中性無電解銅めっきによる ULSI 銅配線の形成

縄舟秀美*, 中尾誠一郎*, 水本省三*

村上義樹**, 橋本 伸***

Fabrication of Ultra-large Scale Integrated by Electroless Neutral Copper Plating

Hidemi NAWAFUNE*, Seichiro NAKAO*, Shozo MIZUMOTO*

Yosiki MURAKAMI** and Sin HASIMOTO***

Copper promises to replace aluminum in ULSI metallization thanks to its better conductivity and reliability. ULSI metallization is formed by electroless neutral copper plating using cobalt(II) compound as a reducing agent. Results show good storage stability, and trenches/holes on silicon wafers are filled by copper deposits. Hydrogen gas did not evolved in the plating reaction, and not effect from alkaline metal ions was seen. This process may thus be applied to ULSI matallization, using electroless neutral plating with cobalt(II) compound as a reducing agent.

Key Words: ULSI, Electroless Copper Plating, Cobalt(II)Reducing Agent

1. 結 言

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 Al 系合金配線が用いられてきた。しかし、半導体デバイスのデザインルールへの対応には、Al 系合金配線では限界があることから、比抵抗の小さい銅の埋め込み配線 (Copper Dual Damascene) 技術が注目されるようになってきた。銅埋め込み配線の形成には、Al 埋め込み配線に適用されているスパッタ法をはじめ、PVD, CVD に代表される乾式法が用いられている。しかし銅は、電気めっき、無電解めっきに代表される湿式法の適用が可能であり、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にも優れている。また、LSI 銅配線の形成は微細なトレンチ・コンタクトホール内に純度の高い銅を完全に充填することであり、後続する CMP (Chemical Mechanical Polishing) プロセスを考慮すればウエハー表面の部分的な皮膜厚さの不均一も避ける必要がある。このような観点から、LSI 銅配線の形成には、無電解銅めっき法の適用が有利である²⁾。しかし、現行の無電解銅めっき浴で

は、発癌性のあるホルムアルデヒド、日本においても使用規制が懸念される EDTA を主成分とするため、環境対応の点で問題があり、浴の pH も高く、多量のアルカリ金属イオンを含有することも LSI 銅配線の製造では問題となる。さらに、次式からも明かなように、

銅が 1 mol 析出した場合、1 mol の水素ガスが発生するため、微細なトレンチ・コンタクトホール内に銅を埋め込む LSI 銅配線の製造では、水素ガス泡の付着による配線中へのボイド形成が懸念される³⁾。

そこで本研究では、Vaskelis⁴⁾らのコバルト(II)化合物を還元剤とする浴を改良し、現行の無電解めっき浴とは異なる構成成分と析出機構に基づく浴から、シリコンウエハー上のトレンチ・コンタクトホール内に銅配線を形成する方法について検討した。

2. 実験方法

本研究で使用した中性無電解銅めっきの基本めっき浴組成およびめっき条件を表 1 に示す。圧延銅板をアルカリ電解脱脂後、酸洗したものを素材とし、めっき前後の重量変化から析出速度を算出した。シリコンウエハー上のトレンチ・コンタクトホール内への銅めっきでは、前処理溶液 (0.01 mol/L CuCl₂, 10 wt% HF, 10 wt% NH₄F) に 1 分間浸漬後、表 1 の基本めっき条件により無電解銅めっきを行った。めっき皮膜の密着性は、テープはく離試験によって評価した。

シリコンウエハー上の銅皮膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。集束イオンビーム装置

* 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)

** 松下テクノロジーサーチ㈱ (〒571-8506 大阪府守口市八雲中町 3-1-1)

Matsushita Technoresearch, INC. (3-1-1, Yagumo-Nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 571-8506)

*** 松下電子工業㈱ (〒601-8413 京都府京都市南区西九条春日町 19)

Matsushita Electronics Corp. (19, Nishikujo-Kasuga-cho, Minami-ku, Kyoto-shi, Kyoto 601-8413)

Table 1 Bath composition and plating condition.

CuCl ₂	0.05mol/L
Co(NO ₃) ₂	0.15mol/L
Ethylenediamine	0.6mol/L
Ascorbic Acid	0.01mol/L
2, 2'-Bipyridyl	20ppm
pH	6.75
pH adjustment	HNO ₃
Bath Temp.	50°C
Loading	40cm ² /L

を使用し, Ga イオンにより特定の部位をミリングすることにより断面を作製し, 走査型イオンビーム顕微鏡 (SIM) により銅の析出状態を観察した。また, シリコンウェハー上の銅析出物の室温保存に伴う結晶構造の変化は X 線回折法により測定した。標準 Si 粉末を内部標準に用いて, 得られた複数の回折面の積分幅で表した回折線の拡がりから, Wilson の積分幅法によって銅析出物の結晶子の大きさと格子歪みを求めた。

3. 結果と考察

3. 1 析出速度および析出機構

図 1 にめっき時間と銅皮膜の厚さの関係を示す。銅の析出速度はめっき反応の進行に伴い徐々に減少した。また, アスコルビン酸を添加していない浴では, 析出した銅皮膜の溶解が認められた。これらは二価のコバルトイオン濃度が減少することや, めっき反応の進行に伴い生成した三価のコバルトイオンが影響しているものと考えられる。また, 2,2'-ビピリジルの微量添加により銅の異常析出が抑制された。図 2 に析出速度に及ぼす浴温および pH の影響を示す。銅の析出速度は浴温の上昇に伴い増大し, 50°C 以上ではほぼ一定の値を示した。pH 6 以下では銅の析出が認められず, pH 6.4 以上において pH の上昇に伴い析出速度は増大した。しかし, pH 7

Fig. 1 Relation between plating time and thickness of deposit.

以上においては, 析出速度は若干上昇するが, 銅の異常析出が抑制できなかった。

基本浴の電位-pH 図を概算した結果 (図 3), 一価の銅イオンからの銅の析出の可能性が示唆されたため, めっき浴中の一価の銅イオン濃度をクロロイン吸光光度法により定量した。その結果を図 4 に示す。アスコルビン酸の添加量の増大に伴い一価の銅イオン濃度は増大し, アスコルビン酸 0.01 mol/L 以上の添加により, 浴中の銅イオンの 10% 近くが一価の銅イオンとして存在していることが確認された。この結果より, この無電解銅めっきの局部アノード反応は, 二価のコバルトイオンの酸化反応であり, 局部カソード反応は, 一価の銅イオンからの銅の析出であると考えられる。

Fig. 2 Effect of plating condition on thickness of deposit.

Fig. 3 Potential-pH equilibrium diagram for the systems Co²⁺-en, Cu²⁺-en and Cu⁺-en

Fig. 4 Formation of Cu^+ by addition of ascorbic acid.

局部アノード反応 $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)} + e^-$

局部カソード反応 $\text{Cu(I)} + e^- \rightarrow \text{Cu}$

また、銅の析出に伴う水素ガスの発生が認められないことから、水素ガス泡の付着に伴うボイド形成はないものと考えられる。さらに浴組成からも明かなように、中性付近で銅が析出し、アルカリ金属イオンの影響を懸念する必要もない。本研究の中性無電解銅めっきは、LSI 銅配線の形成の他に、従来の無電解銅めっき浴が高 pH であるため、その適用に問題のあったガラスセラミック上への銅めっきおよび ITO 膜上への銅めっきなどの用途が考えられる。

3. 2 シリコンウェハー上のトレンチ・コンタクトホール内への銅めっき

図 5 にシリコンウェハー上のトレンチ・コンタクトホールに析出した銅の表面形態を示す。この SEM 像は、無電解銅めっきを 10 min 間施したものである。トレンチ・コンタクトホール内の銅析出物はち密でありトレンチ・コンタクトホール部にのみ銅が析出していることが観察された。また、テープはく離試験によっても析出物のはく離はほとんど認められなかった。図 6 にトレンチ・コンタクトホール内の銅析出物の集束イオンビーム加工断面の SIM 像を示す。この SIM 像から、10 min 間のめっきにより、コンタクトホール内に銅が完全に充

Fig. 5 Surface morphology of copper deposit on wafer.

Fig. 6 FIB cross-sectional image of copper deposit in hole of wafer. (Plating time: 10 min)

Fig. 7 FIB cross-sectional image of copper deposit in hole of wafer. (Plating time: 5 min)

填していることを確認した。図 7 に 5 min めっき後の析出状態を示す。コンタクトホール内に銅が完全に充填する前の SIM 像から明かなように、銅の析出は SiO_2 上ではなく、前処理溶液によりエッチングされて露出した Si 上に銅が置換析出し、これが後続する無電解銅めっきの触媒核となり、コンタクトホール底部から銅析出物が成長していることがわかる。このように、コンタクトホール底部から開口部への銅の充填が起こる場合には、ボイドなどが形成しにくいものと考えられる。

3. 3 めっき皮膜の結晶構造

図 8 にシリコンウェハー上のトレンチ内部に析出した銅の室温保存時における X 線回折パターンの変化を示す。結晶化した銅の各指数面が観察され、室温保存時および沸騰水処理に伴う変化はほとんど認められなかった。また、Wilson の式⁵⁾に従い、室温保存時および沸騰水処理に伴う配向指数の変化を図 9 に示す。銅析出物は fcc 構造の最密充填面である (111) 面の優先配向を示し、室温保存時および沸騰水処理に伴う配向指数の変化は全く認められなかった。

図 10 に銅析出物の結晶子の大きさと歪みを求めた結果を示す。室温保存時および沸騰水処理に伴う結晶子の大きさの変化はほとんど認められなかったが、不均一歪みの緩和が認められた。既に報告した電析銅皮膜の場合、室温保存時および沸騰水処理に伴う結晶子の大きさの増

Fig. 8 Changes in X-ray diffraction patterns of Cu deposit on wafer.
a) as plated b) elapsed 5 days c) heat-treated in boiling water (1 h)

Fig. 9 Changes in orientation index of copper films deposited on wafer.
□ (111) ◇ (200) ○ (220) △ (311)
■◆●▲ Heat-treated in boiling water (1 h)
■◆●▲ Heat-treatment (200°C 1 h)

Fig. 10 Changes in crystallite size of copper films on wafer.
●▲ Heat-treated in boiling water (1 h)
●▲ Heat-treatment (200°C 1 h)

大および(111)面への配向性の変化が認められたのに対し^{6),7)}, 本研究の無電解銅めっき皮膜は, これらの変化がほとんど認められなかった。これらの結果から, ULSI 銅配線で特に問題となる, 銅皮膜の特性(比抵抗, 機械的性質)の室温保存に伴う変化が小さいことが予想される。

4. 結 言

本研究におけるコバルト(II)化合物を還元剤とする無電解銅めっきは, 浴の安定性に優れ, アスコルビン酸の添加による, 銅析出物の溶解反応の抑制, および2,2'-ビピリジルの微量添加による銅の異常析出の抑制が認められた。

シリコンウエハのコンタクトホール内では, CuCl₂-HF-NH₄F 系前処理溶液による処理により, コンタクトホール底部のシリコン上に銅の置換析出が生じ, これが触媒核となり後続する無電解銅めっきが成長する。このように, コンタクトホール底部から開口部への銅の充填が起こる場合には, ボイド等が形成しにくいものと考えられる。銅析出物は, fcc 構造の最密充填面である(111)面の優先配向を示し, 室温保存時および沸騰水処理に伴う, 結晶子の大きさと配向指数の変化は全く認められなかった。

本浴は中性であり, めっき反応に伴う水素ガスの発生はなく, アルカリ金属イオンを含まないことから, ULSI 配線の形成に適応可能であるものと考えられる。また, 本浴は, ULSI 銅配線の形成の他に, 従来の無電解銅めっき浴が高 pH であるため, その適用に問題のあったガラスセラミック上への銅めっきおよびITO膜上への銅めっき等の用途が考えられる。

(Received November 30, 1998 ; Accepted January 29, 1999)

文 献

- 1) IBM.Comm. ; Vol. 5, Spring (1998)
- 2) V. Dubin, Y. Shacham-Diamand ; *J. Electrochem. Soc.*, 144, 898 (1997)
- 3) 縄舟秀美 ; 表面技術, 49, 1180 (1998)
- 4) A. Vaskelis, H. J. Norkus, G. Rozovskis, H. J. Vinkevicius ; *Tran. Inst. Metal Finishing*, 75, 1 (1997)
- 5) K. Wilson, J. Rogess ; *Tech. Proc. Amer. Electroplattess. Soc.*, 51, 92 (1964)
- 6) 水本省三, 縄舟秀美, 廣尾敬雄, 芳賀正記 ; 表面技術, 44, 687 (1993)
- 7) 縄舟秀美, 福田順成, 水本省三, 芳賀正記 ; 表面技術, 46, 834 (1995)