cu Dual Damascene)¹⁾

2. Cu Dual Damascene

Cu Dual Damascene は, 下層配線とのコンタクト用のビアホールと上層配線用のトレンチ (配線溝) を同時に形成し, バリア層 (現行はタンタルおよびチタンの窒化物) の形成, 湿式めっき法

* 甲南大学 理学部 (〒658-8501 兵庫県神戸市東灘区岡本8-9-1) Fac. of Sci., Konan Univ. (8-9-1, Okamoto, Higashinada-ku, Kobe-shi, Hyogo 658-8501)

による銅の埋め込み、トレンチから突出した銅と表面バリア層の CMP により研磨除去すると同時に表面を平滑化するプロセスである。

例えば、デザインルールが $0.25\mu\text{m}$ の配線幅の 256M ビット DRAM の製造工程では、キャパシタ形成、 $n\cdot p$ 型ウエハ、ゲート電極、ソースドレイン形成後の Si ウエハに、層間絶縁膜の形成、感光性レジスト塗布、ビアホール露光、ビアホールエッチング、エッチングレジストのはく離、再度感光性レジストの塗布、配線溝の露光、配線溝のエッチングとレジストのはく離、バリア層の形成、電気銅めっき、および CMP により第 1 層の配線が終了し、これを逐次繰り返すことにより多層配線が形成される。

層間絶縁膜は従来 SiO_2 であったが、最近では有機シラン高分子をウエハに塗布する有機 SOG (Spinon Glass) に代わりつつあり、誘電率をさらに低下させるためポリイミドなどの有機膜が検討されている。また、バリア層の形成には、現在、乾式法によりタンタルおよびチタンの窒化物の成膜が適用されているが、全湿式法を指向した無電解めっき法によるバリア層の成膜方法も検討されている²⁾。

現在、銅配線の形成には電気銅めっき法が適用されているが、ニーズ対応プロセス設計の観点から無電解めっき法の適用も検討されている³⁾。

3. 湿式法による LSI 銅配線形成のためのニーズ対応プロセス設計

LSI 銅配線の形成では、皮膜厚さ（トレンチ深さ）は Dual Damascene においても $3\mu\text{m}$ 以下である。トレンチ幅およびビアホール径 $0.5\mu\text{m}$ 、深さ $2\mu\text{m}$ 程度の微細トレンチおよびホール部に純度の高い銅を完全充填することが要求され、後続する CMP プロセスを考慮すればウエハ表面の銅皮膜厚さの部分的な不均一も避ける必要がある。図 2 に LSI 配線幅の微細化の経緯を示す（比較のためプリント配線板の微細化の経緯を併記）⁴⁾。図 2 から明らかなように、LSI 銅配線の回路幅はプリント配線板の約 $1/100$ であることから、現行の電気銅めっきおよび無電解銅めっきでは、そ

図 2 LSI 配線幅の微細化の経緯⁴⁾

の対応に多くの問題がある。

3. 1 電気銅めっき

3. 1. 1 現行の電気銅めっきの問題点

現行の酸性硫酸銅めっき浴は、プリント配線板の製造において、生産性および皮膜物性を重視して開発されたものである。上述の要求項目をクリアするためには、現行の酸性硫酸銅めっき浴に比べ、より高い均一電着性を有する浴の開発が必要になる^{5), 6)}。均一電着性は、マクロスケール均一電着性（ウエハ表面のめっき厚さの分布）とミニスケール均一電着性（トレンチ・ビアホール内部のつき回り性）とに大別できる^{5), 8), 9)}。特に、電気めっき法による LSI 銅配線の形成では、ウエハ表面のめっき厚さの分布が均一であり、微細トレンチおよびビアホール内への銅の完全充填が、LSI の性能および信頼性を決定することから、均一電着性は極めて重要な因子となる。

3. 1. 2 LSI 銅配線の形成に対応する電気銅めっき

表 1 に示したエチレンジアミン錯体浴からの電気銅めっきについて、均一電着性のパラメータである、浴の電気伝導率、分極曲線の勾配、および電析皮膜の機械的性質に関係する浴組成因子の検討結果を紹介する⁶⁾。

表 1 エチレンジアミン錯体浴の基本浴組成およびめっき条件

硫酸銅	0.25 mol/L
エチレンジアミン	0.60 mol/L
硫酸アンモニウム	1.50 mol/L
グリシン	0.10 mol/L
チオジグリコール酸	2.0 mg/L
pH	5.0
浴 温	50℃
カソード電流密度	1～2A/dm ²

図 3 エチレンジアミン錯体浴のカソード分極曲線
 ○ 硫酸銅 0.25mol/L,
 エチレンジアミン 0.6mol/L (浴 1)
 △ 浴 1 + 硫酸アンモニウム 1.5mol/L,
 グリシン 0.1mol/L (浴 2)
 □ 浴 2 + チオジグリコール酸 2.0mg/L

カソード分極曲線に及ぼす添加剤の影響を図 3 に示す。硫酸アンモニウムおよびグリシンをそれぞれ単独に添加した場合のカソード分極曲線は、基本浴のそれとほとんど変わることなく、電流密度 1～2A/dm² 付近の分極抵抗は 300mV/decade 以下と小さく、静止電位がわずかに 10mV 程度負にシフトしたにすぎなかった。しかし、硫酸アンモニウムとグリシンを併用添加することにより、電流密度 1～2A/dm² 付近の分極抵抗は 400mV/decade 以上に増大した。この系にチオジグリコール酸を微量添加すると、分極抵抗はほとんど変化しないが、銅析出反応は促進された。

ミニスケール均一電着性を支配する因子は、浴

の電気伝導率と分極抵抗の積およびホールの特性長さであり、ミニスケール均一電着指数 T_x は理論的に

$$T_x/\ln T_x = -[\kappa(b/2.303 i_s)/(\ell^2/2d)]/0.89$$
 で求めることができる⁵⁾。 κ は浴の電気伝導率 (S/cm)， b は $d\eta/d(\log i)$ ， i_s は表面の電流密度 (A/dm²)， ℓ はホール深さ (cm)， d はホール径 (cm) である。表 1 に示した浴の κ は 0.25S/cm であり、分極抵抗は 480mV/decade である。一方、硫酸銅 0.2M，硫酸 3.3M の基本浴に、メルカプト－プロピルスルホン酸 (MPSA) 0.625mg/L，ポリエチレングリコール (MW 14,000) 0.3 g/L および Cl⁻ 50mg/L を添加した酸性硫酸銅浴の κ は 0.83S/cm であり、分極抵抗はわずか 75 mV/decade にすぎない¹⁰⁾。このように、エチレンジアミン錯体浴では硫酸アンモニウムの添加により浴の電気伝導率が増大するが、酸性硫酸銅浴に比較してその値は小さい。しかし、この浴の分極抵抗が著しく大きいため、優れたミニスケール均一電着性を示す。

硫酸アンモニウム添加浴におけるグリシン、チオジグリコール酸の添加は、特に皮膜外観、機械的性質に大きく影響する。グリシンとチオジグリコール酸とを併用添加した場合、チオジグリコール酸の添加に伴い、伸びの増大、引張強さの低下が認められ、2mg/L の添加において伸びは極大値を示し、延性の優れた皮膜が得られた。この皮膜は fcc 構造の最密充填面である (111) 面の配向が大きくなり、逆に (200)，(220)，(311) 面の配向が減少した。また、チオジグリコール酸の添加に伴い、結晶子の大きさが増大し、同時に硬さが低下する傾向が認められた。特に、表 1 に示した好適条件下に得られた皮膜は、現行のスルホールめっき用の酸性硫酸銅めっきおよび高延性銅箔と同等の優れた外観および延性を示す。

上述の特性以外に、LSI 銅配線の形成においては、トレンチ幅およびホール径が極めて微細であることから、電析銅中に浴中の浮遊物が包含されることは、配線の電気伝導率および機械的性質を著しく低下させることになる。特に銅アノードの使用に伴う微細なアノードスライムの発生は問題であり、不溶性アノードの適用可能な浴の開発が

望まれる。

3. 2 無電解銅めっき

3. 2. 1 現行の無電解銅めっきの問題点

無電解銅めっきは、析出速度は遅いが、均一厚さの皮膜を得るには有利な方法である。現行のホルムアルデヒドを還元剤とする、EDTA 錯体浴からの無電解銅めっきにより、LSI 銅配線を形成する方法が報告されているが²⁾、発癌性のあるホルムアルデヒド、使用規制が懸念される EDTA を主成分とする現行の無電解銅めっき浴の使用は、環境対応の点で問題がある。また、浴が多量の Na⁺ などのアルカリ金属イオンを含有することや、高 pH であることも LSI 製造には問題となることが予想される。さらに、現行の無電解銅めっき浴では、次式に示したように、

銅が 1 mol 析出する場合、1 mol の水素ガスが発生する。微細なスリット・ホール内に銅を埋め込む LSI 銅配線の製造では、スリット・ホール内への水素ガスの付着による配線中へのボイド形成が懸念される。

3. 2. 2 LSI 銅配線の形成に対応する無電解銅めっき

上述の課題を解決するためには、現行の無電解銅めっきとは異なる析出機構および構成成分に基づく、新規な無電解銅めっき浴の開発が待望される。すなわち、LSI 銅配線の形成に対応する無電解銅めっき浴としては、環境上の問題のあるホルムアルデヒド HCHO を含めて、BH₄⁻、PH₃O₃⁻、N₂H₄ などの水素結合の開裂を伴う酸化反応が生じる還元剤の使用は、銅析出に伴い水素ガスを発生する可能性があることから、その使用を避ける必要がある。また、EDTA に代表される安定な錯化剤は、使用規制の対象となる可能性があることから、その使用を避ける必要がある。A. Vaskelis らは、Co(II) 化合物を還元剤とするエチレンジアミン錯体浴からの無電解銅めっきを提唱している¹¹⁾。浴系の詳細は明らかにされていないが、

表 2 Co(II) 化合物を還元剤とする無電解銅めっき浴の基本浴組成およびめっき条件

塩化銅 (II)	0.05 mol/L
エチレンジアミン	0.60 mol/L
硝酸コバルト (II)	0.15 mol/L
アスコルビン酸	0.01 mol/L
α, α'-ジピリジル	20 mg/L
pH (硝酸により調整)	6.75
浴 温	50℃
液負荷	40 cm ² /L

図 4 Co(II) 化合物を還元剤とする無電解銅めっきの析出速度

- アスコルビン酸 0.01 mol/L
- △ アスコルビン酸 無添加

我々は、A. Vaskelis らの基本的概念を参考に、銅の析出速度に及ぼす浴組成因子の影響を検討し、表 2 に示した浴組成およびめっき条件を見いだした¹²⁾。本浴からは、銅の析出に伴う水素ガスの発生は皆無である。アスコルビン酸無添加浴では、浸漬時間 1 h で皮膜厚さは極大値 (1.5 μm) を示し、その後、皮膜の溶解反応が優先する。アスコルビン酸の添加により、皮膜の溶解反応が抑制され、皮膜厚さの極大値が増大する (図 4)。また、ジピリジルの添加により銅の異常析出が抑制される。基本浴の電位-pH 図を概算した結果、上式の反応に従って Cuen₂²⁺ から銅が析出するのではなく、Cu⁺ からの銅の析出の可能性が示唆された。Si ウエハ表面に形成された SiO₂ 層のトレンチおよびビアホールを Pd 触媒活性後、表 2 の条件下に銅を充填した結果を図 5 に示す。断面写真からも明らかのように、10min の処理により銅が

図5 ピアホールへの無電解銅めっきの充填状態

ほぼ完全に充填されることがわかった。本浴の析出機構および皮膜物性の詳細は現在検討中である。

銅のマイグレーションを抑制するバリア層が、無電解めっき法で形成することができれば、本浴による銅配線の形成とを組み合わせ、全無電解めっき法によるLSI銅配線の形成が可能になる。

4. おわりに

湿式銅めっき法によるLSI銅配線の形成は、配線の高密度化が可能であり、高価な装置を必要とせず生産性も優れていることから、LSI配線形成の主流になることが予想される。また、湿式銅めっき法によるLSI銅配線の形成は、根幹技術でありLSI製造に関連する巨大企業が精力を注ぐことから、本法の確立が極めて早い時期に訪れることが予想される。

湿式銅めっき法によるLSI銅配線の形成は、科学技術的なインパクトの大きさもさることながら、湿式めっき法の社会的な認知に繋がる。一方、表面処理業界は、直接的に間接的に極めて大きい風を受けることが予想される。すなわち、根幹技術を社外に外注することは考えにくく、内製が必須であり、そのためにメーカー内部における湿式めっき技術者の育成が急務となる。また、メーカー内部における湿式めっき技術者の育成は、これまで周辺技術であるが故に外製されてきたさまざまな表面処理部品についても、その内製化に繋がる可

能性がある。

(1998-8-14 受理)

文 献

- 1) IBM. Comm.; Vol. 5, Spring (1998)
- 2) S. Lopatin, Y. Shacham-Diamand, V. Dubin, P. K. Vasudev, Y. Kim, T. Smy; Materials Research Society Proc., ULSI XIII, p. 437 (1998)
- 3) V. Dubin, Y. Shacham-Diamand; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 898 (1997)
- 4) 石井正人; エレクトロニクス実装学会誌, **1**, 144 (1998)
- 5) 水本省三, 縄舟秀美, 小島環生, 芳賀正記, 白石政行; プリント回路学会誌, **6**, 1 (1991)
- 6) 水本省三, 縄舟秀美, 廣尾敬雄, 張 蘊珊, 芳賀正記; 表面技術, **43**, 978 (1992)
- 7) 縄舟秀美, 福田順成, 水本省三, 芳賀正記; 表面技術, **46**, 834 (1995)
- 8) T. Kessler, R. Alkire; *Plating and Surface Finish.*, **63**, No. 7, 22 (1976)
- 9) E. Yung, L. Romankiw, R. Alkire; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 206 (1989)
- 10) M. Goodenough, K. Whitlaw; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **67**, 57 (1989)
- 11) A. Vaskelis, H. J. Norkus, G. Rozovskis, H. J. Vinkevicius; Proc. Interfinish 96 World Congress, Vol. 2, 229 (1996)
- 12) 中尾誠一郎, 縄舟秀美, 水本省三, 村上義樹, 橋本 伸; 表面技術協会第98回講演大会要旨集, p. 33 (1998)