

ヒドラジンを還元剤とするタングステン含有コバルトの無電解めっき

邑瀬 邦明*, 桜田 毅彦**, 粟倉 泰弘*

*京都大学大学院 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

**住友金属鉱山(株) 技術本部市川研究所 (現所属: 同青梅研究所) (〒272-8588 千葉県市川市中国分 3-18-5)

Electroless Plating of Cobalt Containing Tungsten Using Hydrazine as a Reducing Agent

Kuniaki MURASE*, Takehiko SAKURADA** and Yasuhiro AWAKURA*

*Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

**Technology Division, Ichikawa Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (3-18-5, Nakakokubun, Ichikawa-shi, Chiba 272-8588)

The electroless plating of a cobalt layer containing tungsten onto a copper substrate was investigated, using hydrazine as a reducing agent. The plating reaction was initiated by placing a strip of aluminium foil in contact with the substrate in the plating bath. Under optimized conditions, a uniform cobalt layer containing 0.9% tungsten was deposited with a deposition rate of $1.6 \mu\text{m h}^{-1}$. As the concentration of tungstate in the plating bath was increased, the tungsten content of the resulting cobalt layer increased while the deposition rate decreased.

Key Words : Electroless Deposition, Cobalt, Tungsten, Hydrazine, Cap Metals

1. 緒 言

Cu 配線が主流となりつつある ULSI デバイスには、銅とシリコン系化合物の相互拡散を防ぐ TaN や Ta などの拡散バリア材料が用いられている。この拡散バリア層はスパッタ蒸着などの乾式法で成膜されているが、一方で、無電解めっきなどの湿式法で成膜可能なバリア材料を探索し、プロセスの低コスト化をめざす研究がなされている^{1)~3)}。Shacham-Diamand らは、ホスフィン酸を還元剤とした無電解めっき可能なバリア材料として、Co-W-P を初めて見いだした¹⁾。また、Osaka らは同様のバリア材料として Ni-W-P や Ni-Re-P 系の無電解めっき膜を検討し、特に後者の皮膜が温度 400°C でも熱的に安定であることを示した^{2),3)}。これらの材料はいまだ量産には至っていないが、IBM の Hu らのグループが近年、Co-W-P や Co-Sn-P 層、あるいは単体 Pd 層(これ自体にはバリア性はない)をキャップメタルとした Cu 配線での優れたエレクトロマイグレーション耐性を報告した^{4),5)} ことから、再び注目されている。Co-W-P などのバリア材料の実用化を阻む要因の一つに、材料がリンを含むことが挙げられている。リンは、シリコン半導体に対してドーパントとなり得る元素であるため、半導体部分に直接接触しないとはいえ、含リン材料をデバイスに使用することによる信頼性の低下が懸念されるためである。本研究では、これらの背景のもと、キャップメタルとしての応用を目的とし、リンが共析することのないヒドラジンを還元剤として使用し、タングステンを含むがリンを含有しないコバルト層を、無電解めっき法により銅素地上に成膜することを検討した。

2. 実験方法

無電解めっき試験に用いた浴(電解質水溶液)は、金属源として塩化コバルト六水和物およびタングステン酸ナトリウム二水和物、還元剤としてヒドラジン一水和物、錯化剤としてロッシェル塩((+)-酒石酸ナトリウムカリウム四水和物)を脱イオン水に適宜溶解させたものである。これらの試薬はいずれも市販の特級品である。浴の pH は水酸化ナトリウムを用いて調整した。浴はサーモスタットを用いて一定温度に加熱し、マグネティックスターでかく拌を行った。

めっき試験には、一辺 2 cm の正方形に切りだした圧延銅板(厚さ 0.5 mm)を試験片として用いた。試験片は、濃度 0.5 M ($M = \text{mol dm}^{-3}$) の水酸化ナトリウム水溶液(温度 60°C)によるアルカリ浸漬脱脂(5 分間)および 10% 硫酸(室温)による酸洗浄(1 分間)の後、めっきのための浴に浸漬した。このとき、浴中でアルミニウム箔を試験片に約 30 秒間接触させること(以後「接触めっき操作」と呼ぶ)で、めっき反応を開始させた⁶⁾。めっき時間はすべての試験で 30 分の一定とし、成膜後ただちに試料を水洗および乾燥させ、めっき前後の重量変化と金属コバルトの比重(8.9 g cm^{-3})から、析出膜厚を見積もった。また、より正確な膜厚をいくつかの試料について収束イオンビーム(FIB)を用いて観察した二次電子像(SIM 像)から計測した。FIB 加工の際には、カーボン保護膜を蒸着によって試料表面にあらかじめ形成した。得られためっき皮膜中のタングステン含量は主として蛍光 X 線分析(京都大学)により評価した。一方、最もタングステン含量の大きい試料については、過酸化水素水を含む希硫酸に

Table 1 Basic bath for electroless plating of cobalt using hydrazine.

Bath constituents	
Cobalt(II) chloride hexahydrate	0.05 M
Rochelle salt	0.2 M
Hydrazine monohydrate	1.0 M
pH	12.0 (adjusted with NaOH)
Bath temperature	90°C

皮膜を溶解の上、より精度の高い ICP 発光分光分析法を用い、イットリウムを用いた内標準法によりコバルトを、標準添加法によりタングステンをそれぞれ定量した。

3. 結果および考察

3. 1 無電解コバルトめっきの基本条件の探索

ヒドラジンをを用いた単体ニッケル皮膜の無電解めっきに関する研究は多い⁶⁾が、単体コバルトの析出を調べた研究⁷⁾はほとんどない。本研究ではまず、ヒドラジンによる単体コバルト皮膜の形成条件の最適化を行った。塩化コバルト濃度を 0.05 M、ヒドラジン濃度を 1.0 M に保った浴温 90°C の浴について、pH を 11~13、および ロッシェル 塩 濃 度 を 0.2~0.4 M の範囲で変化させ、建浴時およびめっき時の浴の安定性とめっき挙動を比較した結果、浴の調製後、昇温前、昇温中、およびめっき中のいずれにおいても液が分解せずきわめて安定で、連続的に金属コバルトが析出する条件は、ロッシェル 塩 濃 度 0.2 M で pH 12.0 の条件(表 1)のみであった。この条件で得られた析出物はち密かつ平滑で金属光沢を有しており、30 分間のめっきで得られた皮膜の重量から見積もった平均析出速度は $2.0 \mu\text{m h}^{-1}$ であった。また、接触めっき操作を行わない場合には、めっきは開始しなかった。これはヒドラジンの酸化反応に対する触媒活性が銅素地にはないためである。

pH を 12.0 に保ち、ロッシェル 塩 濃 度 を 0.4 M に上げた浴では、接触めっき操作により析出は開始したが、その後継続的にめっきが進まなかった。pH 12.0 より低い pH 11.0 では、昇温前(ロッシェル 塩 濃 度 0.2 M)もしくは昇温中(同 0.4 M)に水酸化物と思われる沈殿や懸濁が浴中に生じ、浴をめっき液として使うことはできなかった。一方、pH がより高い pH 13.0 では、浴を昇温しても沈殿などは認められなかったが、この浴をめっきに用いたところ、接触めっき操作により反応が開始されるとともにヒドラジンの酸化反応が窒素ガス(および水素ガス)の生成をともなって活発に進み、コバルトの析出反応が激しく起こった。その結果、ロッシェル 塩 濃 度 0.2 M では浴が分解し粒子状のコバルトが溶液バブル中にも生成した。また、濃度 0.4 M では試験片上に凹凸のあるざらついた不均一なコバルト皮膜が析出した。ヒドラジンの酸化反応は



で表され、pH の上昇とともに還元力は増大(酸化還元電位は低下)する。本研究で試した範囲で還元力が大きい pH 13 では、錯化剤であるロッシェル 塩 濃 度 が 低 く (0.2 M) コバルトイオン種がより安定でない場合に、浴分解に至ったと解釈できる。

以上より、表 1 に示す条件を単体コバルト皮膜を得る最適条件と結論し、これを基本浴として次節で述べるタングステン共析の実験を行った。なお、本研究では比較実験としてロッシェル 塩 のかわりに同濃度のクエン酸を錯化剤として使用するめっき反応も調べた。この場合には pH 11.0 においても建浴時に沈殿や懸濁は生じなかったが、pH 11~12 の範囲のいずれの条件で接触めっき操作を行っても、コバルトの析出は起こらなかった。

3. 2 タングステンを含有する無電解コバルトめっきの条件探索

無電解コバルト皮膜にタングステンを共析させるための浴は、前節で最適化された浴(表 1)にタングステン金属源としてタングステン酸ナトリウムを添加することで調製した。まず、表 1 の浴へのタングステン酸塩の溶解度を調べたところ、室温では約 1.5 M、浴温 50°C では約 2.25 M まで溶解するとわかった。そこで本研究では、添加するタングステン酸ナトリウム濃度を 0.1~1.5 M の範囲で変化させ、それぞれの浴からの温度 90°C でのめっき挙動を調べた。蛍光 X 線 で 定 量 した析出物中のタングステン共析量、およびめっき時間 30 分での析出量を図 1 に示す。タングステン酸塩濃度の増大とともに共析するタングステン量が増加し、タングステン酸塩濃度 1.5 M で共析量が 0.5% と最大であることがわかった。同じ試料の ICP 発光分光分析によるより精度の高い定量結果は 0.9% であることを考慮すると、本研究で調べた範囲での最大タングステン含量は 1% 弱と結論できる。タングステン含量のより大きな皮膜を得るには、今後別の側面からのさらなる研究が必要である。

一方、タングステン酸塩濃度の増加とともに皮膜の析出量(析出速度)は減少傾向にあった(図 1)。これを確認するため、タングステン酸塩を含まないめっき浴から得られたコバルト単体薄膜と、濃度 1.5 M のタングステン酸塩を含むめっき浴から得られた薄膜のそれぞれについて断面 SIM 像の観察を行った(図 2)。重量変化から算出されたこれらの試料の膜厚は前者で $1.1 \mu\text{m}$ 、後者で $0.8 \mu\text{m}$ であるが、SIM 像から実測される膜厚もほぼそれらと一致し、タングステンの共析により成膜速度が低下していることが裏付けられた。タング

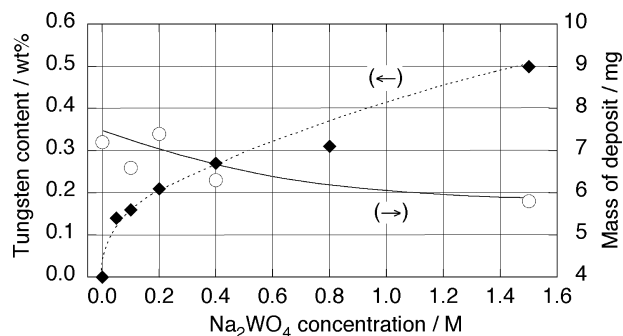


Fig. 1 Dependence of the concentration of Na_2WO_4 in plating bath (0.05 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0.2 M Rochelle salt, 1.0 M hydrazine, pH 12.0 (by NaOH), 90°C) on the content of tungsten (left axis; determined by X-ray fluorometry) and on the mass (right axis) of the resulting cobalt layer. The area of substrate was 8.0 cm^2 . Plating time was kept at 30 minutes for all runs.

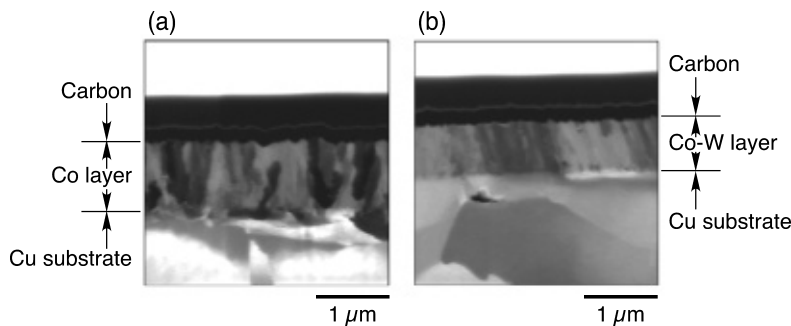


Fig. 2 Cross-sectional SIM (scanning ion microscope) image of (a) pure cobalt layer and (b) cobalt layer containing 0.5% tungsten (determined by X-ray fluorometry) deposited from plating bath (0.05 M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.2 M Rochelle salt, 1.0 M hydrazine, pH 12.0 (by NaOH), 90°C) without and with 1.5 M Na_2WO_4 , respectively. Plating time was 30 minutes.

Table 2 Dependence of bath temperature and hydrazine concentration on the deposition rate of cobalt containing tungsten.*1

Bath condition	Averaged deposition rate ($\mu\text{m h}^{-1}$)	
Temperature(°C) *2	90	2.3
	80	1.2
	70	0.7
Hydrazine concentration (M) *2	1.00	2.6
	0.50	1.2
	0.25	not deposited

*1Concentration of sodium tungstate dihydrate was 0.025 M for each run.

*2Other conditions were the same as summarized in **Table 1**.

ステンの共析量が1%未満であることから考えて、コバルトイオン種の還元が2電子反応であるのに対し、タングステン酸から金属タングステンへの還元には3倍の6電子要することが、成長速度が小さい原因とは思われない。タングステンやモリブデンを含む合金の電析で指摘されているように、これらの低級化合物が析出中間体として表面に吸着するため^{9)~10)}、ヒドラジンの酸化反応に対して触媒活性な表面の有効面積が減少することがめっき速度低下の原因ではないかと考えられる。なお両試料とも、析出皮膜は柱状晶からなり、いずれも銅素地上にち密に析出しており、銅配線上へのキャップメタルとして使用可能なモルフォロジーであることがSIM像からわかった。

表2にタングステン酸塩濃度が0.025 Mといくぶん低い条件での比較ではあるが、めっき液の温度とヒドラジン濃度をそれぞれ表1の基準条件に比べて低くしたときの皮膜の平均析出速度をまとめる。浴の温度もしくはヒドラジン濃度の低下によって析出速度は著しく低下することが明らかとなり、反応が熱活性化過程を経るヒドラジンの酸化分解に律速されていることが示唆された。

4. 結 言

本研究では、キャップメタル(あるいは将来的には拡散バリア材料)への応用を考え、リンを含まないタングステン含有コバルト皮膜を、銅素地上に無電解めっきにより選択的に形成する手法を検討した。還元剤にはリンの共析がないヒド

ラジンを使用した。ヒドラジンの酸化に対して、銅素地は触媒活性がないため、アルミニウム箔を用いた接触めっき法を使用して無電解めっき反応を開始したところ、その後は自己触媒的にコバルトの析出が認められた。タングステンの含有量は、めっき液中のタングステン酸塩濃度の増大とともに増加したが皮膜の析出速度は逆に低下した。本研究で得られた薄膜のタングステン含量は最大で0.9%(ICP発光分光分析法による定量値)と少量であり、バリア材料としての可能性は未知であるが、今後の研究が期待される。

謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「実用金属材料分野ナノメタル技術開発プロジェクト」の助成により行われたものである。

(Received May 20, 2004 ; Accepted June 27, 2004)

文 献

1) Y. Shacham-Diamand and S. Lopatin ; *Electrochim. Acta*, **44**, 3639 (1999)
2) T. Osaka, N. Takano, T. Kurokawa, T. Kaneko and K. Ueno ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C 573 (2002)
3) T. Osaka, N. Takano and T. Yokoshima ; *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 1 (2003)
4) C.-K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, C. Sambucetti, A. Domenicucci, X. Chen and A. K. Stamper ; *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1782 (2002)
5) C.-K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, C. Sambucetti, A. Stamper, A. Domenicucci and X. Chen ; *Microelectron. Eng.*, **70**, 406 (2003)
6) 八重真治, 伊藤 潔, 山岸憲史, 松田 均 ; 表面技術, **51**, 99 (2000) とその参考文献.
7) 鷹野 修, 繁田貞一, 石橋 知 ; 金属表面技術, **18**, 299 (1967)
8) H. Fukushima, T. Akiyama, S. Akagi and K. Higashi ; *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20**, 358 (1979)
9) E. J. Podlaha and D. Landolt ; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 893 (1996)
10) E. Chassaing, K. Vu Quang, and R. Wiart ; *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 839 (1989)