

無電解めっき CoMn による TSV 対応拡散バリア膜形成技術

Electroless plated CoMn for application to TSV diffusion barrier

久場 駿佑, 清水 智弘, 伊藤 健, 新宮原 正三

Shunsuke HISABA, Tomohiro SHIMIZU, Takeshi ITO, Shoso SHINGUBARA

関西大学システム理工学部

Kansai University

The demand for a low-cost metal filling technology to TSVs of 3D integration is increasing. In this situation, we studied a new diffusion barrier metal of Co-Mn alloy formed by electroless plating. We used hydrazine-hydrate as a reducing agent to obtain a low electrical resistivity of Co-alloy, compared to other barrier metals such as CoB, and CoWB. We succeeded in the deposition of CoMn alloy, and an excellent barrier property against Cu diffusion was confirmed after 350 °C annealing. Furthermore, electrical resistivity of the CoMn was reduced to 25 $\mu\Omega\text{cm}$ by annealing at 400 °C in vacuum. We found a segregation of Mn at the interface between Cu and CoMn, which suggests a formation of thin CoMnOx layer. It is suggested that this layer has an important role to prevent Cu from diffusion to Si. This method is very effective to obtain a highly reliable TSV structure with a low cost.

1. はじめに

IC の 3 次元集積化は、IC チップの性能を飛躍的に向上させることができる重要な技術である。従来の TSV の製造には、Cu 電解めっきの前にスパッタによるバリアメタルと Cu シード層堆積が使用されてきたが、TSV 径の微細化に伴い、TSV 底部のスパッタ膜の被覆性が悪いことが深刻な問題となっている。この問題を克服するために、我々は高アスペクト比 TSV でのコンフォーマルな膜堆積が可能な無電解めっき CoWB バリアメタルを開発してきた。しかし 350°C アニールによる Cu 拡散バリア特性が不十分であり、また SiO₂ 基板に対する密着性の悪さが大きな課題だった [1, 2]。そこで、無電解めっきによる CoMn 合金形成の研究を数年前に開始した。東北大学の小池らは、スパッタ CuMn 膜での熱処理による MnOx 自己形成バリアが Cu の拡散防止に非常に効果的であると報告した [3]。また、臼井は、MnSiO の自己形成バリアも優れたバリア性を持つことを報告した [4]。これらにヒントを得て、無電解めっき形成 CoMn 膜にて、アニール後に CoMnO の自己形成バリアを形成する可能性があると考え、検討を行った。

2. CoMn の無電解めっき

ヒドラジン水和物を還元剤として用いた無電解 Co めっきは、S. L. Cheng らによって報告された[5]。還元剤

としては、ヒドラジン水和物が DMAB や次亜リン酸よりも優れている。還元剤由来の不純物があるかに少なくなり、低い電気抵抗率の金属膜が得られるからである。そこで我々は、ヒドラジン水和物 (N₂H₂-H₂O) を還元剤に用い、CoMn 合金の無電解めっきを行うこととした。ヒドラジン水和物の典型的な濃度は 0.25 M、CoCl₂ の濃度は 0.07 M であり、MnCl₂ の濃度を様々と変えて CoMn 膜の堆積を検討した。錯化剤としては、酒石酸と塩化アンモニウムを混合を使用した。典型的な pH 条件は 12.8、浴温度は 60°C であった。図 1 に、CoMn めっき速度の MnCl₂ 濃度依存性を示す。CoMn 膜の析出速度は MnCl₂ 濃度の増加とともに単調に減少す

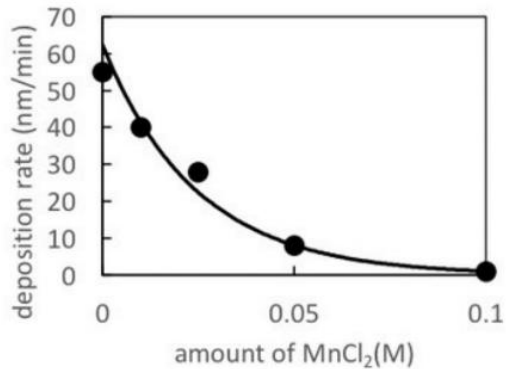


Fig.1 CoMn deposition rate as a function of the amount of added MnCl₂.

る。ヒドラジンの酸化によって電子が供給されるため、Co イオンと Mn イオンの両方の還元がほぼ同時に起こる可能性が高い。本実験結果より、Co の析出速度は Mn イオン増加によって著しく低下することが示された。XPS分析により、0.05M MnCl を添加した場合、CoMn 膜中の Mn 含有量はわずかに数%であることが示された。CoB、CoWB、および CoMn の電気抵抗率の温度依存性を図 2 に示す。この場合、0.025M MnCl₂ の添加で堆積された CoMn が使用されている。抵抗率は温度の上昇とともに明らかな減少傾向を示し、これはアニールによる結晶粒成長によるものである。アニールは真空中 (1x10⁻⁴ Pa) で実行された。これらのバリアの中では CoMn の抵抗率が最も低いことが明らかとなった。これは他の Co 合金と比較して CoMn の不純物レベルがなるかに低いためである。

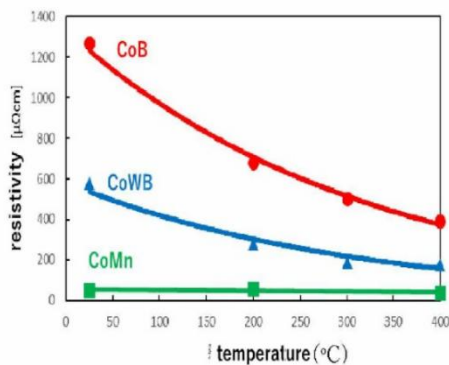


Fig.2 Temperature dependence of electrical resistivity for electroless plated CoB, CoWB, and CoMn films. Thicknesses were 80 nm.

CoB と CoWB は、DMAB を還元剤として使用したために、膜中には 10 原子 % を超える B 原子が含まれていた。抵抗率が大きい主な理由は、B 不純物による電子散乱であると思われる。一方、CoMn には B は含まれず、数%程度の Mn が主な不純物であった。CoMn 膜の抵抗率は CoB、CoWB と比較して室温で非常に低かった。めっき直後の CoMn 膜の抵抗率は 60 μΩ cm であったが、真空中 400 ° C でアニール処理すると 25 μΩ cm まで低下した。

3. 各種 CoMn および CoWB バリアの拡散バリア特性の比較

熱処理後の Cu 拡散挙動を調べるため、図 3 に示すような積層膜構造にて、真空中 (1 x 10⁴ Pa) で 350°C、30 分間アニールした後、SIMS 深さプロファイル分析を実施した。Si 基板上に厚み数 nm の Si 酸化

TiN - 10nm
Cu - 100nm
Co alloy - 100nm
SiO ₂ / Si

Fig.3 Schematic drawing of cross-sectional sample structure. TOF-SIMS analysis is carried out by repetition of ion etching and TOF analysis of etched atoms.

膜を形成したうえで、無電解めっきによる Co 合金バリア膜を堆積し、その上に順次 Cu 膜と TiN 膜をスパッタ堆積した。TiN トップ層は、アニール中の表面荒れを抑制するために用いられた。これは、Cu の表面拡散と粒成長が促進され、表面が荒れて SIMS 深さプロファイルの精度が低下する可能性があるためである。

TOF-SIMS による深さ方向分析は、Ar イオンエッチングとエッチングされた原子の TOF 分析を多数回繰り返すことで行われる。図 4 は、無電解 CoWB (図 4-a)、0.01M-MnCl を添加して堆積した CoMn (図 4-b)、および 0.025M-MnCl を添加して堆積した CoMn (図 4-c) のを用いた積層構造の SIMS 深さ分析結果を示している。横軸のデータポイント番号は測定点の深さに対応している。無電解めっき CoWB バリア層の場合 (図 4-a)、CoWB 層への Cu の拡散が観察されたが、Co、W、B の Cu 層への拡散はほとんど見られなかった。しかし Cu の拡散は Si 基板まで拡がっており、CoWB と Si の界面に Cu の別のピークが形成され、Cu シリサイドの形成が示唆された。CoMn(Mn 0.01M) の場合、Cu / CoMn の界面に Cu、Co、Si、Mn のピークが形成された。これらのピークの発現は、界面付近でのこれらの金属の混合効果によって引き起こされたと考えられる。合金領域では、O イオン衝撃による金属エッチング速度が向上するからである。Cu は CuMn 層に拡散し、さらに Si 基板に僅か拡散した。一方、Si と SiO も Cu /CoMn の界面に拡散した。CoMn (Mn 0.025M) の場合、Cu は CoMn 層にわずかに拡散したものの、Si 基板には拡散しなかったことに注目すべきである。その一方で、少量の Co と Mn は Cu 層に拡散した。Mn 分布は、Cu/CoMn 界面と CoMn/Si 界面の両方で 2 つのピークを示していることが注目される。さらに、少量の Si が CoMn 層に拡散し、Cu と CoMn 界面に小さなピークを形成した。

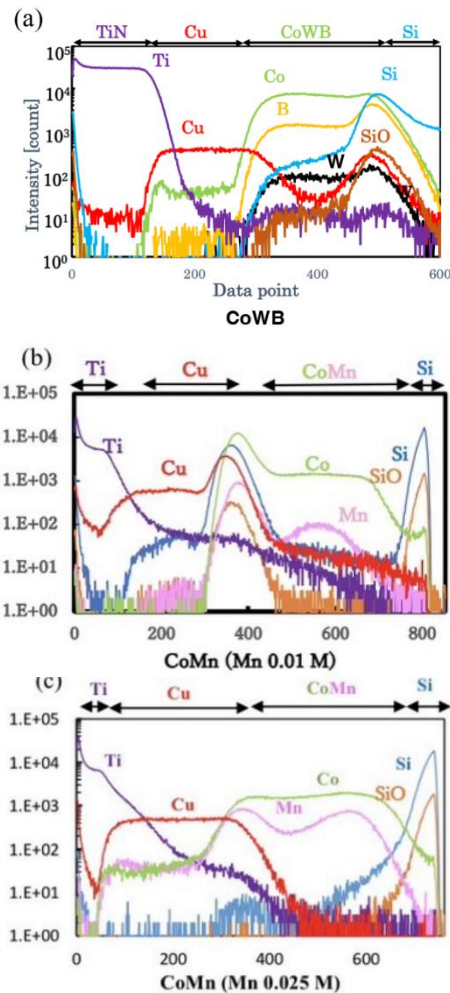


Fig.4 TOF-SIMS analysis of the sample.
 (a) electroless CoWB, (b) electroless CoMn with Mn 0.01M, (c) electroless CoMn with Mn 0.025M.

CoMn の拡散バリア性のメカニズムを理解するために、図 5 に示すように、XPS 分析を使用して、真空中 350°C でアニールした後の CoMn 膜の元素組成を測定した。横軸は、CoMn 膜の表面からの深さに対応する。めっき浴に MnCl₂ 0.01M を添加した CoMn の場合、最表面は O と Co で構成され、O の原子数比は表面に向かって増加している(図 5-a)。非常に小さな Mn ピークが表面付近にのみ観察され、これは CoMn 膜中の Mn 含有量が無視できるほど小さいことを示唆している。めっき浴への MnCl₂ 添加量が増加すると(図 5-b)、CoMn 表面付近の酸化度は減少した。最表面領域(エッチングサイクル 0-2)では、Mn 原子濃度は約 2.2%、Co および O 濃度はそれぞれ 60%および

38%であった。CoMn/Si の下部界面の Mn 濃度は、表面よりも高くなっている。この分析から、Cu 拡散バリア特性は CoO_x 層中の Mn 原子の存在に強く関連していると言える。

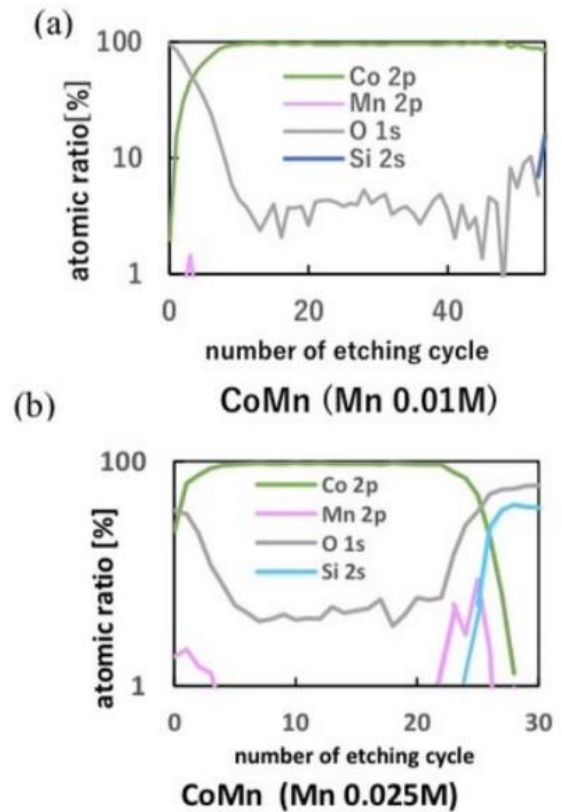


Fig.5 Depth profile of atomic ratios of Co, Mn, O and Si in the electroless plated CoMn on Si film after 350°C annealing, measured by XPS. (a) CoMn with 0.01M MnCl₂ addition. (b) CoMn with 0.025M MnCl₂ addition.

4. TSV における CoMn の堆積形状

無電解 CoMn 膜を堆積した TSV の断面 SEM 像を図 6 に示す。TSV の直径と深さは 4.0×24 μm で、CoMn の膜厚は TSV の上部、中部、下部でそれぞれ 200、170、150nm である。ほぼコンフォーマルな CoMn 堆積プロファイルが得られた。コンフォーマルな堆積プロファイルを実現するために、CoMn めっき浴に少量の抑制剤を添加している。

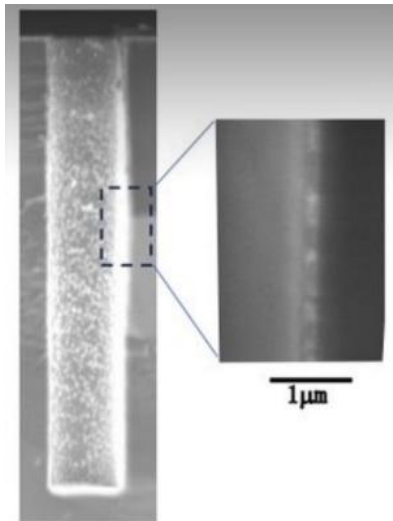


Fig.6 Cross-sectional SEM image of the TSV deposited with electroless CoMn. Diameter and depth of TSV are $4.0 \mu\text{m}$ and $24 \mu\text{m}$, respectively. Thickness of CoMn is 200, 170, and 150 nm at the top, middle, and bottom of TSVs.

5. まとめ

Coめっき浴に MnCl_2 を添加し、ヒドラジン水和物を還元剤として用いることで、低電気抵抗率の Co-Mn 合金の無電解めっきに成功した。350°C でアニール処理した後の Cu/無電解 Co 合金/Si 構造の相互拡散特性を SIMS 分析により評価した。めっき浴に 0.025 M MnCl_2 を添加して形成した無電解 CoMn は、優れた Cu 拡散バリア性を示すことがわかった。一方で、0.01M MnCl_2 添加の場合は、拡散バリア性は不十分だった。XPS 分析の結果、アニール処理後の CoMn 膜の表面および界面に Mn 偏析が生じ、界面に CoMnO 複合体が形成されていることが明らかになった。CoMnO 中の Mn 原子含有量が 2%程度であれば、Cu 拡散に対する良好な拡散バリア性が得られると考えられる。無電解 CoMn めっきは、信頼性の高い TSV 製造プロセスを低コストで実現するために非常に有効である。

参考文献

- 1) Y.Tao, A.Hu, T.Hang, and M.Li, Applied Surface Science **282**, p. 632, 2013.
- 2) H.Miyake, F.Inoue, T.Yokoyama, T.Shimizu, S.Tanaka, T.Tsui, and S.Shingubara, Jpn.J.Appl.Phys. **50**, 05ED01, 2011.
- 3) T.Iseri, S.Shindo, Y.Miyachi, A.Hirate, T.Shimizu, T.Ito, S.Tanaka, and S.Shingubara, Jpn.J.Appl.Phys. **57**, 07MB02, 2018.
- 4) K.Ohta, A.Hirate, Y.Miyachi, T.Shimizu, and S.Shingubara, IEEE2015 International 3D System Integration Conference (3DIC2015), p.152, TS8.4, 2015.
- 5) S.L.Cheng, T.L.Hsu, T.Lee, S.W.Lee, J.C.Hu and L.T.Chen, Applied Surface Science **264** (2013) 732.

連絡先

連絡先氏名	新宮原 正三
所属機関	関西大学システム理工学部
所在地	〒564-8680 大阪府吹田市山手町3丁目3-35
電話番号	06-6368-0881
FAX 番号	06-6368-0881
E-mail	shingu@kansai-u.ac.jp